

INSTITUT ZA RUDARSTVO I METALURGIJU BOR



Cu

UDC 669.3
ISSN 0351-0212

Broj 1 Volumen 42 2017

BAKAR COPPER



BAKAR je časopis baziran na bogatoj tradiciji stručnog i naučnog rada ne samo iz oblasti dobijanja i prerade bakra, već i iz oblasti obojene i crne metalurgije, tehnologije, nanotehnologije, hemije, pripreme mineralnih sirovina, zaštite životne sredine, energetske efikasnosti, i primenjene informatike i povezanih srodnih oblasti.

Izlazi dva puta godišnje još od 1968. godine.

Glavni i odgovorni urednik

Dr Milenko Ljubojev, *naučni savetnik, redovni član IAS*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
E-mail: milenko.ljubojev@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-110

Zamenik glavnog i odgovornog urednika

Dr Biserka Trumić, *naučni savetnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
E-mail: biserka.trumic@irmbor.co.rs
Tel. 030/454-272

Urednik

Vesna Marjanović, *dipl.inž.*

Prevodilac

Nevenka Vukašinović, *prof.*

Tehnički urednik

Suzana Cvetković, *teh.*

Priprema za štampu

Vesna Simić, *teh.*

Štampa

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Tiraž: 30 primeraka

Internet adresa

www.irmbor.co.rs

Izdavanje časopisa finansijski podržavaju

Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

ISSN 0351-0212

Indeksiranje časopisa u SCIndeksu i u ISI.

Nacionalni časopis kategorije M52

Izdavač

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
19210 Bor, Zeleni bulevar 35
E-mail: institut@irmbor.co.rs
Tel. 030/436-826

Sva prava zadržana.

Uredivački odbor

Dr Mile Bugarin, *naučni savetnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Milan Antonijević, *red. prof.*
Tehnički fakultet Bor
Prof. dr Tatjana Volkov Husović, *vanr. prof.*
Tehnološko-metalički fakultet Beograd
Doc. dr Milica Gvozdenović, *docent*
Tehnološko-metalički fakultet Beograd
Doc. dr Mile Dimitrijević, *docent*
Tehnički fakultet Bor
Dr Silvana Dimitrijević, *naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Dr Ana Kostov, *naučni savetnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Dr Lidija Mančić, *viši naučni saradnik*
Institut tehničkih nauka SANU
Prof. dr Desimir Marković, *red. prof.*
Tehnički fakultet Bor
Dr Aleksandra Milosavljević, *naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Duško Minić, *red. prof.*
Fakultet tehničkih nauka Kosovska Mitrovica
Dr Milanče Mitovski
RTB - Bor Grupa
Dr Miroslav Sokić, *viši naučni saradnik*
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina Beograd
Dr Jasmina Stevanović, *naučni savetnik*
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Beograd
Dr Srećko Stopić
RWTH Aachen, IME Aachen, Nemačka
Dr Nadežda Talijan, *naučni savetnik*
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju Beograd
Dr Viša Tasić, *viši naučni saradnik*
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor
Prof. dr Vasyl Tomashyk, *red. prof.*
Ukrajinska nacionalna akademija nauka, Institut za poluprovodničku fiziku Kijev
Dr Dejan Trifunović, *naučni saradnik*
Tehnološko-metalički fakultet Beograd

COPPER is a journal based on the rich tradition of expert and scientific work not only in the field of copper production and treatment, but also in the field of non-ferrous and ferrous metallurgy, technology, nanotechnology, chemistry, mineral processing, ecology, energy efficiency, applied informatics, as well as related fields of science. Since 1968, published twice a year.

Editor-in-Chief

Ph.D. Milenko Ljubojev, *Principal Research Fellow, full member of ECS*
Mining and Metallurgy Institute Bor
E-mail: milenko.ljubojev@irmbor.co.rs
Phone: +38130/454-110

Co-Editor

Ph.D. Biserka Trumic, *Principal Research Fellow*
Mining and Metallurgy Institute Bor
E-mail: biserka.trumic@irmbor.co.rs
Phone: +38130/454-272

Editor

Vesna Marjanović, *B.Eng.*

English Translation

Nevenka Vukašinović

Technical Editor

Suzana Cvetković

Preprinting

Vesna Simić

Printed in

Mining and Metallurgy Institute Bor

Circulation: 30 copies

Web site

www.irmbor.co.rs

COPPER is financially supported by

The Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic Serbia
Mining and Metallurgy Institute Bor

ISSN 0351-0212

Journal indexing in SCIndex and ISI.

National Scientific Journal categorization M52

Published by

Mining and Metallurgy Institute Bor
19210 Bor, Zeleni bulevar 35
E-mail: institut@irmbor.co.rs
Phone: +38130/436-826

All rights reserved.

Editorial Board

Ph.D. Mile Bugarin, *Principal Research Fellow*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Milan Antonijević,
Technical Faculty Bor
Prof.Ph.D. Tatjana Volkov Husović
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade
Ph.D. Milica Gvozdenović
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade
Ph.D. Mile Dimitrijević
Technical Faculty Bor
Ph.D. Silvana Dimitrijević, *Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Ph.D. Ana Kostov, *Principal Research Fellow*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Ph.D. Lidija Mančić, *Senior Research Associate*
Institute of Technical Science of SASA
Prof.Ph.D. Desimir Marković
Technical Faculty Bor
Ph.D. Aleksandra Milosavljević, *Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Duško Minić
Faculty of Technical Sciences Kosovska Mitrovica
Ph.D. Milanče Mitovski
RTB – Bor Group
Ph.D. Miroslav Sokić, *Senior Research Associate*
Institute for Technology of Nuclear and Other Raw Materials Beograd
Ph.D. Jasmina Stevanović, *Principal Research Fellow*
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade
Prof. Srećko Stopić
RWTH Aachen, IME Aachen, Germany
Ph.D. Nadežda Talijan, *Principal Research Fellow*
Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade
Ph.D. Višnja Tasić, *Senior Research Associate*
Mining and Metallurgy Institute Bor
Prof.Ph.D. Vasyl Tomashyk,
Institute for Semiconductor Physics of National of Sciences of Ukraine Kyiv
Ph.D. Dejan Trifunović, *Research Associate*
Faculty of Technology and Metallurgy Belgrade

BAKAR 42 (2017) 1 COPPER

UDK: 546.267:628.515/.516(045)=163.41

PREGLEDNI RAD

Oblast: Hemija

PRIRODNI I ANTROPOGENI IZVORI CIJANIDA, NJIHOVE OSOBINE I REAKTIVNOST U ZEMLJIŠTU I VODI

NATURAL AND ANTROPOGENIC SOURCES OF CYANIDE, THEIR PROPERTIES AND REACTIVITY IN WATER AND SOIL

Danijela Simonović, Suzana Dragulović, Branka Pešovski

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor

Izvod

Većina cijanidnih jedinjenja koja se javlja u prirodi je antropogenog porekla, potiče iz industrijske proizvodnje: proizvodnja hemikalija, galvanizacija, rafinacija nafte i rudnici zlata. Takođe, cijanidi mogu da potiču i iz prirodnih izvora. Odredene biljke, bakterije, glijive i alge mogu da proizvode cijanide i da ih koriste u odbrambene svrhe. Postoji veliki broj različitih oblika cijanida. Specifični oblik cijanida određuje njegovu sudbinu u životnoj sredini, pokretljivost kao i njegovu toksičnost i mogućnost tretiranja fizičkim, hemijskim i biološkim tehnologijama. Ovaj rad daje pregled najčešćih formi cijanida koje su prisutne u otpadnim vodama i kontaminiranom zemljишtu, njihove osobine i reaktivnost.

Ključne reči: cijanidna jedinjenja, osobine, reaktivnost, toksičnost

Abstract

Most cyanide compounds that occur in nature are of anthropogenic origin, derived from the industrial processing: chemical production, electroplating, oil refinement and gold mining. Also, cyanides can originate from natural sources. Certain plants, bacteria, fungi, and algae can produce cyanides and use them for defensive purposes. There are many different chemical forms of cyanide. The specific form of cyanide determines its environmental fate and mobility of cyanide, as well as its toxicity and possibility of treatment by physical, chemical, and biological technologies. This paper provides an overview the common forms of cyanide present in the wastewater and contaminated soil, their properties and reactivity.

Keywords: cyanide compounds, properties, reactivity, toxicity

UVOD

Cijanidi pripadaju grupi najtoksičnijih hemikalija, ali su i pored toga neophodna i gotovo nezamenljiva sirovina u industriji. Godišnje se proizvede preko milion tona cijanida od čega se 80% koristi u hemijskoj industriji za proizvodnju organskih hemikalija (nitrili, sintetička svila, guma i najlon), farmaceutskih proizvoda, kozmetike, insekticida i pesticida, boja i filmova, naftnoj industriji itd. [1]. Zbog osobine da selektivno rastvaraju zlato i srebro iz svojih ruda, cija-

nidi se još od 1887. godine koriste u rудarstvu za regeneraciju ovih metala postupkom cijanidnog luženja. Za ovu namenu obično se koristi razblaženi rastvor natrijum-cijanida koji pod blagim oksidacionim uslovima rastvara zlato iz rude i sa njim gradi rastvorne komplekse [1,2]. U praksi flotiranja olovo-cinkovih piritičnih ruda, pirit se deprimira cijanidima (NaCN , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) [3]. Važnu primenu cijanidi imaju i u metalurgiji: površinskoj obradi čelika (cijaniziranje tj. obogaćivanje površinskih slojeva ugljenikom i azotom), galvanizaciji itd [2].

Lako je zaključiti da svi ovi proizvodni procesi generišu velike količine čvrstog i tečnog otpada koji se mora tretirati u cilju smanjenja koncentracije opasnih komponenata do vrednosti propisanih zakonom. U vodi i zemljištu cijanidi mogu biti u obliku slobodnih cijanida (HCN , CN^-), ali mnogo verovatnije u obliku cijanidnih kompleksa ($[\text{M}(\text{CN}^-)_n]^x$), s obzirom na jedinstvenu osobinu cijanida da lako grade komplekse sa velikim brojem metala. Iako se mnogi od ovih kompleksa mogu smatrati relativno stabilnim i zbog toga manje toksičnim, ipak predstavljaju ekološku pretnju zbog mogućnosti da oslobođe toksične CN^- jone pri nekontrolisanim uslovima (UV zračeje, smanjenje pH itd) [4].

Cijanidi se u prirodi kontinuirano proizvode, transportuju i transformišu putem biorazgradnje, adsorpcije i isparavanja. Zahvaljujući ovim procesima ne može doći do akumulacije cijanida u prirodnim uslovima čak i u slučaju ekoloških incidenta većih razmera. Pod dejstvom solarnog ultraljubičastog zračenja, kiseonika iz vazduha i nekih vrsta mikroorganizama, cijanidi se razlažu do ugljenikovih i azotovih jedinjenja [5]. S obzirom da brzina ovih procesa zavisi od niza faktora na koje se ne može uticati, i nije dovoljna da se koncentracija cijanida svede na bezbedan propisani nivo, razvijen je niz tehnologija za uklanjanje cijanida iz kontaminiranih voda i zemljišta.

U radu su obrađene one vrste cijanidi koje se najčešće javljaju kao zagađivači, njihove fizičke i hemijske osobine što uslovljava i razliku u njihovoj taksičnosti prema biljkama i životinjama, transportu i "sudbini" u konkretnim uslovima koji vladaju u vodi i zemljištu, kao i mogućnost tretiranja ovih jedinjenja fizičkim, hemijskim ili biološkim postupcima.

1. CIJANIDI U SVAKODNEVNOM ŽIVOTU, IZVORI ZAGAĐENJA I TOKSIČNOST CIJANIDA

Ljudi su u kontaktu sa cijanidima u svakodnevnom životu preko hrane, pića (alkoholnih kao i voćnih sokova), duvanskog dima, izduvnih gasova vozila, korišćenjem nekih insekticida i pesticida, kozmetičkih preparata kao i nekih lekova koji se koriste u lečenju visokog krvnog pritiska i raka.

Cijanidi su u prirodi pronađeni u više od 2000 izvora. Mnogi mikroorganizmi, insekti i biljke mogu da proizvode cijanide. Izvestan broj bakterija može da koristi (metaboliše) cijanide kao izvor ugljenika i azota za svoj rast. U

biljkama su cijanidi vezani za molekule šećera u obliku cijanogenih glikozida od kojih je najpoznatiji amigdalin. Ova jedinjenja tokom varenja u crevima oslobođaju HCN koji nakon apsorbacije može da izazove trovanje kod ljudi i životinja koji su konzumirali veće količine ovih biljaka u svojoj ishrani. Badem, koštice kajsije i breskve, semenke jabuke, jagode, divlje trešnje, karfiol i dr. voće i povrće, koren tropske biljke manioke koji se koristi kao glavni izvor ugljenih hidrata stanovništva u tropskim krajevima, kao i sirak, sudanska trava i dr. krmno bilje sadrže značajne količine cijanogenih glikozida [2].

Cijanidni kompleksi gvožđa, s obzirom da su jako stabilni, koriste se kao aditivi za kuhinjsku i so za posipanje puteva radi sprečavanja slepljivanje soli [4].

Cijanovodonik se izdvaja prilikom nepotpunog sagorevanja pa se zato javlja u izduvnim gasovima motora sa unutrašnjim sagorevanjem, duvanskom dimu, pri proizvodnji koksa i u visokim pećima. Često se oslobađa tokom požara usled gorenja nekih sintetičkih polimera kao što poliuretan, poliakrilonitril itd. Udruženo toksično dejstvo cijanovodonika i ugljen-monoksida čest su uzrok smrti žrtava požara [6].

Toksičnost cijanida potiče od CN^- jona koji se nakon unošenja u organizam (udisanjem, gutanjem ili preko kože) vezuju za enzim citohrom oksidazu i na taj način blokira korišćenje kiseonika u tkivima tzv. čelijsko disanje. Najosetljiviji organi su mozak i srce i upravo zbog toga dolazi do jako brzog razvoja simptoma: gubitka svesti, kome i prestanka rada srca. Udisanje cijanovodonika koncentracije 0,3 mg/l (270 ppm) smatra se trenutno letalnom, što odgovara apsorbovanoj dozi od 0,7 mg/kg telesne mase. Koncentracija cijanovodonika u vazduhu veća od 90 ppm smatra se opasnom po život. Oralno unošenje 30 mg HCN ili 2,86 mg/kg NaCN dovelo bi do fatalnog ishoda. Prosečna letalna doza za izlaganje nezaštićenih delova kože rastvoru HCN je 100 mg/kg. Ukoliko je žrtva trovanja cijanidima bila izložena subletalnoj dozi može se u potpunosti oporaviti s obzirom da se cijanidi ne akumuliraju u telu i zbog toga ne izazivaju hronične bolesti [7].

Od 1782. godine, kada je švedski hemičar Scheele prvi put sintetički dobio cijanid, cijanidi su bezbroj puta zloupotrebljavani: kao bojni otrov (koristio ga je Napoleon III, obe strane u I i II sv.ratu), za sprovođenje genocida nad Jevrejima u koncentracionim logorima od strane nacista, masovno samoubistvo 900 članova jedne sekte (Jonestown 1978. god.), brojna ubistva i samoubistva [7].

Poslednjih decenija beleži se mnogo manji broj slučajnih kao i profesionalnih trovanja cijanidima. Ovo može da se objasni većom obaveštenošću javnosti, boljom profesionalnom obučenošću, strožom zakonskom regulativom kao i njenim doslednijim sprovođenjem. I pored toga cijanidi ostaju jako važni toksikološki zbog velike primene u industriji, poljoprivredi, a sa time u vezi, i zagađenjem životne sredine.

2. FIZIČKE I HEMIJSKE OSOBINE CIJANIDA

Izraz cijanid odnosi se na hemijska jedinjenja koja u svom sastavu sadrže cijano grupu odnosno cijanidni anjon CN^- . Ova grupa se sastoji od atoma ugljenika u oksidacionom stanju +2 i atoma azota u oksidacionom stanju -3 koji su povezani trostrukom vezom, $-\text{C}\equiv\text{N}$. Struktura ove veze je razlog reaktivnosti CN^- naročito prema prelaznim metalima sa kojima lako gradi komplekse, kao i prema elementima VI grupe kiseoniku i sumporu sa kojima gradi cijanate (CNO^-) i tiocijanate (SCN^-).

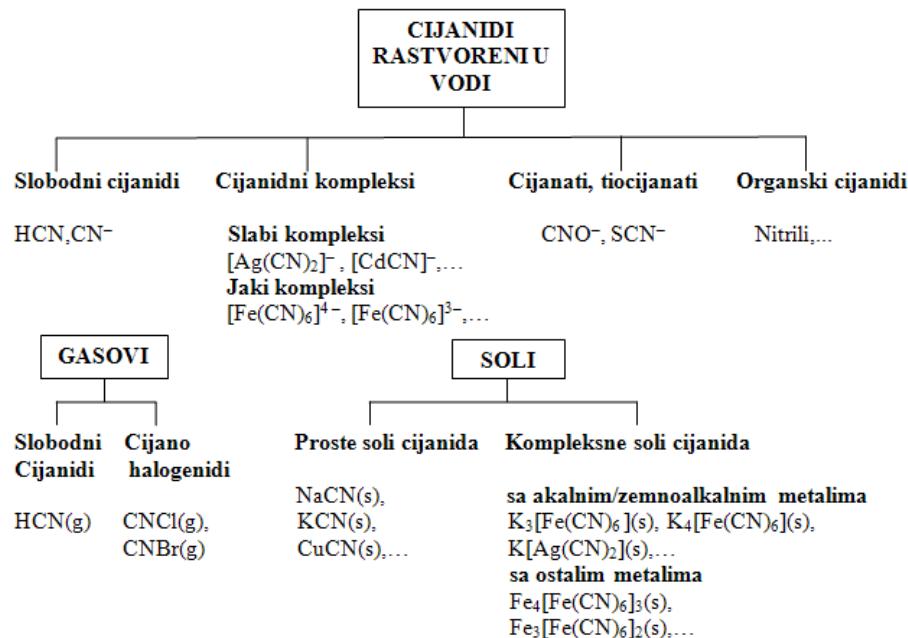
Postoji veliki broj različitih neorganskih i organskih cijanida koji u zemljištu ili vodi mogu biti prisutni u obliku gasa, rastvorenih u vodi ili u obliku čvrste soli. Najčešće forme cijanida prisutne u životnoj sredini prikazane su na slici 1.

Cijanidi koji se u prirodnim uslovima nalaze rastvorenih u vodi mogu se podeliti u četiri velike grupe: slobodni cijanidi, metalo-cijanidni kompleksi, cijanati i tiocijanati i organski cijanidi. Slobodne cijanide čine rastvorenih molekulskih HCN(aq) i cijanidnih anjona CN^- .

Metallo-cijanidni kompleksi su pored slobodnih cijanida najčešći zagađivači prisutni u kontaminiranom zemljištu i vodi. Cijanidni kompleksi su anjoni koji se međusobno znatno razlikuju po svojoj stabilnosti. Zato se mogu podeliti u dve velike grupe: slabi metalo-cijanidni kompleksi (cijano kompleksi Cu, Zn, Ni, Cd, Hg, Ag) i jaki metalo-cijanidni kompleksi (cijano kompleksi Fe, Au, Co i Pt). Slabi metalo cijanidni kompleksi lako disosuju (pH=4 do 6) i oslobađaju CN^- ion, dok su jaki cijanidni kompleksi znatno stabilniji u vodenim rastvorima i zahtevaju pH<2 kako bi do disocijacije došlo, pa su zbog toga manje toksični [4].

Cijanati (CNO^-) nastaju oksidacijom slobodnih cijanida i mnogo su manje toksični od slobodnih cijanida. Tiocijanati (SCN^-) su proizvod reakcije između slobodnih cijanida i različitih jedinjenja sumpora, prvenstveno polisulfida (S_xS^2-) i tiosulfata (S_2O^{2-}). Cijanati i tiocijanati mogu dalje reagovati i sa prisutnim metalima graditi komplekse.

Organiski cijanidi mogu poticati iz prirodnih izvora, ali i kao rezultat ljudske aktivnosti. Najčešće su stabilni u prirodi, međutim, neki organocijanidi mogu da hidrolizuju i daju slobodne cijanide ili da tokom reakcije supstitucije cijanidni jon bude zamenjen nekim drugim neorganskim anjonom. Najčešće ne predstavljaju značajnu pretnju po ljude i životnu sredinu.



Sl. 1. Cijanidi u vodi i zemljištu [4]

Najznačajniji gasoviti cijanidi su HCN(g) kao i gasovi koji se javljaju kao sporedni proizvodi tokom oksidacije-dezinfekcije otpadnih voda: cijano hlorid (CNCl) i cijano bromid (CNBr). Sva tri gase su izuzetno toksična.

Cijanidi koji se javljaju u čvrstom stanju mogu se podeliti u dve grupe: proste cijano soli (NaCN, KCN, AgCN...), koje su relativno rastvorne i lako disosuju oslobađajući CN⁻ ion zbog čega su izuzetno toksične. Drugu grupu čine znatno stabilnije, kompleksne soli cijanida sa alkalnim/zemnoalkalnim i prelaznim metalima (K₄[Fe(CN)₆] (s), K₃[Fe(CN)₆] (s), Fe₄[Fe(CN)₆]₃ (s), Ag₄[Fe(CN)₆] (s), Cd₂[Fe(CN)₆] (s), Cu₂[Fe(CN)₆] (s)...).

2.1. Slobodni cijanidi

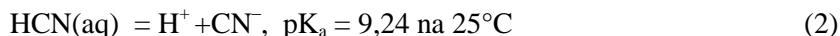
Cijanovodonik gas HCN(g) kao i rastvoreni molekul HCN(aq) i CN⁻ ion označavaju se zajedničkim nazivom slobodni cijanidi i predstavljaju najtoksičnije forme cijanida.

Cijanovodonik je važan industrijski proizvod jer predstavlja polaznu sirovinu za dobijanje ostalih cijanida i drugih hemikalija kao što su: adiponitril za najlon, aceton, cianohidrin za plastiku, natrijum cijanid, cijanurin hlorid za pesticide, helacione agense kao što je EDTA, metionin za stočnu ishranu itd.

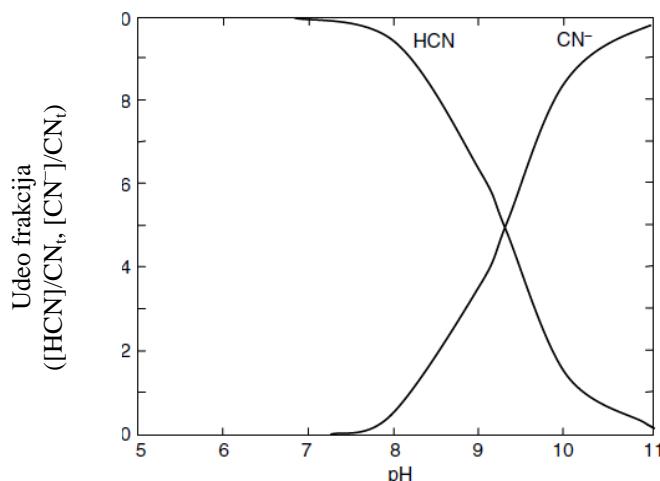
Najčešće se proizvodi reakcijom između amonijaka i metana (prirodni gas) u prisustvu vazduha i Pt kao katalizatora (reakcija 1):



Gas cijanovodonik je bezbojan i ima miris na gorki badem. Vrlo je rastvoran u vodi pri čemu se dobija cijanovodonična kiselina, koja spada u slabe kiseline i u vodi disosuje prema sledećoj reakciji:



Pri $\text{pH} < 9,24$ u rastvoru dominira nedisosovani molekul HCN(aq) , dok pri vrednostima $\text{pH} > 9,24$ u rastvoru preovlađuje CN^- ion. Ovo je naročito važno zbog osobine cijanovodonika da lako isparava pri normalnim uslovima (temperatura ključanja $25,7^\circ\text{C}$) [4]. Na sl. 2 prikazana je zavisnost udela slobodnog cijanida (HCN , CN^-) od pH rastvora.



Sl. 2. Raspodela slobodnih cijanida u zavisnosti od pH na 25°C [4]

Da bi se sprečilo isparavanje HCN tokom cijanidnog luženja i drugih proizvodnih procesa u kojima se koristi, pH mora biti iznad 10 jer se tada u rastvoru uglavnom nalaze joni CN^- i isparavanje je ograničeno.

Slobodni cijanidi mogu da se oksidišu dejstvom jakih oksidanasa kao što su: hlor, hipohlorit, ozon, vodonik peroksid i dr. Proizvod oksidacije cijanida, pri neutralni i alkalnim uslovima, je relativno netoksični cijanat (CNO^-). Cijanati se retko javljaju u vodenim sistemima s obzirom da je za oksidaciju cijanida neophodan jak oksidans i katalizator. Pored toga, cijanati mogu lako da se hidrolizuju, naročito pri niskim pH, pri čemu se dobija CO_2 i NH_3 :



Što je kiselost sredine veća veća je i brzina reakcije, npr. pri pH = 2, CNO^- se hidrolizuje za 5min, na pH = 5 za 60min i na pH = 7 za 22sata [8].

Slobodni cijanidi se u životnoj sredini lako i relativno brzo oksidišu delovanjem aerobnih bakterija koje ih koriste kao izvor azota i ugljenika, dok je abiotička oksidacija u ovim uslovima gotovo zanemarljiva. Slobodni cijanidi, takođe, mogu da reaguju i da se oksidišu različitim oblicima sumpora, prvenstveno polisulfidima i tiosulfatima, do tiocijanata (SCN^-). U neutralnoj i blago alkalnoj sredini, polisulfidi i tiosulfati nastaju oksidacijom sulfida. Reakcije cijanida sa polisulfidima i tiosulfatima prikazane su sledećim hemijskim jednačinama [8]:



Adsorpcija slobodnih cijanida (CN^- , HCN) u zemljишtu i sedimentima je slaba. Cijanidni anjon bi mogao biti zadržan u zemljишta sa izraženim anjonsko-izmenjivačkim kapacitetom, međutim u oblasti pH od 4 do 9 koji je karakterističan za većinu zemljишta, dominira molekulski HCN. Do adsorpcije HCN na mineralnim površinama kao što su oksidi Fe i Al, glina i pesak ne dolazi, ali je primećena adsorpcija HCN u zemljistima sa značajnim sadržajem organskog ugljenika. Ispitivanja adsorpcije slobodnih cijanida na aktivnom uglju pokazala su adspcioni kapacitet od 1 do 2 mg slobodnih cijanida po gramu aktivnog uglja, dok je u slučaju organskog ugljenika iz zemljisha ova vrednost manja i iznosi 0,5mg/g ugljenika [9].

2.2. Cijanidni kompleksi metala

Mnogi metali grade komplekse sa cijanidnim jonom putem π veze, pri čemu je atom metala donor elektrona, a CN^- ligand, akceptor elektrona. Ovi u vodi rastvorni kompleksi mogu se predstaviti zajedničkom formulom $[\text{M}(\text{CN})_x]^{y-}$, gde je M katjon metala, x broj cijanidnih grupa, y nanelektrisanje metal-cijanidnog kompleksa.

Stabilnost cijanidnih kompleksa varira i neophodna je umereno do jako kisela sredina da bi do disocijacije došlo. Metalo-cijanidni kompleksi disosuju na katjon metala i slobodni cijanid, prema sledećoj reakciji:



Ovi kompleksi se prema stabilnosti, odnosno jačini veze između cijanidnih jona i metala, mogu podeliti u dve velike grupe: slabe komplekse tj. komplekse koji disosuju u blago kiselim uslovima $4 < \text{pH} < 6$ (eng. *weak acid dissociable, WAD, complexes*) i jake komplekse tj. one koji su u vodenom rastvoru znatno

stabilniji i disosuju samo u manjoj meri u jako kiseloj sredini pH<2 (eng. *strong acid dissociable, SAD, complexes*) [10].

2.2.1. Slabi metal-cijanidni kompleksi

Ovoj grupi pripadaju kompleksi cijanida sa prelaznim metalima kao što su bakar, cink, nikl, kadmijum, živa i srebro. Najpoznatiji primeri slabih cijanidnih kompleksa ovih metala su: $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_2]$ i $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Najčešće su veze između cijanida i metala u ovim kompleksima orijentisane u tetraedarski ili planarni oblik.

Sposobnost disocijacije cijanidnih kompleksa u vodenim rastvorima zavisi od vrednosti konstante disocijacije, pH, temperature i redoks potencijala rastvora. Zbog manje stabilnosti i mogućnosti da lako oslobode CN^- ion, slabi cijanidni kompleksi su zakonom regulisani zajedno sa slobodnim cijanidima.

Slabi metal cijanidni kompleksi mogu da se adsorbuju na uobičajenim komponentama zemljišta i sedimenata kao što su oksidi gvožđa, aluminijuma, silicijuma, mangana i glina, što će sprečiti dalji transport cijanida u ovim sistemima. Adsorpcija ovih kompleksa izraženija je u kiseloj sredini [11, 12].

Slabi metal cijanidni kompleksi mogu da se oksidišu jakim oksidansima kao što su hlor i ozon. Manje stabilni kompleksi iz ove grupe kao što su kompleksi kadmijuma, cinka i bakra lakše se oksidišu od stabilnijih kompleksa nikla, srebra i žive. U nekim slučajevima je primećeno da prisustvo metal-cijanidnog kompleksa može da ubrza oksidaciju slobodnih cijanida što se objavljava katalitičkim delovanjem metala.

2.2.2. Jaki cijanidni kompleksi metala

Jaki metal-cijanidni kompleksi su kompleksi sa prelaznim metalima kao što su gvožđe, kobalt, platina, paladijum i zlato. Disocijacija ovih kompleksa do slobodnih cijanida moguća je na pH<2. Jaki cijanidni kompleksi su mnogo stabilniji u vodenom rastvoru i stoga relativno netoksični. Najpoznatiji primeri ove grupe cijanidnih kompleksa su: ferocijanid $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, fericijanid $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, cijanid zlata $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, cijanid kobalta $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ i cijanid platine $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$. Veze između metala i cijanida u ovim kompleksima najčešće su orijentisane u formu tetraedra ili oktaedra [10].

S obzirom da je gvožđe najzastupljenije u prirodnjoj sredini, a takođe i u industrijskim vodam, jaki cijanidni kompleksi gvožđa su najznačajniji u ovoj grupi jedinjenja i o njima će uglavnom i biti reči u ovom poglavlju.

Disocijacija cijanidnih kompleksa gvožđa u mraku je veoma spora reakcija. Kao i u slučaju slabih metal-cijanidnih kompleksa, na disocijaciju utiču konstanta stabilnosti, pH, temperatura i redoks potencijal rastvora. Predviđena vrednost za poluživot ferocijanidnog kompleksa $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ u rastvoru koncentracije 1 mM, u

mraku i temperaturi 15°C pri pH 4 i redukcionim uslovima ($pE \approx 5$) iznosi 1 godinu, u oksidacionim uslovima ($pE \approx 10$) čak 1000 godina. U ovim eksperimentima maksimalna brzina razlaganja primećena je pri niskim pH i pE [13].

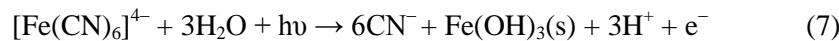
Iako su fero i feri cijanidi izuzetno postojani u mraku, ovi kompleksi vrlo lako disosuju kad se izlože svetlosti. Na primer, u eksperimentima sa 1,28 μM rastvorom ferocijanida koji je izložen dejstvu dnevne svetlosti određena je početna brzina razlaganja od 8% na sat. Svetlost u UV delu spektra ($\lambda < 420 \text{ nm}$) izaziva fotolizu fero i ferocijanida. Brzina fotohemijske disocijacije u prirodnim vodama zavisi od različitih faktora uključujući sadržaj slobodnih cijanida, intenzitet svetlosti, temperaturu, turbiditet i dubinu vode. Visok sadržaj slobodnih cijanida usporava dalju disocijaciju kompleksa. U mnogim površinskim vodama, do fotolize dolazi u površinskih 50 do 100 cm dubine gde je intenzitet svetlosti dovoljan i postoje uslovi za razblaženje izdvojene količine slobodnih cijanida.

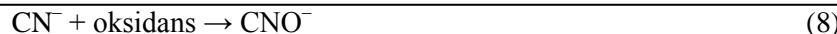
Kao i slabi metal-cijanidni kompleksi, i jaki kompleksi cijanida na prvom mestu cijanidni kompleksi gvožđa, mogu da se adsorbuju na najčešće komponente zemljišta i sedimenata kao što su: oksidi gvožđa, aluminijuma i mangana i glina. Adsorpcija cijanidnih kompleksa metala odvija se pod uticajem kombinacije elektrostatickog privlačenja i površinskog kompleksiranja. S obzirom da su jaki metal-cijanidni kompleksi anjoni, oni mogu biti adsorbovani na zemljištima sa visokim kapacitetom anjonske izmene. Uslovi koji vladaju u rastvoru, prvenstveno pH, takođe, utiču na stepen adsorpcije ovih kompleksa.

Na osnovu eksperimentalnih ispitivanja mobilnosti ferocijanida u laboratorijskim kolonama sa uzorcima zemljišta različitih fizičkih i hemijskih karakteristika, došlo se do zaključka da zemljište sa niskom pH ($\text{pH} < 7$), visokim sadržajem oksida gvožđa, kaolinom, hloritom i gipsitom (visoki kapacitet anjonske izmene) pospešuje adsorpciju cijanidnih kompleksa gvožđa u zemljištu [14,15].

Ferocijanid, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, može biti oksidisan do ferocijanida, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, molekulskim kiseonikom u mraku, ali je brzina reakcije mala. U odsustvu UV svetlosti, samo jaki oksidansi kao ozon, persulfat i permanganat u kiseloj sredini, mogu da oksidišu ferocijanid u ferocijanid. Da bi do oksidacije došlo neophodan je oksidans u velikom višku, pri čemu je moguća oksidacija do CO_2 , feri oksida i oksida azota.

Da bi oksidacija ferocijanida i ferocijanida bila efikasna, neophodna je UV svetlost kako bi do fotodisocijacije kompleksa došlo, samim tim i znatno niža koncentracija oksidansa za razlaganje slobodnih cijanida izdvojenih disocijacijom kompleksa. Kombinacija fotodisocijacije kompleksa i oksidacije cijanida do cijanata, i dalje do ugljen dioksida i nitrata može se predstaviti sledećim reakcijama [14,15]:





2.3. Cijanidi u čvrstom stanju

U sistemima u kojima ima dovoljne količine slobodnih cijanida ili cijanidnih kompleksa i jona metala, metali mogu da reaguju sa cijanidima i grade veliki broj različitih cijanidnih soli. Cijanidi u čvrstom stanju tj. soli cijanida mogu se podeliti na dve velike grupe prema svojim osobinama i reaktivnosti, a to su: proste cijanidne soli i kompleksne soli cijanida. Kompleksne soli se dalje mogu podeliti na one koje grade alkalni/zemnoalkalni metali sa cijanidnim kompleksom i one u kojima je prelazni metal vezan za cijanidni kompleks. Proste cijanidne soli su jedinjenja u kojima je jon metala ili amonijum jon jonskom vezom povezan sa cijanidnim jonom. Osnovna karakteristika ovih soli je da lako disosuju u vodenom rastvoru pod bilo kojim uslovima i daju slobodni cijanid, prema reakciji:



Kompleksne cijanidne soli alkalnih/zemnoalkalnih metala se sastoje od katjona alkagnog (Na^+ , K^+) ili zemnoalkalnog (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) metala ili amonijum jona (NH_4^+) vezanih za metal-cijanidni kompleks. Ova grupa jedinjenja je umereno rastvorna u vodenim rastvorima pri različitim pH. Kompleksne metal-cijanidne soli ne disosuju u potpunosti pri čemu se ne izdvaja slobodni cijanid već metal-cijanidni kompleks, prema sledećoj reakciji:



Kompleksne cijanidne soli prelaznih metala izdvajaju se u obliku stabilnog taloga iz rastvora u kome postoji dovoljna koncentracija jakih cijanidnih kompleksa u prisustvu viška katjona nekog prelaznog metala u kiseloj do neutralne sredine. Ova jedinjenja su česta na mestima gde cijanidi iz voda ili čvrstog otpada dospevaju u zemljište, zbog svoje male rastvorljivosti i zbog velike zastupljenosti gvožđa u prirodoj sredini. Najpoznatiji predstavnik ove grupe jedinjenja je gvožđe(III) hekscijano ferat(II) tzv. Prusko plavo, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Prusko plavo se takođe industrijski proizvodi jer predstavlja sirovinu za dobijanje boja, mastila, lekova, kozmetike itd. Rastvorljivost ovih jedinjenja zavisi od pH i redoks potencijala vode. Ova jedinjenja pokazuju slabu rastvorljivost ($<1\text{mg/l}$) u kiselim do neutralne pH, dok su relativno dobro rastvorni u alkalnoj i jako oksidnoj sredini, pri čemu se izdvaja odgovarajući cijanidni kompleks, prema sledećim reakcijama [14,15]:



ZAKLJUČAK

Cijanidi su važna industrijska sirovina te se stoga proizvode i troše u velikim količinama. Ovo ima za posledicu kontaminaciju zemljišta i voda različitim oblicima cijanida koji se međusobno razlikuju po svojim fizičkim i hemijskim osobinama, a pre svega po svojoj toksičnosti prema živim organizmima. Regulisanje i upravljanje cijanidima u zemljištu i vodi kao i odabir odgovarajuće tehnologije za njihovo tretiranje je složen zadatak, sa često neadekvatnim rešenjima koja se baziraju na određivanju ukupnih cijanida ne vodeći računa o specifičnostima konkretnog zagađenja. Ova višegodišnja praksa se postepeno menja, zato je i ovaj rad imao za cilj detaljnije upoznavanje sa osobinama najvažnijih cijanida koji mogu biti prisutni u životnoj sredini. Na osnovu iznetog mogu se izvući sledeći zaključci:

- Toksičnost cijanida potiče od CN– jona i zavisi od jačine veze između ovog jona i ostatka molekula. Najtoksičniji su slobodni cijanidi (HCN(aq) , HCN(g) i rastvoreni (CN^-)), kao i proste cijanidne soli (NaCN , KCN i dr)
- Slobodni cijanidi lako grade komplekse sa metalima, koji se po stabilnosti dele na slabe (sa Cu, Ni, Zn, Cd, Hg, Ag), koji lako disosuju oslobađajući cijanidni jon, zbog čega se po toksičnosti svrstavaju u grupu sa slobodnim cijanidima. Jaki kompleksi cijanida (sa Fe, Co, Au i Pt) odlikuju se velikom stabilnošću, ne podležu oksidaciji i otporni su na delovanje mikroorganizama. Disosuju pod dejstvom UV zračenja i u jako kiseloj sredini, $\text{pH} < 2$. Najznačajniji u ovoj grupi su cijanidni kompleksi gvožđa zbog velike zastupljenosti ovog metala u zemljištu i otpadnim vodama.
- Kompleksi cijanida u uslovima viška metala grade čvrste kompleksne soli, kao što je slaborastvorno jedinjenje gvožđe(III) heksajano ferat(II) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ poznato pod nazivom Prusko plavo.
- Cijanidi koji potiču iz prirodnih izvora (biljke i mikroorganizmi) ne predstavljaju ekološku pretnju.
- Cijanidi u zemljištu i vodi podležu prirodnim procesima oksidacije, biorazgradnje, adsorpcije i isparavanja, zahvaljujući kojima ne dolazi do akumulacije cijanida u životnoj sredini. S obzirom da su ovi procesi spori i zavise od niza faktora, razvijen je veliki broj tehnologija za tretman cijanida u kontaminiranom zemljištu i vodama.

LITERATURA

- [1] G. Hilson, A. J. Monhemius, Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future? *Journal of Cleaner Production* 14 (2006) 1158-1167

-
- [2] N. Kuyucak, A. Akcil, Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes, *Minerals Engineering* 50-51(2013) 13-29
 - [3] K. Milena, Deprimiranje minerala pirita cijanidima i fero/feri solima, *Podzemni radovi* 19 (2011) 67-73
 - [4] Dzombak D. A., Ghosh R. S., Wong-Chong G. M., Cyanide in water and soil, *Chemistry, Risk, and Management*, CRC Press, (2006), Boca Raton, FL., 16-59
 - [5] C. A. Young, T. S. Jordan, Cyanide remediation: current and past technologies, *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research*
 - [6] Li Q., Jacob D. J., Bey I., Yantosca R. M., Zhao Y., Kondo Y., and Notholt J., Atmospheric hydrogen cyanide (HCN): Biomass burning source, ocean sink? *Geophys. Res. Lett.*, 27, 357, 2000.
 - [7] Ballantyne B., *Toxicology of cyanide*, IOP Publisher, Bristol, England, 1987, 41,209
 - [8] D. B. Donato, O. Nichols, H. Possingham, M. Moore, P. F. Ricci, B. N. Noller, A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife, *Environmental International* 33 (2007) 974-984
 - [9] Theis T. L. and West M. L., Effects of cyanide complexation on the adsorption of trace metals at the surface of goethite, *Environ. Technol. Lett.*, 7, 309, 1986.
 - [10] Beck M. T., Critical survey of stability constants of cyano complexes, *Pure & Appl. Chem.*, 59, 1703, 1987.
 - [11] Higgins C. J. and Dzombak D. A., Free cyanide sorption on freshwater sediment and sediment components, *J. Soil Sediment Contamination*, 2005.
 - [12] Alesii B. A. and Fuller W. H. The mobility of three cyanide forms in soils, in *Proceedings of the Residual Management by Land Disposal, Hazardous Waste Research Symposium*, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 1976, p. 213.
 - [13] Ghosh R. S., Nakles D. V., Murarka I., and Neuhauser E. F., Cyanide speciation in soil and groundwater at manufactured gas plant (MGP) sites, *Environ. Eng. Sci.*, 21, 752, 2004.
 - [14] Zepp R. G. and Cline D. M., Rates of direct photolysis in aquatic environment, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 359, 1977.
 - [15] Kuhn D. D. and Young T. C., Photolytic degradation of hexacyanoferrate(II) in aqueous media: the determination of the degradation kinetics, *Chemosphere*, 60, 1222, 2005.

BAKAR 42 (2017) 1 COPPER

UDK: 546.56:638.12(045)=163.41

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Hemija

ODREĐIVANJE BAKRA U UZORCIMA MEDA SA TERITORIJE GRADA BORA I OKOLINE

COPPER DETERMINATION IN SAMPLES OF HONEY FROM THE TERRITORY OF THE TOWN OF BOR AND SURROUNDING AREA

Zorica Sovrić¹, Snežana Tošić², Aleksandra Pavlović², Sladana Alagić³,
Marija Milivojević¹, Jelena Petrović¹, Tamara Urošević¹

¹Mining and Metallurgy Institute Bor, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor, Serbia

²Faculty of Sciences and Mathematics, Višegradska 33, 18000 Niš, Serbia

³Technical Faculty in Bor, Vojiske Jugoslavije 12, 19210 Bor, Serbia

Izvod

Teški metali kao polutanti mogu na različite načine dospeti u med i time narušiti kvalitet istog. Takođe, med se pored ostalih pčelinjih proizvoda koristi za biomonitoring kvaliteta životne sredine. U ovom radu je izvršena analiza 23 uzorka domaćeg meda sa teritorije grada Bora i okoline na sadržaj bakra primenom optičke emisione spektrometrije sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES). Dobijeni rezultati pokazuju da je sadržaj bakra ispod MDK vrednosti od 1 ppm propisane nacionalnim pravilnikom odnosno da je i pored značajnog zagađenja ispitivane oblasti med nekontaminiran. Takođe je određena elektroprovodljivost i pH vrednost analiziranih uzoraka.

Ključne reči: med, bakar, zagađenje

Abstract

Heavy metals as pollutants can get into honey in different ways and thus decrease its quality. Also, honey, as well as the other bee products are used for biomonitoring the environmental quality. The analysis of 23 domestic honey samples on copper content from Bor and its surroundings was carried out by using the emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES). The obtained results show that the determined contents are below the MAC value of 1 ppm, defined by the national regulation. This indicates that, despite the high levels of contamination in this area, the honey samples are not contaminated. The electrical conductivity and pH value of the analyzed samples were also measured.

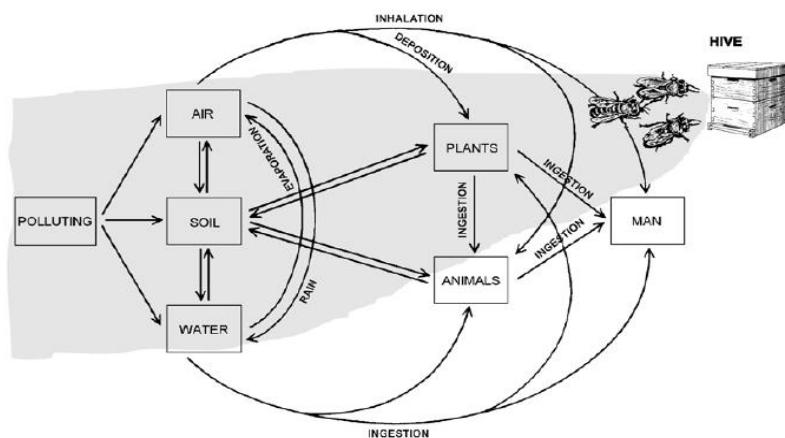
Keywords: honey, copper, pollution

1. UVOD

Grad Bor i okolina važe za jedno od najzagađenih područja na teritoriji Republike Srbije zbog eksploatacije rude bakra i inustrijskih aktivnosti. Sve te aktivnosti imaju veliki uticaj na životnu sredinu u ovoj oblasti, kako na vazduh, i vodu, tako i na biljke, životinje i na samog čoveka. Na području Bora, u zoni

delovanja Rudarsko topioničarskog basena (RTB), degradirano je preko 29.000 ha zemljišta pod šumama i oranicama. Površinske i podzemne vode u blizini basena sa jalovinom su kontaminirani teškim metalima kao što su olovo, cink, bakar i arsen. [1]

Pčele i njihovi proizvodi (med, propolis, vosak) predstavljaju dobre biološke indikatore zagađenja životne sredine.



Sl. 1. Putevi unosa kontaminanata u košnicu [2]

Faktori zbog kojih se pčele pa samim tim i pčelinji proizvodi koriste za biomonitoring zagađenja životne sredine su:

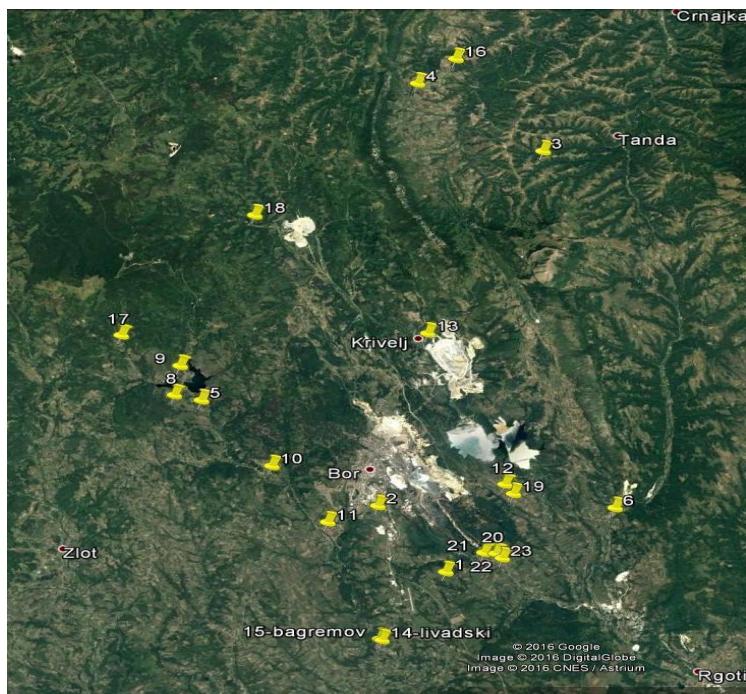
- lako se uzgajaju
- dosta su rasprostranjene u prirodi
- telo im je prekriveno dlačicama, što im omogućava da zadržavaju i prenose različit materijal sa kojima dolaze u kontakt sve do košnica
- veoma su osjetljive na skoro sve proizvode za zaštitu bilja
- imaju visoku stopu reprodukcije
- velika mobilnost i širok raspon letenja omogućava im da pokriju veliku oblast preletanja i ishrane

Teški metali prisutni u životnoj sredini mogu biti deponovani zajedno sa polenom na dlačicama na telu pčela i da na taj način dospeju u košnice, ili mogu biti adsorbovani zajedno sa nektarom iz cveta, ili vode. Postoji nekoliko faktora koji mogu uticati na monitoring teških metala kada su pčele i njihovi proizvodi u pitanju a to su:

- vremenski uslovi - da li ima padavina i u kojoj meri, kao i vetra koji mogu iščistiti atmosferu od teških metala, ili ih pak naneti u većoj količini
- godišnje doba, odnosno sezona - količina nektara je obično veća u proleće nego leti i u jesen

- botaničko poreklo meda - bagremov med je čistiji jer je njegov cvet okrenut na dole i manje je izložen padavinama i zagadenju, što nije slučaj kod livadskog gde postoji raznolikost u pogledu biljaka i njihovog nektara [2].

Cilj ovoj rada je ispitivanje uticaja zagadenja bakrom, na njegov sadržaj u uzorcima meda. U ispitivanje su uključene 23 lokacije (Slika 2) u Borskom regionu, različite udaljenosti od izvora zagađenja, od 4 do 32 km.



Sl. 2. Lokacije na kojima se nalaze košnice

EKSPERIMENTALNI DEO

Uzorci meda koji su prikupljeni u periodu od maja do septembra 2016 godine su pripremljeni mikrotalasnom digestijom po metodi USEPA 3052. [3] Sadržaj bakra analiziran je na optičkom emisionom spektorometru sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-OES) iCAP 6000 (Thermo Scientific, Cambridge, United Kingdom), koji predstavlja osetljivu i preciznu tehniku za brzo i simultano određivanje većeg broja elemenata u složenim matriksima. Mikrotalasno rastvaranje uzorka vršeno je upotrebom mikrotalasne peći sistem ETHOS 1 (Milestone, Bergamo, Italy) koji sadrži rotor SK 12.[4] Rastvaranje je vršeno pod sledećim uslovima:

- snaga 1000 W
- pritisak u peći 40 bara
- temperaturni program: zagrevanje do 180°C u trajanju od 10 min, 15 min zadržavanje na toj temperaturi (180°C) i nakon toga postepeno hlađenje
- 10 ml azotne kiseline (65% HNO₃, Merck, Darmstadt, Germany) i 2 ml vodonik peroksida (10% H₂O₂, Merck, Darmstadt, Germany) za rastvaranje uzorka

Nakon hlađenja svi uzorci su profiltrirani i dopunjeni do zapremine od 50 ml dejonizovanom vodom i ovako pripremljeni snimani na ICP-OES. Parametri instrumenta su:

- snaga RF generatora – 1150 W,
- brzina pumpe za analizu – 50 rpm,
- brzina pumpe za ispiranje – 100 rpm
- protok gasa za hlađenje – 12 L/min,
- protok raspršivačkog gasa – 0,7 L/min,
- protok pomoćnog gasa – 0,5 L/min,
- pravac posmatranja plazme – aksijalni,
- vreme ispiranja – 30s,
- tri probe za svako merenje.

Za konstruisanje kalibracione prave korišćen je multielementni standardni rastvor IV za ICP, TraceCERT, Fluka Analytical, Švajcarska (Al, As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Se, Tl, V, Zn)

Pri optimalnim parametrima instrumenta formirana je metoda kvantitativnog određivanja bakra odabirom optimalne odnosno radne talasne dužine. Kalibracione krive, koje daju zavisnost relativnog intenzitata emisionog signala u funkciji od koncentracije analita konstruisane su za više talasnih dužina upotrebnom tri standarda. Radna talasna dužina za bakar na 224,70 nm je izabrana na osnovu relativnog intenziteta emisije, standardne devijacije nagiba, standardne devijacije odsečka, korelacionog koeficijenta kalibracione prave kao i interferencija na talasnima dužinama levo i desno od odabrane. Pri očitavanju sadržaja vršena je, po potrebi, manuelna korekcija pozadine u cilju dobijanja što većeg odnosa signal/pozadina.

Pored određivanja sadržaja bakra u uzorcima meda izmerena je i električna provodljivost 20% rastvora meda (Konduktometar Eutech instrument PC 10) i pH-10% rastvora meda (pH metar WtW 154 Inolab) po metodama preporučenim od strane Međunarodne komisije za med. [5]

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1 dati su rezultati analize 23 uzorka meda različitog botaničkog porekla i to 10 bagremovog i 13 livadskog.

Tabela 1. Rezultati analize ispitivanih uzoraka meda

Lokacija	Vrsta meda	Elektroprovodljivost $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Cu, mg/kg
1	bagremov	163,7	3,52	0,071±0,007
2	livadski	467	3,89	0,40±0,05
3	bagremov	378	3,28	0,141±0,008
4	livadski	658	3,82	0,090±0,006
5	livadski	892	3,76	0,48±0,03
6	bagremov	246	3,38	0,13±0,02
7	bagremov	145,3	3,57	0,20±0,02
8	livadski	1017	3,98	0,86±0,04
9	livadski	954	4,02	0,41±0,03
10	livadski	676	3,76	0,36±0,02
11	bagremov	358	3,68	0,35±0,02
12	bagremov	129	3,55	n.d.
13	bagremov	191,5	3,62	0,15±0,01
14	livadski	599	3,93	0,70±0,03
15	bagremov	166,9	3,45	0,14±0,01
16	livadski	492	3,98	0,11±0,01
17	livadski	776	4,11	0,490±0,008
18	livadski	684	4,07	0,22±0,01
19	bagremov	143	3,63	n.d.
20	bagremov	141,6	3,52	0,090±0,004
21	livadski	428	3,79	0,155±0,007
22	livadski	612	4,09	0,70±0,01
23	livadski	584	3,99	0,39±0,02

n.d.-nije detektovan

Dobijeni rezultati pokazuju da postoji razlika u vrednostima elektroprovodljivosti i pH između ove dve vrste meda. Bagremov med ima manju elektroprovodljivost (129 do 378 $\mu\text{S}/\text{cm}$) i nižu vrednost pH (3.28 do 3.68), za razliku od uzorka livadskog meda (428 do čak 1017 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i 3.76 do 4.11 pH jedinica). Sadržaj bakra ni u jednom uzorku ne premašuje dozvoljenu količinu od 1 ppm koja je data Pravilnikom o količinama pesticida, metala i metaloida i drugih otrovnih supstancija, hemoterapeutika, anabolika i drugih supstancija koje se mogu nalaziti u namirnicama ali se takođe može uočiti da je njegov sadržaj neznatno veći u livadskom tipu meda nego u bagremovom. [6] Ovakve vrednosti za livadski med su očekivane i one se razlikuju zbog različitih vrsta biljaka i njihovih nektara koje pčele mogu sakupiti i samim tim veći je sadržaj aktivnih supstanci koje se mogu naći u ovom tipu meda.

ZAKLJUČAK

Cilj ovog istraživanja bio je da se utvrdi da li u analiziranim uzorcima meda postoji povećani sadržaj bakra koji bi mogao da utiče na kvalitet meda

prikupljenog u Boru i okolini i da li ovi uzorci životne sredine mogu poslužiti za biomonitoring zagađenja. Na osnovu dobijenih rezultata evidentno je da ne postoji prekoračenje sadržaja bakra ni u jednom od uzoraka kako u onim u neposrednoj blizini izvoru zagađenja tako ni kod onih na većoj udaljenosti. Iz literature je poznato da je med najmanje kontaminiran pčelinji proizvod, pa buduća istraživanja treba usmeriti na analizu i drugih pčelinjih proizvoda kao što su propolis, vosak–i polen u cilju njihove upotrebe kao potencijalnih bioindikatora zagađenja.

ZAHVALNICA

Autori su zahvalni Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije na finansijskoj podršci za projekat TR34005 „Razvoj naprednih materijala i tehnologija za multifunkcionalnu primenu zasnovanih na ekološkom znanju“.

LITERATURA

- [1] M. Milivojević, Z. Sovrić, D. Đorđević, N. Krstić, T. Urošević, J. Petrović, M. Jovanović, S. Đorđevski, V. Grdić, Procena uticaja rudničkih drenažnih i komunalnih otpadnih voda na kvalitet površinskih voda u Boru i okolini, V međunarodni kongres "Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji, (2017).
- [2] C. Porrini, A.G. Sabatini, S. Girotti, S. Ghini, P. Medrzycki, F. Grilenyoni, L. Bortolotti, E. Gattavecchia and G. Celli, Honey bees and bee products as monitors of the environmental contamination, *Apiacta* 38 (2003), p. 63-70
- [3] USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, Method 3052. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Government Printing Office. (1996), <<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3052.pdf>>
- [4] S. Alagić, S. Tošić, M. Dimitrijević, J. Petrović, D. Medić, Chemometric evaluation of trace metals in *Prunus persica* L. Batech and *Malus domestica* from Minićevo (Serbia), *Food Chemistry* 217 (2017), p.568–575
- [5] Codex Alimentarius Commission. Revised codex standard for honey. Codex Standard12-1981. Rome: FAO and WHO. Codex Standard 12-1981. (2001).
- [6] Pravilnik o količinama pesticida, metala i metaloida i drugih otrovnih supstancija, hemioterapeutika, anabolika i drugih supstancija koje se mogu nalaziti u namirnicama ("Sl. list SRJ", br. 5/92, 11/92 - ispr. i 32/2002)

BAKAR 42 (2017) 1 COPPER

UDK: 684.4:661.7:542.8(045)=163.41

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Metalurgija

SINTEZA I IC/Raman KARAKTERIZACIJA MERKAPTOTRIAZOLA ZA PRIMENU U GALVANIZACIJI

SYNTHESIS AND IR/Raman CHARACTERIZATION OF MERCAPTOTIAZOLE FOR USE IN ELECTROPLATING

Silvana B. Dimitrijević¹, Mirjana Rajčić-Vujasinović², Sladjana Alagić²,
Stevan P. Dimitrijević³, Aleksandra T. Ivanović¹, Biserka T. Trumić¹

¹Institut za rударство и металургију Бор, Зелени булевар 35, 19210, Србија,
e-mail: silvana.dimitrijevic@irmbor.co.rs

²Технички факултет у Бору, Универзитет у Београду,
Војске Југославије 12, 19210 Бор

³Иновациони центар Технолошко-металуршког факултета Београд,
Универзитет у Београду, Карнегијева 4, 11000 Београд

Izvod

Pod specifičnim okolnostima злато из златне кисeline ($HAuCl_4$), регује са органичним јединjenjima, глицином ($HOOCCH_2NH_2$) и меркаптолтиазолом ($C_2H_2N_3SH$) грађећи комплекс. Циљ овог рада био је синтеза и карактеризација синтетисаног меркаптолтиазола за примену у гальванизацији. Карактеризација синтетисаног јединjenja урадјена је инфрацрвном (IC) и Raman спектроскопијом.

Ključне речи: синтеза, меркаптолтиазол (MT), IC и Raman спектроскопија

Abstract

Under specific conditions gold, from aurochloric acid, reacts with organic compounds glycine ($HOOCCH_2NH_2$) and mercaptotriazole ($C_2H_2N_3SH$). The aim of this work was the synthesis and characterization of synthesized mercaptotriazole for use in electroplating. Characterization of the synthesized compound is done by infrared (IR) and Raman spectroscopy.

Keywords: synthesis, mercaptotriazole (MT), IR and Raman spectroscopy

1. UVOD

Prevlake zlata se dobijaju uglavnom iz cijanidnih elektrolita, gde je (Au^+) vezano sa cijanidima (CN^-). Cijanidni elektroliti su izuzetno stabilni, ali se kao glavni problem kod upotrebe cijanida pojavljuje njihova loša kompatibilnost sa mnogim standardnim fotoosetljivim slojevima štampanih ploča i visoka toksičnost [1-4]. Pored ova dva nedostatka treba dodati još i velike troškove treiranja otpadnih voda i zaštitu ljudi koji rade u ovim pogonima.

U literaturi se mogu naći rezultati istraživanja sledećih necijanidnih kupatila: sulfitna i aminosulfitna kupatila, Au(I) tiosulfatna kupatila, tiosulfatno-sulfitna kupatila, kupatila na bazi tiouree, kupatila sa askorbinskom kiselinom, kupatila bez redukujućeg agensa, Au(III) halogenidna kupatila, Au(I) tiomalatna kupatila i ostala kupatila [5-8]. Takodje, poslednjih godina u literaturi se može naći značajan broj radova Dimitrijević-eve i sar. u vezi kompleksa zlata na bazi merkaptotriazola (Au-MT) [9-13]. Naime, u Institutu za rударство i metalurgiju Bor, u poslednjih deset godina, razvijeno je i testirano potpuno novo elektrolitičko kupatilo na bazi kompleksa zlata sa merkaptotriazolom. Istraživanja su pokazala da se novo kupatilo može uspešno koristiti u elektrolitičkim kupatilima za tvrdo i dekorativno pozlaćivanje. Prevlake dobijene iz ovog kupatila u potpunosti zadovoljavaju zahteve dekorativnih prevlaka, a osim toga, ovo kupatilo se pokazalo kao stabilno u periodu od godinu dana [14-15].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

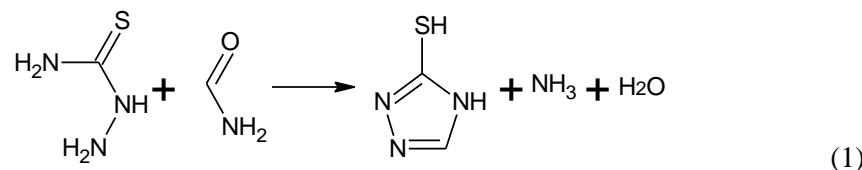
2.1. Hemikalije

Za sintezu merkaptotriazola korišćene su sledeće hemikalije: tiosemikarbazid (min 98%, Merck, Germany) i formamid (Alkaloid, Skoplje).

2.2. Sinteza merkaptotriazola (MT)

Organika jedinjenja sa petočlanim prstenastim strukturama koja sadrže heteroatome (azot, kiseonik ili sumpor), mogu da vezuju različite atome i grupe atoma, kao što je aktivna merkasto-grupa (-SH), na primer [16].

Merkaptotriazol (MT) je tipičan predstavnik ove grupe organskih jedinjenja, koji se može sintetizovati na više načina. Postupak po Beyeru i Krogeru [17] je korišćen kao najednostavniji:



Reagensi za sintezu merkaptotriazola su: tiosemikarbazid (15,0 g) i formamid (16,7 cm³). Reakcionala smesa se greje u staklenom balonu sa rektifikacionom kolonom, prikazanom na slici 1 (20 min na 80°C), pri čemu se može zapaziti da nakon rastvaranja tiosemikarbazida u formamidu reakcionala smesa ima tamno zelenu boju koja prelazi u svetlo zelenu i na kraju u svetlo žutu. Pojava bledo žute boje označava kraj reakcije. Nakon isteka ovog vremena sadržaj

u balonu posle hlađenja prelazi u kristalno stanje. Za primenu u galvanizaciji, potrebno je dobijenu supstancu prekristalisati rastvaranjem u smesi etil-alkohol/voda (u odnosu 1:3). Dobijeni kristali se ispiraju istom smesom i suše. Tačka topljenja ovih kristala je 215°C.



Sl. 1. Balon sa rektifikacionom kolonom za sintezu merkaptotriazola

2.3. Metode i aparature karakterizacije MT

Infracrvena ili IC spektroskopija je metoda pomoću koje može da se odredi struktura nepoznatog molekula propuštanjem infracrvenog zračenja kroz uzorak. Nakon prolaska kroz kivetu sa nepoznatim jedinjenjem, intenzitet upadnog zraka se smanjuje što znači da molekuli jedinjenja iz kivete apsorbuju jedan deo zračenja. Analiziranje uzorka infracrvenom spektroskopijom rađeno je pomoću uređaja Perkin-Elmer 983g infracrvenog spektrofotometra korišćenjem KBr tehnike (fino sprašen uzorak), u intervalu 400 - 1000 cm⁻¹.

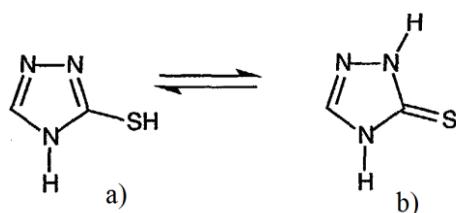
Ramanova spektroskopija je spektroskopska tehnika koja se koristi za izučavanje vibracionih, rotacionih, i drugih nisko frekventnih modova sistema. Metod je dobio ime po C. V. Ramanu [18]. Ramanovi spektri su snimljeni u "backscattering geometriji", upotrebom μ -Raman sistema sa Jobin Yvon T64000 trostrukim monohromatorom, opremljenim sa CCD (charge-coupled-device) detektorom. Kao izvor za pobuđivanje korišćen je Ar laser 514 nm. Sva merenja su vršena pri snazi lasera od 80 mW. Raman spektri su snimljeni u intervalu frekvencija 100 - 4000 cm⁻¹, sa rezolucijom od 4 cm⁻¹.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1 IC i Raman spektroskopija sintetisanog merkaptotriazola

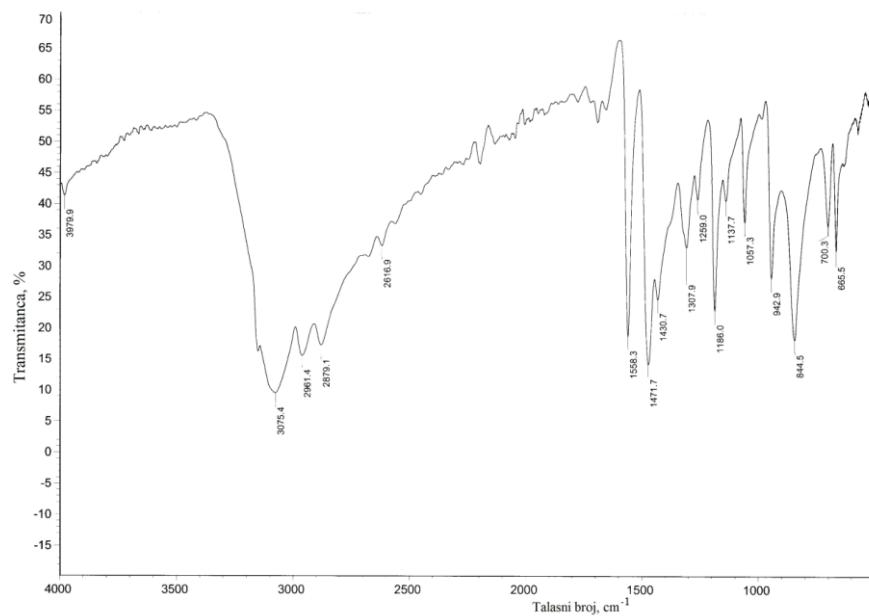
Struktura sintetizovanog merkaptotriazola je potvrđena snimanjem IC i Raman spektara.

Kao i drugi azoli supstituisani SH-grupom, molekul MT može postojati u dve tautomerne forme, tj. u formi tiola i formi tiona (slika 2).

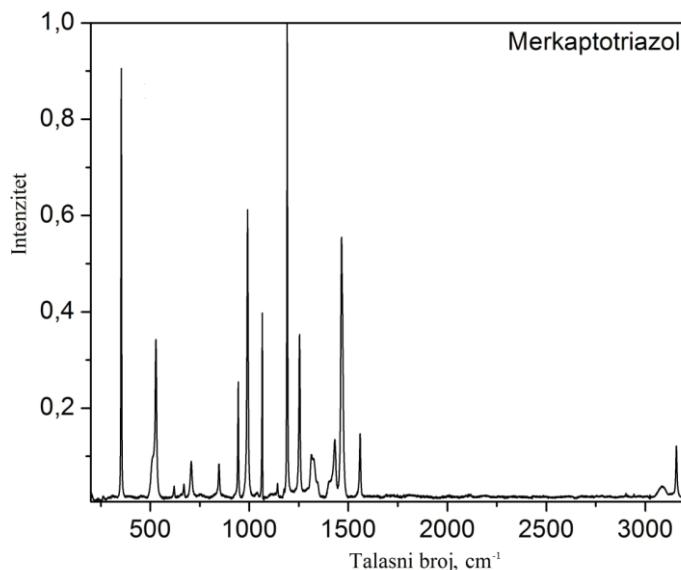


Sl. 2. Tautomerne forme MT: a) forma tiola; b) forma tiona

Dobijeni IC i Raman spektri sintetizovanog MT (slike 3 i 4, respektivno) pokazuju slaganje sa spektrima merkaptotriazola koji se mogu naći u literaturi [19-21].



Sl. 3. IC spektar sintetisanog merkaptotriazola



Sl. 4. Raman spekar sintetisanog merkaptotriazola

U Raman spektru kristalnog MT, u regionu visokih frekvencija (2600 - 3350 cm^{-1}), postoji traka slabog intenziteta koja, prema Wrzoseku i Bukowskoj, [19] može poticati od vibracija istezanja NH (iz triazolnog prstena). Prema istim autorima, nedostatak trake koja potiče od vibracije istezanja SH grupe u Raman spektru kristalnog MT, a koja se očekuje u frekventnom opsegu od 2500 - 2600 cm^{-1} , može ukazati na to da MT u čvrstom stanju postoji u formi tiona.

Traka koja odgovara C=S vibracijama istezanja uobičajeno se nalazi u oblasti od 430-530 cm^{-1} , tako da se dve intenzivne trake prisutne u ovom regionu upravo mogu pripisati $\nu(\text{C}=\text{S})$ vibraciji tionske forme MT. Osim toga, pozicije svih traka od vibracija prstena i deformacionih vibracija NH (1000-1600 cm^{-1}) potvrđuju da atomi azota iz prstena triazola u molekulu MT ostaju protonovani, što je takođe u skladu sa zaključcima Wrzoseka i Bukovske [19].

Za razliku od Raman spektra kristalnog MT, koji potvrđuje formu tiona, IC spektar MT pruža dokaze o postojanju tion-tiol tautomerizma.

Prema Shaliniju i Sharmi [21], prisustvo intenzivnih traka na 2879-3075 cm^{-1} koje se pripisuje $\nu(\text{N}-\text{H})$ vibracijama istezanja i prisustvo traka manjeg intenziteta na 2450-2616 cm^{-1} koje se pripisuje $\nu(\text{S}-\text{H})$ vibracijama, pruža dokaze o uspostavljenom tion-tiolnom tautomernom sistemu. Ovo je dodatno potvrđeno pojavom trake u opsegu 665-700 cm^{-1} koja potiče od prisutne forme tiola (C-S-), dok se traka na 1057 cm^{-1} može pripisati formi tiona (C=S) [21].

Traka slabog intenziteta u opsegu 1605-1625 cm^{-1} može biti pripisana $\nu(\text{C}=\text{N})(\text{N}-\text{N}=\text{C}-)$, vibracijama a intenzivna traka na 1558 cm^{-1} može biti dodel-

jena v(C=N) vibracijama (prsten). Postoje značajne kontroverze oko dodeljivanja trake u spektru na $1480\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$. Ova traka se pripisuje, NH-deformaciji u ravni, ali i vibraciji istezanja C-N amidne grupe. Frekvencija je veća nego kod one koja se uobičajeno povezuje sa C-N jednostrukom vezom, ali se ova činjenica pripisuje parcijalno dvogubom karakteru veze tioamidne strukture [21].

ZAKLJUČAK

Snimljeni Raman spektar kristala MT potvrđuje tionsku formu ovog molekula, dok IC spektar MT pruža dokaze o postojanju tion-tiol tautomerije. Ova istraživanja su potvrdila da se sintetisani kristali merkaptotriazola mogu koristiti za dalju sintezu kompleksa zlata na bazi ovog heterocikličnog organskog jedinjenja, za potrebe galvanizacije.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je proistekao iz projekata: TR34024: "Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda" i TR34033: „Inovativna sinergija nus-prodakata, minimizacije otpada i čistije proizvodnje u metalurgiji“ koji su finansirani od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] K. Kosaki, M. Matsuoka, Y. Seiwa, S. Orisaka, K. Nishitani, M. Otsubo, in: M. Datta, K. Sheppard, D. Snyder (Eds.), The Electrochemical Society Proceedings Series, PV 92-3, Pennington, NJ, (1992), p. 317
- [2] J. Traut, J. Wright and J. Williams, Plat. Surf. Finish., 77(9) (1990) 49-56
- [3] T. A. Green, Gold Bull. 40(2) (2007) 105-114
- [4] W. S. Rapson and T. Groenewald, Gold Usage, Academic Press, London, (1978)
- [5] S. Jovanović, M. Rajčić-Vujasinović, V. Trujić, D. Gusković, Influence of Current Density on Decorative Gold Plating from Organic Gold Complex Base on Mercaptotrizole, 1st International Conference on Chemical Sciences for Sustainable Development, Book of abstract, Volume I, 1-4 June Halkidiki, 1998. Greece, 374

- [6] M. Rajčić-Vujasinović, V. Trujić, S. Jovanović, M. Vukmirović, J. Kocev, S. Šapić, S. Stojanović , Journal of Metallurgy, Beograd, 4(4), (1998), 323 – 334
- [7] V. Trujić, S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, Bakar, 34(1), (2009), 93-100
- [8] V. Trujić, S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, Bakar, 35(1), (2010), 28-37
- [9] S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, S. Alagić, V. Grekulović, V. Trujić, Electrochim. acta, 104, (2013), 330-336
- [10] S. B. Dimitrijević, M. M. Rajčić-Vujasinović, R. M. Jančić-Hajneman, J. B. Bajat, V. K. Trujić, D. D. Trifunović, Inter. J. of Mater. Res., 105, (2014), 271-281,
- [11] S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, R. Jančić-Hajneman, D. Trifunović, J. Bajat, V. Trujić, S. Alagić, Non - cyanide Elecrolytes for Gold Plating - A Review of Recent Developments, International Scientific and Profesional Meeting Eco-Ist'12, Proceedings, 30.05.-02.06.2012. Zaječar, Srbija, 194-199
- [12] S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, S. Alagić, V. Grekulović, V. Trujić, Chemical and Electrochemical Characterization of Gold Complex Based on Mercaptotriazole in Alkine Media, XXI International Scientific and Profesional Meeting Ecological Truth, Proceedings, 04.-07.06.2013., Bor Lake, Bor, Serbia, 148-155
- [13] S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, S. Alagić, V. Grekulović, V. Trujić, Chemical and Electrochemical Characterzation of Gold Complex Based on Mercaptotriazole in Acid Media, 17th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2013, Istanbul, Turkey, 10-11 September 2013, pp. 165-168
- [14] S. B. Dimitrijević, M. M. Rajčić-Vujasinović, D. D. Trifunović, B. T. Trumić, Z. M. Stević, S. P. Dimitrijević, Inter. J. of Mater. Res., 107(7)7 (2016) 624-630
- [15] S. Dimitrijević, Z. Stević, M. Vujasinović, V. Grekulović, S. Dimitrijević, B. Trumić, S. Alagić, Metall. and Mater. Enginee., 21(4) (2015) 269–275
- [16] M. Vukmirović, M. Nikolić, Zbornik radova - Naša ekološka istina, '95. 17, (I) (1995), 113-116
- [17] C. H. Beyer, C. F. Kroger, Ama. Chem. (1960)

- [18] D. J., Gardiner Practical Raman sectroscopy, Springer-Verlag, (1980)
- [19] B. Wrzosek, J. Bukowska, J. Phys. Chem., 111(2007)17397-17403
- [20] V. Krishnakumar, R. Xavier, Spectroch. Acta Part A, 60(2004)709-714
- [21] N. T. Shalini, V. K. Sharma, Rev. Roum. Chim., 56(3) (2011) 189-196

BAKAR 42 (2017) 1 COPPER

UDK: 669.231:546.31(045)=163.41

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Metalurgija

LEGURE PLATINE SA METALIMA II GRUPE PERIODNOG SISTEMA ELEMENATA

PLATINUM ALLOYS WITH METALS FROM II GROUP OF THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS

Biserka Trumić, Draško Stanković, Aleksandra Ivanović,
Silvana Dimitrijević, Dana Stanković, Vesna Krstić

Institut za rudarstvo i metalurgiju, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor, Srbija

Izvod

U radu su predstavljeni rezultati istraživanja legura platine sa metalima II grupe periodnog sistema elemenata. Ispitivan je uticaj berilijuma (do 0,1% at.) na specifični električni otpor platine, pri različitim temperaturama termičke obrade, kao i uticaj pomenutog legirnog elementa na čvrstoću i plastičnost platine na sobnoj temperaturi. Razmatran je i uticaj berilijuma na zateznu čvrstoću legura Pt-Be na temperaturi od 1.300°C i opterećenju od 4,3 MPa.

Ključne reči: platina, legure platine, berilijum, kalcijum

Abstract

This paper presents the research results of platinum alloys with metals of the II group of periodic table elements. The effect of beryllium (up to 0.1% at.) on the specific electrical resistance of platinum at different temperatures of thermal treatment, as well as the effect of the mentioned alloying element was investigated on strength and platinum plasticity at room temperature. The effect of beryllium on tensile strength of Pt-Be alloys at temperature of 1,300°C, and load of 4.3 MPa was also considered.

Keywords: platinum, platinum alloys, beryllium, calcium

UVOD

Platina pripada osmoj grupi i šestoj periodi periodnog sistema elemenata i nosilac je osobina karakterističnih za tu grupu [1-4].

Za razliku od ostalih metala te grupe (osim paladijuma) platina ima relativno nisku temperaturu topljenja i odličnu obradivost, tj. sposobnost plastične prerade. To je omogućilo dobijanje platine u kompaktnom stanju i relativno davnji početak izrade dijagrama stanja platine sa drugim elementima.

Platina gradi legure sa elementima od I do VIII grupe, ali je najpotpunije izučeno fizičko-hemijsko dejstvo platine sa metalima od VI do VIII grupe. Dijagram stanja platine sa osmijumom još nije konstruisan, a dijagram stanja platine sa rutenijom i paladijumom nisu potpuno izučeni.

Znatno manje je ispitano i proučeno uzajamno dejstvo platine sa alkalnim, zemnoalkalnim, kao i sa retkim metalima. Istina, u poslednje vreme dosta se radilo na ispitivanju sistema platina - retki metali, pri čemu je ukazano na obravovanju u tim sistemima velikog broja hemijskih jedinjenja [5-8].

Široke oblasti tvrdih rastvora platina obrazuje sa volframom, molibdenom, renijumom, tantalom, cirkonijumom, vanadijumom kao i sa aluminijumom, indijumom i galijumom [9-14]. Rastvorljivost pomenutih metala u platini kreće se od 5 do 50% (at.). Takođe, sama platina se rastvara u ovim metalima, dok u znatno manjim količinama u ostalim metalima.

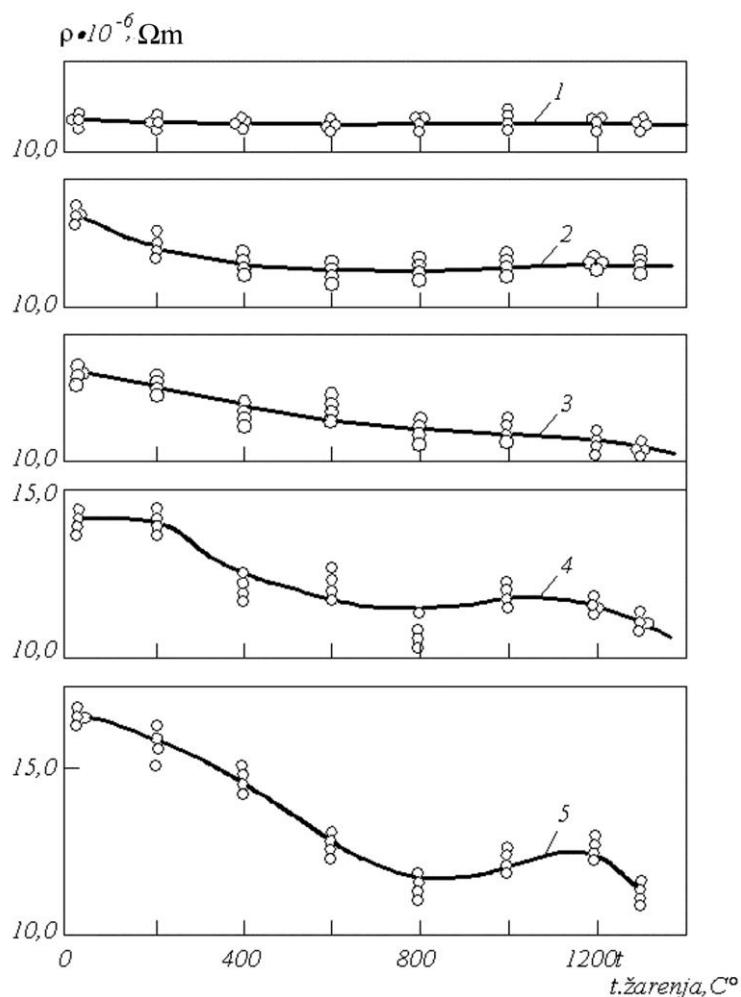
Sistemi platine sa elementima II grupe periodnog sistema nisu dovoljno proučeni i konstruisani.

REZULTATI I DISKUSIJA

Platina – Berilijum (Pt-Be)

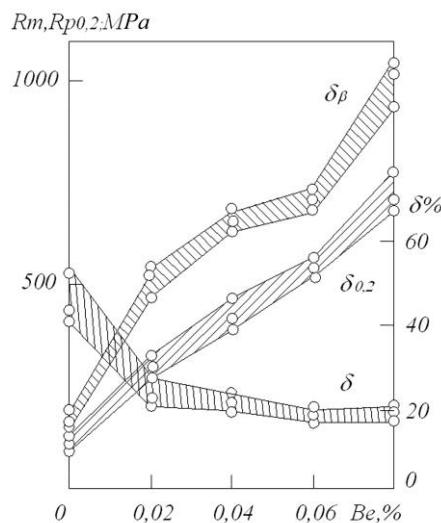
Fazni dijagram stanja Pt-Be nije dovoljno izučen, tako da nije i konstruisan. Prema istraživanjima, rastvorljivost berilijuma u platini u temperaturnom intervalu 800 - 900°C iznosi 0,04 - 0,06% (do 1,28% at.). Primećen je uticaj berilijuma na sniženje temperature topljenja platine. Platina se rastvara u β -Be u znatnim količinama i snižava temperaturu polimorfne transformacije $\alpha \leftrightarrow \beta$. Rastvorljivost platine u berilijumu na 1.100°C iznosi približno 12%.

Svojstva legura sistema Pt-Be proučavana su za male koncentracije legirajućeg elementa, do 0,1% Be. Istraživanja su vršena na žici prečnika 1 mm, dobijenoj izvlačenjem sa stepenom redukcije od 50%. Primećeno je povećanje specifičnog električnog otpora platine sa povećanjem sadržaja berilijuma u leguri, kako je predstavljeno na slici 1, kao i sniženje te karakteristike sa povećanjem temperature termičke obrade žice.



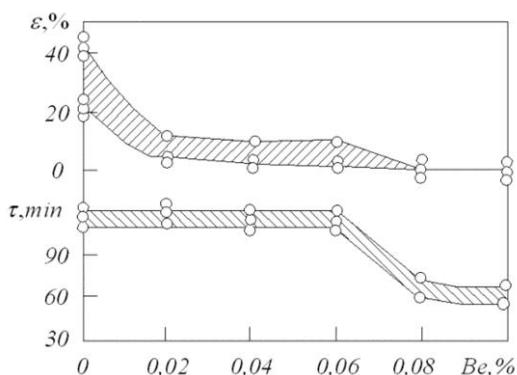
Sl. 1. Zavisnost specifičnog električnog otpora legura Pt-Be od temperature termičke obrade za: 1-Pt; 2-0,025 Be;
3-0,04% Be; 4-0,06% Be; 5-0,08% Be

Legiranjem berilijumom znatno se povećava čvrstoća platine na sobnoj temperaturi, kako je prikazano na slici 2. Zatezna čvrstoća legure platine sa 0,08% Be skoro je pet puta veća u odnosu na vrednost za čistu platinu. Plastičnost legure pri tom smanjena je samo dva puta, ne spuštajući se ispod 18%.



Sl. 2. Uticaj koncentracije berilijuma na čvrstoću i plastičnost na sobnoj temperaturi

Zavisnost zatezne čvrstoće legura Pt - Be na 1.300°C pri opterećenju od 4,3 MPa od koncentracije berilijuma prikazana je na slici 3.



Sl. 3. Uticaj koncentracije berilijuma na zateznu čvrstoću legura Pt-Be na temperaturi od 1300°C i opterećenju od 4,3 MPa

Ispitujući zateznu čvrstoću legura platine sa berilijumom, odnosno vreme do razaranja legure na temperaturi od 1.300°C i opterećenju od 4,3 MPa, utvrđeno je da legure zadržavaju vrednost zatezne čvrstoće čiste platine do koncentracije od 0,06% Be. Dalje povećanje koncentracije berilijuma dovodi do smanjenja vremena razaranja.

Legiranje berilijumom u uslovima ispitivanja značajno smanjuje deformaciju legura pri klizanju, tako da već pri sadržajima berilijuma većim od 0,02% puzanje se odvija na način kao kod nelegirane platine.

Dakle, legiranje platine berilijumom do 0,02% povećava čvrstoću legure na visokim temperaturama. Svako dalje povećanje koncentracije berilijuma bitno ne poboljšava mehaničke karakteristike čiste platine.

Platina – Magnezijum (Pt-Mg)

Dijagram sastava sistema Pt-Mg nije sasvim izučen. U platini se rastvara do 14% (at.) Mg. U sistemu je otkriveno pet jedinjenja. Osobine legura sistema Pt-Mg nisu ispitane.

Platina – Kalcijum (Pt-Ca)

Dijagram sastava sistema Pt-Ca je u potpunosti izučen. On predstavlja složen sistem sa velikim brojem hemijskih jedinjenja. Rastvorljivost jedne komponente u drugoj je neznatna. Svojstva legura sistema Pt-Ca nisu izučena.

Platina – stroncijum (Pt-Sr)

Dijagram sastava sistema Pt-Sr nije konstruisan, tako da i svojstva legura nisu izučena.

Legure platine sa cinkom, kadmijumom i živom (Pt-Zn; Pt-Cd; Pt-Hg)

Izrada dijagrama stanja sistema Pt-Zn, Pt-Cd i Pt-Hg je u toku. Radi se o veoma složenom karakteru dijagrama i značajnoj rastvorljivosti (oko 10% (at.)) sva tri elementa u platini. U sistemima platine sa kadmijumom i cinkom obrazuje se niz hemijskih jedinjenja. Platina sa živom obrazuje amalgame: PtHg_4 , PtHg_2 , PtHg .

Svojstva legura platine sa pomenutim elementima nisu ispitana.

ZAKLJUČAK

Sistemi platine sa elementima II grupe periodnog sistema nisu dovoljno istraživani i samim tim i nisu konstruisani.

Sistemi koji su najviše izučavani su Pt-Be i Pt-Ba. Fazni sistem Pt-Ba nije predmet opisa u ovom radu.

Svojstva legura sistema Pt-Be proučavana su za male koncentracije legirajućeg elementa, do 0,1% Be.

Sa povećanjem sadržaja Be u leguri primećeno je povećanje specifičnog električnog otpora platine, kao i sniženje te karakteristike sa povećanjem temperature termičke obrade.

Zatezna čvrstoća legure platine sa 0,08% Be skoro je pet puta veća u odnosu na vrednost za čistu platinu.

Na temperaturi ispitivanja od 1.300°C i opterećenju od 4.3 MPa legure platine zadržavaju zateznu čvrstoću čiste platine do koncentracije 0,06% Be. Dalje povećanje sadržaja Be u leguri dovodi do smanjenja vremena do razaranja.

Pri sadržaju Be do 0,02% povećava se čvrstoća legura na visokim temperaturama. Svako dalje povećanje koncentracije berilijuma bitno ne poboljšava mehaničke karakteristike čiste platine.

ZAHVALNOST

Autori su zahvalni na finansijskoj podršci Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za projekte TR34029: „Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitaka platine u visoko temperaturnim procesima katalize“ i TR34024: „Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda“.

LITERATURA

- [1] H. Gavin, Platinum Met. Rev. 54 (2010) 166.
- [2] E. Preston, Platinum Met. Rev. 4 (1960) 48
- [3] D. F. Lupton, J. Merker, B. Fischer, R. Völkl, Platinum Materials for the glass industry, 24th International Precious Metals Conference, Williamsburg, Virginia, USA, 1–14 June 2000.
- [4] Y. Ning, Z. Yang, H. Zhao, Platinum Met. Rev. 4 (1996) 80.
- [5] N. Yuantao, Y. Zhengfen, Platinum Met. Rev. 43 (1999) 62.
- [6] B. Trumić, D. Stanković, V. Trujić, J. Min. Metall. Sect. B, 45 (1) (2009) 79.
- [7] B. Wu, G. Liu, Platinum Met. Rev. 41 (1997) 81.
- [8] M. Funabikia, T. Yamadaa, K. Kayanoa, Catal. Today 10 (1991) 33.
- [9] T. Biggs, S.S. Taylor, E. Van der Lingen, Platinum Met. Rev. 49 (2005) 2.
- [10] John C. Wright, Platinum Metals Rev., 46 (2) (2002) 66.
- [11] F. Xiao, F. Zhao, D. Mei, Z. Mo, B. Zeng, Biosens. Bioelectron. 24 (2009) 3481
- [12] I. R. McGill, Platinum Metals Rev., 31 (2) (1987) 74.
- [13] J. Luyten, J. De Keyzer, P. Wollants, C. Creemers, Calphad 33 (2009) 370.
- [14] J. Luyten, C. Creemers, Surf. Sci. 602 (2008) 2491.

BAKAR 42 (2017) 1 COPPER

UDK: 546.98:669.234(045)=163.41

STRUČNI RAD

Oblast: Hemijska tehnologija

DOBIJANJE I RAFINACIJA PALADIJUMA IZ LEGURE PdAg50 ZA IZRADU Pd - HVATAČA

PRESENTATION AND REFINING PADAGUM PADAGED PdAg50 FOR Pd - WHITE PAPER

Dana Stanković, Biserka Trumić, Draško Stanković, Suzana Dragulović

Mining and Metallurgy Institute Bor, 35 Zeleni bulevar, 19210 Bor, Serbia

e-mail: radojka.jonovic@irmbor.co.rs

Izvod

Cilj ovog istraživanja je pobeda paladijuma visoke čistoće za izradu legure PdNi5.

Poboljšanje i poboljšanje paladijuma u kvalitetu od 99,99% predstavlja složen i dug proces koji se sastoji od nekoliko faza:

- rastvaranje legure PdAg50
- selektivno separiranje i prečišćavanje paladijuma
- srebrna pobeda i poboljšanje komercijalnog kvaliteta

Najbolji rezultati rastvaranja legure PdAg50 dobijeni su sa HNO_3 1: 1

Paladijum je selektivno odvojen od srebra i rafinisan na čistoću od 99,99%, od legure PdAg50 rastvora.

Ključne reči: legura, raspadanje, palladim, srebro

Abstract

The aim of this research is winning of the high purity palladium for making alloy PdNi5.

Palladium winning and refining to a quality of 99,99% is a complex and long process, which consists of several phases:

- dissolution of alloy PdAg50
- palladium selective separation and refining
- silver winning and refining to a commercial quality

The best results of alloy PdAg50 dissolution were obtained with HNO_3 1:1

Palladium was selectively separated from the silver and refined to the purity of 99.99%, from alloy PdAg50 solution.

Keywords: Alloy, dissolution, palladim, silver

UVOD

Paladijum spada u platiniku grupu metala pored platine, iridijuma, rodijuma, rutenijuma i osmijuma. Ovi metali se vrlo retko nalaze u zemljinoj kori već prate sulfidne rude bakra i nikla. U ovim ležištima platiniski metali se najčešće

koncentrišu tako da su ova nalazišta najznačajniji izvori za njihovo dobijanje [1,2,3,4].

Paladijum spada u grupu lakih platinskih metala pored Rh i Ru, hemijski je aktivniji od platine tako da lako gradi hemijska jedinjenja.

Predmet ovog rada je dobijanje paladijuma komercijalnog kvaliteta tj. 99,99%Pd iz legure PdAg50 u cilju izrade Pd – hvatača za potrebe hemijske industrije dobijanja azotne kiseline [5].

Paladijum je osnovni metal za izradu paladijumskih hvatača u obliku mrežica koje služe za vezivanje čestica Pt nastalih razlaganjem Pt-katalizatora pri procesu oksidacije amonijaka u industriji dobijanja azotne kiseline. Paladijumski hvatači su legura PdNi5 i za njihovu izradu su potrebni Pd i Ni komercijalnog kvaliteta, sa primesama u okviru propisanih standardom kako nebi dolazilo do dodatnih problema pri korišćenju hvatača u hemijskoj industriji dobijanja azotne kiseline.

U radu je dat postupak dobijanja i rafinacije paladijuma do kvaliteta 99,99%Pd iz sirovine PdAg50 [3,4].

EKSPERIMENTALNA ISTRAŽIVANJA

Za eksperimentalna istraživanja je uzeta legura paladijuma i srebra PdAg50. Analizom legure dobijen je sledeći sadržaj metala: Ag - 50,15%, Pd - 49,69%. Metoda analize je Rendgenska fluorescencija XRFA na aparatu NITON x L3t -900.

Eksperimentalna istraživanja su usmerena na sledeće:

- iznalaženje optimalnog rastvarača za rastvaranje legure PdAg50 i definisanje tehnoloških parametara rastvaranja
- definisanje parametara rafinacije i redukcije do metalnog paladijuma
- selektivno odvajanje i rafinacija srebra do komercijalnog kvaliteta

REZULTATI I DISKUSIJA

Za rastvaranje PdAg50 je korišćeno više rastvarača: HCl 1:1 uz uvođenje Cl_2 – gasa, carska voda HNO_3 : HCl= 1:3 i HNO_3 1:1.

Pri rastvaranju legure praćeni su sledeći tehnološki parametri:

- vreme rastvaranja, 1 sat,
- odnos čvrstog i tečnog, 1:20,
- temperatura rastvaranja je bila promenljiva od 25°C do 80°C uz konstantno mešanje.

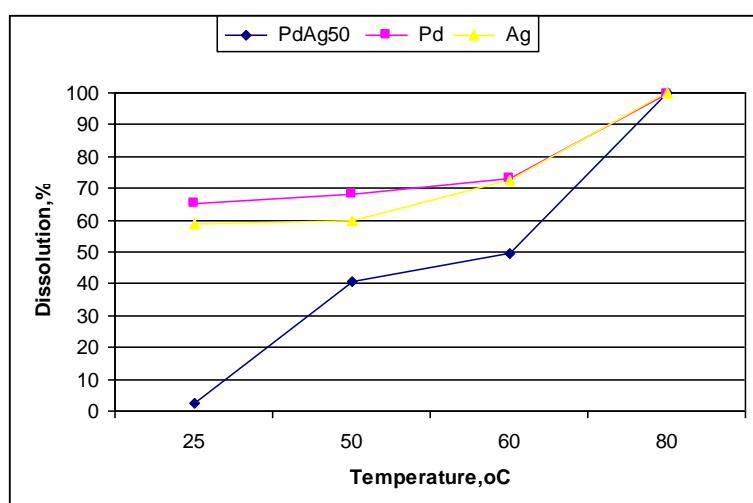
Legura PdAg 50 je najpre pripremljena za rastvaranje tako što je izvaljana u lim debljine 0,5 mm.

Rastvaranjem PdAg50 u HCl 1:1 uz uvođenje Cl_2 pri zadatim uslovima, rastvorilo se 45% PdAg50 na 80°C. Ovakav rezultat rastvaranja u hlorovodoničnoj kiselini uz uvođenje gasovitog hlora je očekivan zbog stvaranja sloja srebro hlorida na površini legure. Sloj srebro hlorida na površini blokira dalje rastvaranje legure i iz tog razloga je nizak procenat rastvaranja[3,4].

Rastvaranjem legure PdAg50 u carskoj vodi pri zadatim uslovima postignut je procenat rastvaranja od 37,9% na temperaturi 50°C.

Rastvaranjem legure PdAg50 u HNO_3 1:1 pri zadatim uslovima dobijeni su najbolji rezultati rasrvaranja. Na temperaturi od 80°C procenat rastvaranja legure PdAg50 je 99,5%.

Rezultati rastvaranja legure PdAg 50, Pd i Ag u HNO_3 1:1 su na slici 1.



Sl. 1. Procenat rastvaranja legure PdAg50, Pd i Ag u HNO_3 u zavisnosti od temperature

Iz dobijenog azotnokiselog rastvora paladijuma i srebra najpre se selektivno odvaja srebro u obliku taloga srebro hlorida a u rastvoru ostaje paladijum. Odvojeno srebro se pod tačno definisanim uslovima uz višestruko rastvaranje i pretaložavanje rafiniše do srebra traženog kvaliteta odnosno do 99,98% Ag.

Nakon odvajanja srebro hlorida azotno kiseli rastvor paladijuma se prevedi u sonokiseli i iz tog rastvora se paladijum pri tačno definisanim uslovima taloži u obliku $Pd(NH_3)_2Cl_2$. Ova operacija pretaložavanja paladijuma se ponavlja dva do tri puta u zavisnosti od kontaminiranosti polazne sirovine [3]. Prečišćeni $Pd(NH_3)_2Cl_2$ se redukuje do metala u strogo definisanim uslovima (temperatura, pH- vrednost rastvora, koncentracija Pd i sl). Eksperimentalno je ispitana niz reducenata ($HCOOH$, $NaCOOH$, $N_2H_4 \times H_2O$) i kao najpovoljniji raducent i za jedan i drugi metal se pokazao hidrazin hidrat. Dobijeni prah paladijuma ovim postupkom je čistoće 99,98% - 99,99%Pd i može se upotrebiti za pripremu legure PdNi5 od koje su izrađeni paladijumski hvatači za potrebe hemijske industrije dobijanja azotne kiseline.

U tabeli 1 dat je hemijski sastav rafinisanog paladijuma čiji kvalitet odgovara ASTM standardu.

Tabela 1. Hemijski sastav rafinisanog paladijuma

Redni broj	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Hemijski elemenat	Pt	Ag	Rh	Ir	Au	Sn	Pb	Zn	Fe	Cu	Si
Sadržaj ppm	<5	4	<5	<5	21	<10	<10	18	25	15	10

Za izradu hemijske analize rafinisanog paladijuma korišćene su sledeće metode: ICP- AES – atomski emisioni spektrometar sa indukovanim kuplovanom plazmom.

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata eksperimentalnih istraživanja najbolji rezultati rastvaranja legure PdAg50 su postignuti sa HNO_3 1:1 na temperature od 80°C. Paladijum je selektivno odvojen od srebra i rafinisan do 99,99% Pt koji se dalje može upotrebiti za izradu Pt-hvatača za potrebe industrije dobijanja azotne kiseline, što je bio cilj ovog rada. Srebro koje je dobijeno iz legure PdAg50 je takođe rafinisano do 99,99% Ag.

ZAHVALNOST

Autori su zahvalni na finansijskoj podršci Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za projekte TR34029: „Razvoj tehnologije proizvodnje Pt katalizatora-hvatača za smanjenje gubitaka platine u visoko temperaturnim procesima katalize“ i TR34004: „Razvoj ekoloških i energetskih efikasnijih tehnologija za proizvodnju obojenih i plemenitih metala kombinacijom bioluženja solventne ekstrakcije i elektrolitičke rafinacije“.

LITERATURA

- [1] F. Xiao, F. Zhao, D. Mei, Z. Mo, B. Zeng, Biosensors and Bioelec., 24 (2009) 3481– 3486
- [2] F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Power Sourc. 171(2007) 448– 456
- [3] L. Jovanović, D. Mitrović, "Technological Process of Regeneration Pt Metal from PtRh, PtRhPd Catalysts", Yu Patent N°4858 (in Serbian)
- [4] L. Jovanović, G. Jovanović, D. Mitrović, "Regeneration and Refining of Platinum, Rhodium and Palladium from the Spent Catalytic Nets", Study1999, Copper Institute Bor (in Serbian)
- [5] D. Stanković, B. Trumić, "Development and Winning of PtRhPd Metal Catalysts for the Production of Nitric Acid ", Study 1999, Copper Institute Bor (in Serbian)

BAKAR 42 (2017) 1 COPPER

UDK: 628.4:340.134(045)=163.41

STRUČNI RAD

Oblast: Zaštita životne sredine

UPRAVLJANJE OTPADOM UVOĐENJEM EVROPSKIH REGULATIVA NA PRIMERU OPŠTINE KRAGUJEVAC – I DEO

INTRODUCING THE EUROPEAN LEGISLATION IN THE WASTE MANAGEMENT AND APPLICATION IN THE MUNICIPALITY OF KRAGUJEVAC – I PART

Vesna Krstić¹, Marko Radotić², Jane Paunković²,
Violeta Jovanović², Branka Pešovski¹

¹Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni bulevar 35, 19210 Bor, Srbija,
e-mail: vesna.krstic@irmbor.co.rs

²Fakultet za menadžment Zaječar, Univerzitet "Džon Nezbit" Beograd,
Park šuma Kraljevica bb, 19000 Zaječar

Izvod

Prostorni plan Republike Srbije za period od 2012. do 2020. godina utvrđuje posebnu ulogu građova, lokalnih uprava kao nosioce razvoja uključivanjem svojih teritorijalnih potencijala, vrednosti i resursa u skladu sa regionalnim specifičnostima i realnim kapacitetima na održiv način. Funkcionalna područja oko većih urbanih centara, obuhvatajući seoska naselja, imaju posebnu ulogu u jačanju regionalnog razvoja Republike Srbije. Poseban značaj ima grad Kragujevac, kao najveći urbani centar centralne Srbije i seoska područja koja pripadaju njegovoj gradskoj teritoriji. U ovom radu će se, kroz analize problema divljih deponija, u period od 2012. do 2015. god. ispitati realni doprinos upravljanja otpadom na seoskim područjima grada Kragujevca koji je u tom periodu uspostavljen. Rezultati pokazuju da je neophodno upotpuniti sistem formiranjem potrebnog broja skupljačkih stanica adekvatno opremljenih.

Ključne reči: Upravljanje otpadom, monitoring, životna sredina

Abstract

In a period from 2012 to 2020th year, the Republic of Serbia should be determine the special role of cities, local governments as well as the holders of development including their territorial potentials, values and resources with regional specificities and real capacities in a sustainable manner. Functional areas around the major urban centers, including villages, have a special role in a regional development of Serbia. A particularly important has the city of Kragujevac, the largest urban center in central Serbia and rural areas belong to its city territory. The analysis of the problems of illegal dumps in the period from 2012 to 2015, and the real contribution of waste management in rural areas of the city of Kragujevac was discussed. The results show that a necessary better organization of centers and adequately system formation for the waste collection.

Keywords: automobile catalysis, precious metals, pollution

1. UVOD

Upravljanje otpadom se definiše kao aktivnost "prikupljanja, transporta, prerade, recikliranja, odlaganja i monitoringa" otpada na način koji minimalizuje štetu na Zemlji [1]. Prevelike količine otpada izazvaju povećanje efekata staklene bašte, čime doprinose globalnom zagrevanju Zemlje [2]. Jedan od globalnih trendova je nula otpad [3]. Nula otpad je filozofija koja ima za cilj da eliminiše količinu otpada putem recikliranja ili odlaganja [4]. Takođe je poznato da u poslednjoj dekadi, čvrsti otpad nije analiziran kao problem globalnog zagrevanja [5].

Izrada planova upravljanja otpadom na nacionalnom, regionalnom i lokalnom nivou je jedan od najznačajnijih elemenata politike EU u oblasti upravljanja otpadom. Donošenjem Strategije upravljanja otpadom za period od 2012. do 2019. godina, usvajan je Zakona o upravljanju otpadom i velikog broja podzakonskih akata, čine se veliki napor da se uspostavi sistem integralnog upravljanja otpadom. Uspostavljanje ovog sistema je dugoročan proces i potrebno je vreme za implementaciju svih strateških i zakonskih opredeljenja.

Implementacija regionalnog koncepta upravljanja otpadom je od velike važnosti jer podrazumeva objedinjen, efikasan sistem upravljanja otpadom. Prostorni plan Republike Srbije za period od 2012. do 2020. godina utvrđuje posebnu ulogu gradova, lokalnih uprava kao nosioce razvoja uključivanjem svojih teritorijalnih potencijala, vrednosti i resursa u skladu sa regionalnim specifičnostima i realnim kapacitetima na održiv način. Funkcionalna područja oko većih urbanih centara, obuhvatajući seoska naselja, imaju posebnu ulogu u jačanju regionalnog razvoja Republike Srbije. Održivi razvoj u svim njenim segmentima je od bitnog značaja za zaštitu čovekove okoline [6-10].

Posebno značajna prostorna celina sa karakterističnim geografskim, funkcionalnim, privrednim, ekonomskim, agrarnim, poljoprivrednim, sociološkim i istorijskim vrednostima je grad Kragujevac, kao najveći urbani centar centralne Srbije, kao i seoska područja koja pripadaju njegovoj gradskoj teritoriji. Ovo područje ima kapacitete i preduslove da postane ekonomski razvijeno sa poljoprivrednom proizvodnjom, posebno organske hrane u očuvanjo, zdravoj životnoj sredini. Opremanjem seoskih naselja savremenom komunalnom infrastrukturom stvaraju se uslovi za unapređenje kvaliteta života stanovništva.

Kroz analize problema divljih deponija u periodu od 2012. do 2015. god., u radu je prikazan realan doprinos upravljanja otpadom na seoskim područjima grada Kragujevca, koji je u tom periodu uspostavljen. Analizirane su karakteristike seoskih područja grada Kragujevca, upravljanje otpadom na

seoskim područjima Kragujevca, kao i problematika uklanjanja i saniranja divljih deponija na navedenim područjima.

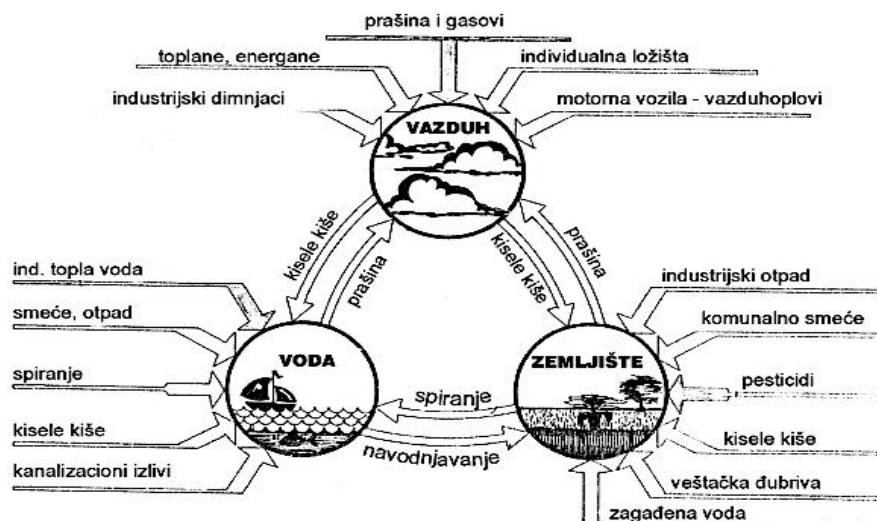
1.1. Otpad i problematika otpada

Pod otpadom se podrazumeva svaki materijal ili predmet koji nastaje u toku obavljanja proizvodne, uslužne ili druge delatnosti, predmeti isključeni iz upotrebe, kao i otpadne materije koje nastaju u potrošnji i koje sa aspekta proizvođača, odnosno potrošača nisu za dalje korišćenje i moraju se odbaciti. Neadekvatno upravljanje otpadom predstavlja jedan od najvećih problema sa aspekta zaštite životne sredine Republike Srbije i isključivo je rezultat neadekvatnog stava društva prema otpadu. On se prvi put javio u periodu ubrzane industrijalizacije zemlje, koga je pratila realna opasnost od iscrpljivanja nekih strateških resursa u vrlo kratkom vremenskom periodu i progresivni rast ukupne količine svih vrsta čvrstog otpada. Ta dešavanja nije pratila odgovarajuća politika zaštite životne sredine [11].

Podela otpada može se izvršiti na nekoliko načina. Najčešće se, kao kriterijum uzima vrsta materijala od kojeg je odbačeni predmet sačinjen (lim, hartija, staklo, organski materijal, voda itd.) što je pogodno i za razvrstanje u cilju reciklaže. Takođe, kriterijum može biti i izvor otpada (npr. domaćinstvo, fabrika, bolnica,...), jer se na taj način može uvideti potencijalna opasnost od odbačenog materijala u cilju bezbednijeg odlaganja [12, 13]. Otpad se može podeliti na:

- Opasan otpad - Otpad koji ima bar jedno od svojstava koje ga čine opasnim (eksplozivnost, zapaljivost, sklonost oksidaciji, akutna otrovnost, infektivnost, sklonost koroziji, u kontaktu sa vazduhom oslobađa zapaljive gasove, u kontaktu sa vazduhom ili vodom oslobađa otrovne supstance, sadrži toksične supstance sa odloženim hroničnim delovanjem, ima ekotoksične karakteristike), kao i ambalaža u kojoj je bio ili jeste spakovan opasan otpad.
- Komunalni otpad - Otpad iz domaćinstava (kućni otpad), odnosno otpad koji se sakuplja sa određene teritorijalne celine, najčešće opštine, u skladu sa propisima i planovima opštine.
- Komercijalni otpad - Otpad koji nastaje u preduzećima, ustanovama i drugim institucijama koje se u celini ili delimično bave trgovinom, uslugama, kancelarijskim poslovima, sportom, rekreacijom ili zabavom, osim otpada iz domaćinstva i industrijskog otpada.
- Ambalažni otpad - Svaka ambalaža ili ambalažni materijal koji ne može da se iskoristi u prvobitne svrhe, izuzev otpada nastalog u procesu proizvodnje ambalaže.

- Industrijski otpad - Otpad iz bilo koje industrije ili sa lokacije na kojoj se nalazi industrija, osim otpada iz rudnika i kamenoloma.



Sl. 1. Lanac procesa i zagađenja životne sredine [13].

1.2. Pregled zakonodavstva Evropske unije u oblasti upravljanja otpadom uvedenih u Republici Srbiji

Industrija otpada u EU ostvaruje 24 milijarde evra godišnje i zapošljava pola miliona ljudi [14]. Grupa propisa EU kojima se reguliše oblast upravljanja otpadom jedna je od najrazvijenijih u okviru grupe propisa u oblasti životne sredine. Od ukupno 741 propisa, koji se nalaze u kategoriji zaštite životne sredine, na oblast upravljanja otpadom i čistih tehnologija, kao jednu od deset podgrupa propisa, izdvojeno je 73 propisa [15].

Ciljevi Republike Srbije u oblasti upravljanja otpadom određeni su opštim opredeljenjem vezanim za članstvo u EU. Odgovarajućim strateškim dokumentima i propisima, koji su usklađeni sa politikom i propisima EU definisani su specifični ciljevi i rokovi za ostvarivanje.

Strategija upravljanja otpadom za period od 2010. do 2019. god. i Akcioni plan za period od 2010. do 2014., utvrđuju opšte okvire nacionalne politike. Pored toga, treba imati u vidu i druga strateška dokumenta koja mogu biti od značaja za ovu oblast kao što su: Nacionalni program zaštite životne sredine, Nacionalna strategija održivog razvoja, Strategija prostornog razvoja Republike Srbije od 2009. do 2020., Prostorni plan Republike Srbije, Nacionalna strategija za uključivanje Republike Srbije u mehanizam čistog

razvoja Kjoto protokola za sektore upravljanja otpadom, poljoprivrede i šumarstva, Strategija uvođenja čistije proizvodnje u Republici Srbiji itd. [16].

Osnovni elementi politike EU u oblasti upravljanja otpadom propisani su relevantnim odredbama Ugovora o funkcionisanju EU, u delu koji se odnosi na životnu sredinu, Šestog akcionog programa EU u oblasti životne sredine, Tematske strategije o prevenciji i reciklaži otpada i drugih strateških dokumenata. Stav da održivo upravljanje resursima predstavlja jednu od ključnih pretpostavki za ostvarivanje ciljeva održivog razvoja, ugrađen je u osnove politike EU u ovoj oblasti.

Izrada planova upravljanja otpadom na nacionalnom, regionalnom i lokalnom nivou smatra se jednim od najznačajnijih elemenata politike EU u oblasti upravljanja otpadom.

Smatra se da je Srbija uskladila svoje zakonodavstvo sa ključnim politikama EU vezanim za upravljanje otpadom i opasnim otpadom i u značajnoj meri usaglasila svoje zakonodavstvo sa pravnim tekovinama EU o ambalaži i ambalažnom otpadu, kao i o posebnim tokovima otpada [17].

Međutim, primenu zakona otežava nizak nivo prikupljanja otpada u ruralnim sredinama, hiljade divljih deponija i odsustvo postrojenja za preradu opasnog otpada.

Grupa propisa EU kojima se reguliše oblast upravljanja otpadom jedna je od najrazvijenijih u okviru grupe propisa u oblasti životne sredine. M. Stevanović sa saradnicima je dala pregled zakonodavstva evropske unije iz oblasti zaštite voda, kao i standardne metode za kontrolu kvaliteta voda [18].

2. METODOLOGIJA RADA I EKSPERIMENTALNI PRISTUP

U istraživanju primjenjen je standardni metodološki postupak koji se sastoji od deskriptivnog metoda, analize i sinteze. Integralno upravljanje otpadom podrazumeva sagledavanje otpada od njegovog nastajanja, minimizacije, preko sakupljanja, transporta, tretmana do odlaganja. Ukoliko se želi održivi sistem upravljanja otpadom, neophodno je sagledati sve opcije tretmana otpada.

Odluka o izboru najpogodnije opcije za tretman se donosi kroz analizu životnog ciklusa otpada, koji sadrži i karakteristike sredine i lokacije na kojoj otpad nastaje.

2.1. Integralni sistem upravljanja otpadom

Integralno upravljanje otpadom predstavlja sistem upravljanja koji obuhvata sve tokove otpada u svim njihovim fazama od nastanka, preko sakupljanja, selekcije i reciklaže, tretmana do konačnog odlaganja [19].

U Srbiji je praktično jedini način upravljanja otpadom, odlaganje na lokalne deponije koje, sa veoma malo izuzetaka, ne zadovoljavaju ni osnovne

higijenske i tehničko-tehnološke uslove, a pored svega neka od postojećih odlagališta su praktično popunjena. U Srbiji je, prema postojećem stanju, vrlo malo deponija koje se mogu uključiti u sanitарне deponije.

Integralni sistem upravljanja otpadom predstavlja niz delatnosti i aktivnosti koji podrazumeva [11,20]: prevenciju nastajanja otpada, smanjenje količine otpada i njegovih opasnih karakteristika, tretman otpada, planiranje i kontrolu delatnosti i procesa upravljanja otpadom, transport otpada, uspostavljanje, rad, zatvaranje i održavanje postrojenja za tretman otpada, monitoring, savetovanje i obrazovanje u vezi delatnosti i aktivnosti na upravljanju otpadom.



Sl. 2. Hijerarhija aktivnosti u integralnom sistemu upravljanja otpadom [11]

Koncept hijerarhije, slika 2, ukazuje da je najefektivnije rešenje za životnu sredinu smanjenje stvaranja otpada. Tamo gde ono nije praktično primenljiv, proizvodi i materijali mogu biti iskorišćeni ponovo, bilo za istu ili drugu namenu, kroz reciklažu ili kompostiranje, ili za dobijanje energije. Samo ako ni jedna od prethodnih opcija ne daje odgovarajuće rešenje otpad treba odložiti na deponiju.

3 REZULTATI I DISKUSIJA

Osnovni zadatak u analizi divljih deponija prema broju lokacija i zapremini odloženog otpada u seoskim područjima grada Kragujevca u periodu od 2012. do 2015. god. je bio izdvojiti podatke iz popisa divljih deponija koji se odnose na seoska područja tj. 56 sela na teritoriji grada Kragujevca.

U tabelama 1, 2 i 3, dati su podaci za celokupnu teritoriju grada, njegovo urbano područje, prigradsko područje i seoska područja, koja su obuhvaćena kompletном analizom za period iz 2012. godine.

Tabela 1. Spisak divljih deponija na području grada Kragujevca u 2012. god.,
gradsko područje

Gradsko područje			
Red. br.	M. zajednica	Naziv ili lokacija deponije	Zapremina (m ³)
1	1. Maj	Ulica Svetozara Markovića br. 68 (i ostale)	195
2	21. Oktobar	Ulica Voje Radića (na vrhu ulice) (i ostale)	3,5
3	Bagremar	U ulici Bulevar Kraljice Marija (i ostale)	5
4	Vašarište	U Kolubarskoj ulici br. 1 (i ostale)	2
5	Erdoglija	Ugao Skerlićeve i Ilike Kolovića (i ostale)	14
6	Lepenica	Gajeva ulica (i ostale)	30
7	Palilula	Ispred naselja Licika preko puta OMV pumpe	5
8	Pivara	Ulica Teslina (i ostale)	126
9	Stanovo	Stara ciglana u Stanovu (i ostale)	4000
10	Sušica	Na kraju ulice sunčani breg (i ostalo)	200
11	Heroj F. Kljajić	Na kraju ulice Kaštelske (slepa ulica) (i ostalo)	17
12	Centar	U Karađorđevoj ulici (i ostale)	2
UKUPNO: 29 lokacija			4599,5

Tabela 2. Spisak divljih deponija na području grada Kragujevca u 2012. god.,
prigradsko područje

Prigradsko područje			
Red. br.	M. zajednica	Naziv ili lokacija deponije	Zapremina (m ³):
1	Beloševac	Kod prvog mesnog groblja (i ostalo)	95
2	Bresnica	Ulica Bresnička br.77 ispod Teferić. groblja	22
3	Veliko polje	Ugao ulice Brionske i Ružice Vasikić (i ostalo)	488
4	Vinogradi	Kod Čomića vile (i ostalo)	5000
5	Denino brdo	Ulica Sime Živkovića iza broja 10 (i ostalo)	70
6	Ždraljica	Deo ulice Svetislava Vuksanovića (i ostalo)	170
7	Ilićevo	Međupružje	240
8	Korićani	Na drenovačkom putu (i ostalo)	210
9	Male Pčelice	Na lokalnom putu za Draču (i ostalo)	920
10	Petrovac	Ulica Bata Lakina (pored puta kod majdانا)	60
11	Teferić	Hadži Kalfina (i ostalo)	90
12	Uglješnica	Pored reke Uglješnice, desna strana (i ostalo)	5
13	Šumarice	"Klakura" u ulici Dragojla Dudića (i ostalo)	50
UKUPNO: 61 lokacija			7525,0

Tabela 3. Spisak divljih deponija na području grada Kragujevca u 2012. god., seoska područja

Seoska područja					
Red. br.	M. zajednica	Zapremina (m ³)	Red. br.	M. zajednica	Zapremina (m ³)
1	Adžine livade	80	25	Jabuče	25
2	Botunje	20	26	Jovanovac	55
3	Bukurovac	30	27	Kamenica	300
4	Vel. Sugubina	50	28	Korman	70
5	Vel. Pčelice	350	29	Kutlovo	170
6	Veliki Šenj	70	30	Lužnice	220
7	Vinjište	50	31	Mala Vrbica	50
8	Vlakča	100	32	Maršić	240
9	Goločelo	400	33	Masloševo	10
10	Gornje Grbice	120	34	Novi Milanovac	20
11	Gor. Jarušice	45	35	Opornica	60
12	Gornje Komarice	50	36	Pajazitovo	130
13	Grošnica	2870	37	Poskurice	10
14	Divostin	10	38	Prekopeča	30
15	Dobrača	150	39	Ramača	165
16	Donja Sabanta	300	40	Resnik	250
17	Donje Grbice	380	41	Rogojevac	235
18	Donje Komarice	240	42	Stragari	360
19	Dragobrača	40	43	Trmbas	250
20	Drača	140	44	Ugljarevac	260
21	Drenovac	95	45	Cvetojevac	150
22	Dulene	180	46	Cerovac	350
23	Duriselo	130	47	Čumić	100
24	Erdeč	77	48	Šljivovac	12
Ukupno: 152 lokacije					9619

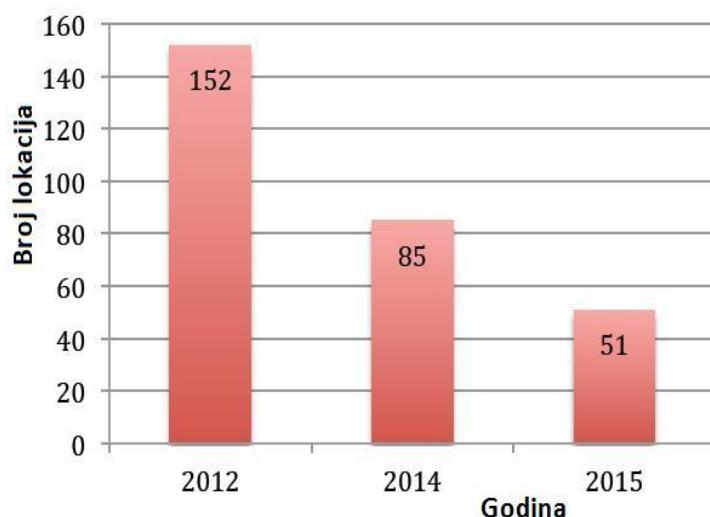
U tabelama 1, 2 i 3 su dati podaci za analizu za 2012. god., kada je u sistem prikupljanja i odvoženja otpada Javnog komunalnog preduzeća "Čistoća", obuhvatilo sva seoska područja. Do tada je otpad na seoskim područjima odlagan na mestima koje je stanovništvo samostalno formiralo (seoska đubrišta) i na mestima na kojima je samoinicijativno nekontrolisano odlagan otpad (divlje deponije). U 2012. god. na seoskim područjima evidentirano je 152 divlje deponije, zapremine 9619 m³, tabela 3. U 8 sela nisu postojale divlje deponije.

U 2014. god. na seoskim područjima je evidentirano 85 divljih deponija, što je za 67 manje od broja deponija za 2012. god., tj. procenat smanjenja broja divljih deponija je za 44%. Zapremina odloženog otpada je 8783,83 m³ što je

za $835,17 \text{ m}^3$ manje u odnosu na 2012. god. Procenat smanjenja količine odloženog otpada je oko 9% što znači da je otklonjen veći broj deponija sa manjom količinom otpada. Na teritoriji 20 sela nisu evidentirane divlje deponije u 2014. god.

U 2015. god. na seoskim područjima evidentirana je 51 divlja deponija, što je u odnosu na 2014. god., smanjenje za 34 divlje deponije, odnosno 40%. Na teritoriji 31 sela nisu evidentirane divlje deponije.

Za posmatrani period od 2012. do 2015. god., broj divljih deponija smanjen je za 101 tj. za 66,4% dok je zapremina odloženog otpada smanjena za 6753 m^3 tj. 70,2%.



Sl. 3. Broj lokacija divljih deponija na seoskim područjima grada Kragujevca za period od 2012. do 2015. god.

Na slici 3 uočava se povećanje broja sela bez divljih deponija u periodu od 2012. do 2015. god. U 2015. god. divlje deponije se ponovo pojavljuju (recidivi) u sedam sela sa ukupnom zapreminom od 483 m^3 , što je 1,3% u odnosu na predpostavljene količine otpada na godišnjem nivou.

Broj divljih deponija se smanjuje u svakoj od kategorija podela sela prema broju stanovnika. U periodu od 2012. do 2014. u naseljima u kojima živi manje od 500 stanovnika (32 naselja) broj deponija se znatno smanjuje (56,6%) u odnosu na početno stanje, dok se ukupna zapremina odloženog otpada povećava sa 3319 m^3 na 3729 m^3 , odnosno 12,4% u odnosu na početno stanje. To se događa i u selima od 500 do 1000 stanovnika (18 naselja).

Takvo kretanje povećanja zapremine otpada na smanjenom broju divljih deponija ukazuje da sistem prikupljanja i odvoženja otpada sa seoskih područja

nije u potpunosti efikasan. Prikupljanje otpada samo u kese od 140 L u selima do 500, a naručito u selima od 500 do 1000 stanovnika, ne može da zadovolji ukupne potrebe seoskih domaćinstava.

Najefikasnije se uklanjuju divlje deponije u šest sela sa najvećim brojem stanovnika (Resnik, Dragobraća, Jovanovac, Grošnica, Čumić i Desimirovac). Od 22 divlje deponije sa 3315 m^3 otpada, u 2012. god. otklonjeno je 11 (50%) deponija i 3099 m^3 (94%) otpada.

U selima do 500 stanovnika u 2015. god. ponovo je uspostavljeno sedam divljih deponija sa 418 m^3 otpada. U selima od 500 do 1000 stanovnika u 2015. god. uspostavljene su dve divlje deponije sa 35 m^3 otpada. Dok u selima preko 1000 stanovnika ponovo su uspostavljene dve divlje deponije sa 30 m^3 otpada.

4. ZAKLJUČAK

Sadašnji nivo sistema upravljanja otpadom na seoskim područjima grada Kragujevca, ne može u potpunosti da prati produkciju otpada. Neophodno je sistem upotpuniti formiranjem potrebnog broja skupljačkih stanica adekvatno opremljenih.

Nastanak divljih deponija može se sprečavati i restriktivnom kaznenom politikom što do sada nije dalo željene rezultate.

Uvođenje integralnog sistema upravljanja otpadom se ne odvija istim intenzitetom u lokalnim samoupravama, što zavisi od njihovih mogućnosti i problema u upravljanju otpadom koji su u lokalnim sredinama različiti i neravnomerno izraženi.

U Republici Srbiji su identifikovani sledeći problemi u upravljanju otpadom: nedovoljna infrastruktura za tretman i odlaganje otpada, zajedničko odlaganje komunalnog i opasnog otpada iz domaćinstava, nedostatak podataka o sastavu i tokovima otpada, nepostojanje postrojenja za skladištenje, tretman i odlaganje opasnog otpada, zagađenje zemljišta, površinskih i podzemnih voda otpadom, divlje deponije u gradskom, prigradskom i seoskom području.

Suštinski uslov unapredjenja kvaliteta života na seoskim područjima opštine Kragujevc, podrazumeva uklanjanje otpada odlaganog dugi niz godina na divljim deponijama i uspostavljanje funkcionalnog sistema skupljanja otpada, tako da se izbegne ponovno formiranje divljih deponija.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je proistekao iz projekata: TR34004 i TR34029 koji su finansirani od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, na čemu se autori zahvaljuju.

LITERATURA

- [1] A. Demirbas, Energy. Convers. Manag., 52 (2011) 1280-1287.
- [2] S. Kumar, A. Mondal, S. Gaikwad, S. Devotta, R. Singh. Atmos. Environ., 38 (29) (2004) 4921-4929.
- [3] E. C. Gentil, D. Gallo, T.H. Christensen, Waste Manag., 31 (12) (2011) 2371-9.
- [4] T. Curran, I. Williams, J. Hazard Mater., 207 (2012) 3-7.
- [5] O. Buenrostro, G. Bocco, S. Cram, Resour. Conserv. Recycl., 32 (1) (2001) 29-41.
- [6] J. Paunkovic, V. Jovanovic, D. Mihajlovic, Intern. J. Business Econ. Strat. (IJBES), 2 (1) (2014).
- [7] B. Ilić, D. Mihajlović, Min. Metall. Eng. Bor, 1 (2014) 85-95.
- [8] B. Ilić, D. Stojanović, V. Jovanović, D. Mihajlović, J. Agricult. Sci. Tech. B, 2 (12A) (2012) 49-59.
- [9] S. Miletić, D. Bogdanović, J. Paunković, Min. Metall. Eng. Bor, 2 (2015) 181-192.
- [10] S. Miletić, D. Bogdanović, D. Milanović, Min. Metall. Eng. Bor, 3 (2016) 71-82.
- [11] Agencija za zaštitu životne sredine, Otpad i upravljanje otpadom, 2013. Retrieved from <http://www.sepa.gov.rs/index.php?menu=207&id=202&akcija=showXlinked>
- [12] Environmental Protection Angency, European waste catalogue and hazardous waste list. Environmental Protection Agency, Ireland, 2002.
- [13] Branković R., Marjanović Z. Reciklaža kao elemnt zaštite životne sredine, 2006.
- [14] Privredna komora Srbije, Deponije u Srbiji - uzrok ili rešenje problema (Vol. 1), Beograd: Central European Development Forum, 2014.
- [15] Radna grupa za životnu sredinu, Životna sredina analize i preporuke, Evropski pokret u Srbiji, 2012
- [16] Radna grupa za životnu sredinu, Upravljanje otpadom i lokalni planovi - analize i preporuke, Nacionalni konvent o Evropskoj Uniji, 2011.

- [17] Evropska Komisija, Analitički izveštaj EU komisije upućeno Evropskom Parlamentu, Evropska Komisija, Brisel, 2011.
- [18] M. Stevanović, A. Jegdić, V. Pavelkić, Bakar, 40 (1) (2015) 124-128.
- [19] H. Stevanović, J. Stepanov, D. Prokić, L. Ćurčić, N. Žugić, A. Mihajlov, Reciklaža i održivi razvoj, 6 (7) (2013).
- [20] G. Kayakutlu, T. Daim, M. Kunt, A. Altay, Y. Suharto, Renew. Sustain. Eng. Reviews, 74 (2017) 1323-1335.

BAKAR 42 (2017) 1 COPPER

UDK: 006.1(045)=163.41

ORIGINALNI NAUČNI RAD

Oblast: Menadžment kvalitetom

VIŠEKRITERIJUMSKA ANALIZA SPECIFIČNOG OKRUŽENJA KONTEKSTA ORGANIZACIJE - ISO 9001:2015

MULTI-CRITERIA ANALYSIS SPECIFIC ENVIRONMENT CONTEXT OF AN ORGANIZATION - ISO 9001: 2015

Slavica Miletic¹, Dejan Bogdanović², Dragan Milanović¹,
Vesna Conić¹, Zdenka Stanojević Šimšić¹

¹Institut za rударство и металургију Бор, Зелени Булевар 35, Бор,
e-mail: slavica.miletic@irmbor.co.rs

²Универзитет у Београду, Технички факултет Бор, Војске Југославије 12, Бор
e-mail: dbogdanovic@tfbor.bg.ac.rs

Izvod

U radu je prikazana AHP (Analitički Hjерархијски Процес) analiza uticaja specifičnog okruženja zainteresovanih strana konteksta organizacije.

Analizirana su specifična okruženja organizacije: klijenti, dobavljači, konkurenti i javni pritisak grupa. Uradena analiza pokazuje da najveći uticaj na kontekst organizacije imaju konkurenti (C3) sa težinskim koeficijentom 0,507.

Specifično okruženje uključujući spoljne snage imaju direktni i efikasan uticaj na kontekst organizacije. Kontekst organizacije je nova klauzula ISO 9001:2015, pod tačkom 4. koja zahteva analizu potreba i zahteva internih i eksternih zainteresovanih stana od organizacije.

Analiza nam daje relevantne činjenice za svrhu i strateško opredeljenje organizacije i za planiranje sistema menadžmenta kvalitetom.

Ključне речи: Specifično okruženje, AHP metoda, kontekst organizacije

Abstract

This paper presents an AHP (Analytical Hierarchy Process), analysis of the influence of specific environments stakeholder context organization.

Analyzed the specific environment of the organization: customers, suppliers, competitors and public pressure groups. Analysis carried out shows that the largest influence on the context of the organization are competitors (C3) with a weight coefficient of 0.507.

Specific environment including external forces have a direct and effective impact on the context of the organization. The context of the organization's new Klauz ISO 9001: 2015, under item 4, which requires an analysis of the needs and requirements of internal and external stakeholders of the organization from the apartment.

The analysis gives us a relevant fact for the purpose and strategic orientation of the organization and planning of quality management systems.

Keywords: Specific environments, AHP method, Context organizations

1. UVOD

Višekriterijumska analiza postojećeg specifičnog okruženja, analiza sadašnjosti pripada strategijskom planiranju organizacije. Strategija je obrazac za kako i na koji način organizacija može da postigne nameravane ciljeve. Naučni menadžment planira, implementira, kontroliše strategiju organizacije, definiše jezgro strategije i organizacione ciljeve. Ciljeve menadžment mora ostvariti racionalnim korišćenjem raspoloživih resursa u optimalnom vremenu a to sve u skladu sa potrebama zainteresovanih strana. Jezgro strategije obuhavata: misiju, viziju i merljive ciljeve koje treba ispuniti. Profesionalni menadžeri određuju svrhu i strateško opredeljenje organizacije, misiju i viziju. Misija opsuje svrhu organizacije i navodi razloge njenog postojanja. Vizija daje relnu sliku organizacije u budućnosti, daje odgovor na pitanje - Šta želi organizacija da postigne? Na primer vizija 3M kompanije je „Biti inovativan i svoje korisnike zadovoljiti“. Izbor pravilne strategije, misije i vizije od profesionalnog menadžera zahteva analizu internog i eksternog okruženja. Informacije iz okruženja su promenljive i nejasne. Sa kvalitetnim i efikasnim analizom organizacija može da raste, razvija se i postigne konkurentnu poziciju.

Specifično okruženje uključuju spoljne snage (zainteresovane strane) koje imaju direktni i brz uticaj na postupke i odluke menadžera. Ono direktno utiče na postizanje strategijskih ciljeva organizacije i može da ugrozi organizaciju svojim specifičnim zahtevima.

Analiza spoljnih snaga je alat koji koristi organizacija za identifikaciju zainteresovanih strana. Analiza je urađena implementacijom AHP metode. Analiziran je uticaj sposobnosti spoljnih snaga na radno okruženje organizacije. Primenjena metododologija određuje koja grupa najviše utiče na kontekst organizacije zbog strategijskog planiranja organizacije što je i cilj rada.

Kontekst organizacije je nova klauzela ISO 9001:2015, određena pod tačkom 4. i zahteva od organizacije da (ISO 9001:2015):

- Odredi eksterna i interna pitanja koja su relevantna svrsi i strateškom opredeljenju.
- Odredi zainteresovane strane koje su relevante za sistem menadžmena kvalitetom (QMS).
- Odredi zahteve svih zainteresovanih strana koje su relevantni za QMS.
- Prati i preispita (sve gore navedenog).

Metode višekriterijumske analize su alati koji pomažu menadžerima da urade kompletну analizu specifičnog okruženja konteksta organizacije. Uz pomoć VKO metoda savremeni menadžeri definišu zadate ciljeve, predlažu moguće alternative, definišu kriterijume za merenje ciljeva, određuju njihove težinske koeficijente, transformišu mere kriterijuma u srazmerne jedinice, biraju

i implementiraju matematički algoritam za rangiranje alternative i vrše izbor najpovoljniji od njih [1]. Prednost ovih metoda je što rešavaju konflikte probleme, finansijske i nefinansijske a zatim kvalitativne i kvantitativne. Prilikom analize VKO metode koriste različite softvere. Najpoznatije VKO metode su: AHP (Analitički Higerarhijski Proces), TOPSIS, ELECTRE, PROMETHEE, SWARA, MULTIMORA, Viktor metoda i druge. Literaturni podaci pokazuju da su VKO metode našle široku primenu za rešavanje relnih problema. Radovi novijeg datuma su: Bogdanović et al., 2017 [2]; Miletić, 2017[3]; Miletić et al., 2017[4]; Urošević et al., 2017[5]; Karabašević et al. 2016[6]; Miletić et al., 2016a[7]; Miletić et al., 2016b[8]; Stanujkić et al., 2016[9]; Miletić et al., 2015[10]; Karabašević et al., 2015[11] i dr.

Dobijeni rezultati analize specifičnih okruženja, menadžerima pomažu pri izbora strategije organizacije, jačanje poslovne konkurentnosti, poziciranje organizacije i povećanje profita.

Poznavajući specifična okruženja i njihovu analizu organizacije će uspešnije da zadovolje svoje i njihove potrebe i potrebe svih zainteresovanih strana.

2. SPECIFIČNO OKRUŽENJE KONTEKSTA ORGANIZACIJE

Pod specifičnim okruženjem se podrazumevaju one spoljne snage koje direktno utiču na poslovanje organizacije. Specifično okruženje čine sektori okruženja sa kojima je jedna organizacija u direktnoj interakciji. Sektori okruženja imaju različiti značaj za svaku organizaciju i uvek mogu pozitivno ili negativno da utiču na nju. Organizacije zavise od ovih spoljnih grupa kao izvora inputa (sredstava) i outputa (roba i usluga). Menadžeri imaju tu ulogu da razmotre svoje interesne pri donošenju odluka da preduzmu dalje korake. Prvo treba da utvrde koje grupe najviše utiču na kontekst organizacije i utiču na njihove odluke.

Glavne snage specifičnog okruženja koji utiču na organizacije i odluke menadžera su: klijenti, dobavljači, konkurenti i javni pritisak grupa.

3. ANALIZA SPECIFIČNOG OKRUŽENJA PRIMENOM AHP METODE

Metoda analitički higerarhijski proces (AHP) pripada grupi metoda višekriterijuskog odlučivanja (VKO) koju je razvio Tomas Saaty, 1980 [12], koja se zasniva na razlaganju složenog problema u hirarhiji. Prvo se nalazi cilj, onda kriterijumi i podkriterijumi i na kraju moguće alternative, ilustracija data na slici 1.

AHP metoda ima tu mogućnost identifikacije i analize konzistentnosti u procesu upoređivanja elemenata hirarhije.

Tabela 1. Glavne snage specifičnog okruženja-Kriterijumi

Kriterijumi	Naziv	Opis
C ₁	Klijenti ili korisnici (kupci):	Organizacije postoje da bi zadovoljile potrebe korisnika. Korisnici koriste proizvode i usluge organizacije i direktno utiču na kontekst organizacije. Na primer korisnici Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor (IRM) koriste projektovanja, inženjering poslove, labooratoriske hemijske usluge, metrološka ispitivanja i analize, metalušaka, rudarska i geološka ispitivanja i ostalo. Korisnici usluga IRM su prvenstveno svi subjekti koji se bave ekspoltacijom mineralnih sirovina. Ali korisnici i njihovi zahtevi se brzo menjaju jer su promene stalne. Implementacijom QMS u organizacijama se dolazi do neprestanog poboljšanja zadovoljenja potrebe i očekivanja klijenata (korisnika).
C ₂	Dobavljači	Isporučioci ili dobavljači imaju integrисану корист са организацијом. I jedni i drugi stavljaju вредност. Dobavljači utiču на finansijski улаз и излаз производа и услуга. Menadžeri жеље да обезбеде стабилну испоруку по знатно нижој цени. Kontekst организације директно зависи од потребних inputa које обезбеђују добављачи.
C ₃	Konkurenti	Konkurenți su pretnja svakoj organizaciji i sve one imaju konkurenće. Konkurenți su uvek prisutni i stalno prisluškuju шта organizacija radi. Važni su eksterni i interni izvori infomacija. Relavantan izvor informacija je stalna komunikacija sa konkurentima ukoliko menadžeri жеље shvate i razumeju okruženje u kome funkcioniše njihova organizacija. Konkurentri direktно utiču na kontekst organizacije i treba ih stalno analizirati i pratiti. Konkurenca je utvrđivnje ponude proizvode i usluge i njihove cene, predstavljaju snagu u spoljnem okruženju. Shodno tome, menadžeri moraju biti stalno na oprezu da bi mogli odmah da reaguju na svaku promenu.
C ₄	Javni pritisak grupa	Na uticaj konteksta organizacije postoje posebne interesne grupe koje menadžeri moraju da prihvate. Te grupe mogu da budu: pokreti za zaštitu potrošača, pokreti za humani odnos prema životinjama, nevladine organizacije i druge. Na primer: Pokret za zaštitu potrošača vrši pritisak za smanjenje električne energije.

Kod AHP metode prvo formiramo matricu poređenja kriterijuma pa posle taga vršimo procenu stepena konzistentnosti radi provere konzistentnosti procesa pomoću indeksa konzestencije:

$$CI = (\lambda_{\max} - n) / (n - 1) \quad (1)$$

Gde vrednost stepena konzistentnosti mora da bude manja od 0,1. Praksa je pokazala da se vrlo često događa da stepen konzistentnosti bude veći od 0,10, a da se izabrana alternativa zadrži kao najbolja [13]. λ_{\max} je značajan parametar kod AHP metode. Služi kao referentni indeks za prikazivanje informacija prilikom proračuna stepena konzistetnosti (CR) i dobija se na sledeći način:

$$CR = CI / RI \quad (2)$$

RI je slučajni indeks konzistentnosti dobijen nasumice iz matrice poređenja.

Tabela 1. Upoređivanje skale elemenata odlučivanja

Dominantnosti	
Opis	Ocena
Jednako	1
Slaba dominacija	3
Jaka dominacija	5
Vrlo jaka dominacija	7
Apsolutna dominacija	9
2, 4, 6, 8 su međuvrednosti	

Profesionalni menadžeri sa svojim ekspertskim timom definišu kriterijume. Sledеći korak je, pristup proračunu težinskih koeficijenata kriterijuma na bazi Satijeve procedure ocenama od 1 do 9 (Tabela 1). Težinski koeficijent pokazuje stepen uticaja pojedinog kriterijuma na rezultat rangiranja koji se kreće od 0 do 1. On je pokazuje koliko njegova vrednost ima uticaj na rezultat rangiranja. Njihov zbir mora da bude jednak jedinici. Pomoću Tabele 1. formira se matrica poređenja Tabela 2.

Tabela 2. Matrica poređenja za Kriterijume

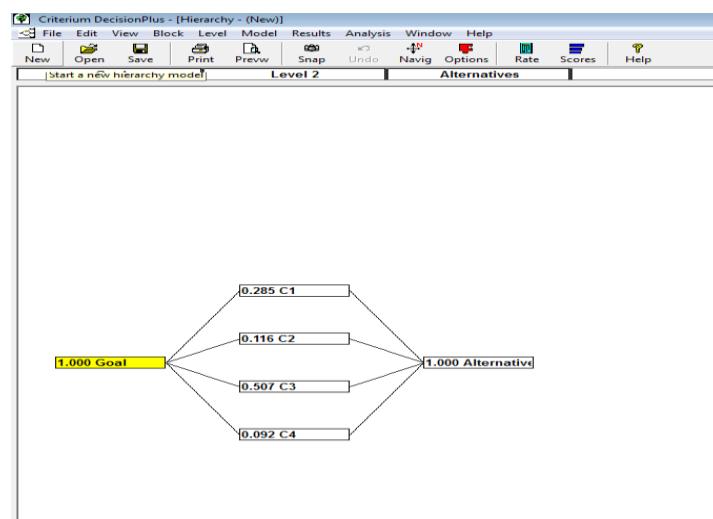
Kriterijumi	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
C ₁	1	3	1/2	3
C ₂		1	1/3	1
C ₃			1	7
C ₄				1

Matrica poređenja je dimenzije 4x4. Za proračun višekriterijumske analize specifičnog okruženja na kontekst organizacije koristimo softver Criterium Decision Plus. Dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 3.

Tabela 3. Rezultati dobjeni AHP kalkulacijama

Kriterijumi	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Težinski koeficijenti kriterijuma	0,285	0,116	0,507	0,092
Stepen konzistentnosti	0,029<0,1			

AHP analiza pokazuje (Tabela 3.) da najveći uticaj na kontekst organizacije (radno okruženje) imaju konkurenti (C3), na drugom mestu su klijenti (korisnici) (C1), na trećem mestu je su dobavljači (C2) i najmanji uticaj imaju javni pritisak grupa (C4). Stepen konzistentnosti iznosi 0,029 što je manji od 0,1. Shodno tome, organizacija može da koristiti dobijene rezultate za donošenje strategijskih odluka i planiranje sistem menadžmena kvalitetom.

**Sl. 1.** Higerarhijski proces

4. ANALIZA REZULTATA

AHP analiza obuhvata uticaj potrebe i zahteve zainteresovanih strana specifičnog okruženja na kontekst organizacije u obliku definisanih kriterijuma.

Na radno okruženje analiza pokazuje da najveći uticaj imaju konkurentni (C3) sa težinskim koeficijentom 0,507, to znači da njihovi zahtevi i potrebe utiču sa 50,7% na kontekst organizacije. Konkurentna organizacija je velika pretnja kao spoljno okruženje i od nje zavisi opstanak ne konkurentne organizacije. Stalna pratnja i analiza konkurenčije donosi organizaciji brzo reagovanje na njene nastale promene. Promene su stalne i dovode do novih situacija koje se mogu pretvoriti ili u prilike ili u probleme [14].

Klijenti kao specijalna grupa specifičnog okruženja utiču na kontekst organizacije sa 28,5% jer težinski koeficijenat iznosi 0,258, tako da zauzimaju drugo mesto po jačini uticaja. Organizacija se osniva radi klijenata, korisnika njenih proizvoda i usluga. Analiza potrebe i zahteve korisnika donosi organizaciji informacije o kvalitetu proizvoda i usluga. Ovakvom analizom se poboljšava kvalitet proizvoda i usluga što je relevantno za QMS a sa time se povećava zadovoljstvo korisnika.

Treće mesto po jačini uticaja na kontekst organizacije zauzimaju dobavljači (C2) čiji težinski koeficijenat dobijen AHP analizom iznosi 0,116 što znači da utiče sa 11,6% na kontekst organizacije. Dobavljači su ti koji obezbeđuju inpute organizacije. Urađena analiza doprinosi profesionalnim menadžerima sliku o stabilnoj isporuci proizvoda.

Jačina uticaja javnog pritisaka grupa na radno okruženje iznosi 9,2% jer težinski koeficijenat iznosi 0,092 dobijen urađenom analizom. Grupe za pritisak su grupe zabrinutih potrošača ili korisnika koji udružuju svoje potrebe i zahteve i direktno utiču na kontekst organizacije. AHP analiza pokazuje šta smeraju javne grupe pritisaka (bojkot proizvoda) i daje mogućnost profesionalnim menadžerima da brzo reaguju na njihove promene.

5. ZAKLJUČAK

U radu je implementirana jedna od matematičkih VKO metoda za analizu specifičnog okruženja na uticaj organizacije. Analizirana specifična okruženja organizacije su: klijenti, dobavljači, konkurenti i javni pritisak grupe primenom AHP metode. Proračunom su dobijeni rezultati da konkurenti (C3) imaju

najveći uticaj na kontekst organizacije sa težinskim koeficijentom 0,507. Drugo mesto zauzimaju klijenti sa težinskim koeficijentom 0,258; treće mesto zauzimaju dobavljači (C2) sa težinskim koeficijentom 0,116 i četvrto mesto zauzimaju grupa pritisaka sa težinskim koeficijentom 0,092.

Analiza specifičnog okruženja konteksta organizacije daje nam ilustraciju organizacije: gde se organizacija nalazi u odnosu na konkurenčiju; koliko klijenti i dobavljači utiču na kompaniju; koje su javne grupe i koliki je njihov pritisak uticaja na kontakst organizacije.

Data metodologija je od velike pomoći menadžerima pri određivanju vizije, misiju, ciljeve organizacije. Višekriterijumska analiza specifičnog okruženja i njihovih zahteva utiče na planiranje sistema menadžmenta kvalitetom.

ZAHVALNOST

Istraživanje je finansirano od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekata TR33023 "Razvoj tehnologija flotacijske prerade rude bakra i plemenitih metala radi postizanja boljih tehnoloških rezultata" i TR34004 "Razvoj ekoloških i energetskih efikasnijih tehnologija za proizvodnju obojenih i plemenitih metala kombinacijom bioluženja solventne ekstrakcije i elektrolitičke rafinacije"

LITERATURA

- [1] Herath G., & Prato, TUsing multi-criteria decision analysis in natural resource management. Herath, Gamini, Ashgate publishing, Aldershot, England, 2006.
- [2] Bogdanović D., Miletić S., Milanović D., Izbor optimalne metode otkopavanja pomoću multikriterijumske analize. Savetovanje sa međunarodnim učešćem, Zaštita životne sredine i održivi razvoj "Energetika i rudarstvo 2017", Privredna komora Srbije, (2017), 66-81.
- [3] Miletić S., Implementacija metoda višekriterijumskog odlučivanja u održivom poslovanju rudarskih kompanija. Doktorska disertacija, Univerzitet "Džon Nezbit" Beograd, Fakultet za Menadžment u Zaječaru, 2017.

- [4] Miletić S., Paunković Dž., Bogdanović D., Mihajlović D., MCDM metode kao podrška strateškom odlučivanju za održivo poslovanje u rudarskim kompanijama. *Ekologica*, 24(85), (2017), 182-187.
- [5] Urošević S., Karabašević D., Stanujkić D., Maksimović M., An approach to personnel selection in the tourism industry based on the swara and the waspas methods. *Economic Computation & Economic Cybernetics Studies & Research*, 51(1), (2017), 75-88.
- [6] Stanujkić D., An extension of the ratio system approach of MOORA method for group decision-making based on interval-valued triangular fuzzy numbers. *Technological and Economic Development of Economy*, 22(1), (2016), 122-141.
- [7] Karabasević D., Zavadskas E. K., Turskis Z., Stanujkić D., The framework for the selection of personnel based on the SWARA and ARAS methods under uncertainties. *Informatica*, 27(1), (2016), 49-65.
- [8] Miletić S., Paunković Dž., Bogdanović D., Evaluacija indikatora održivosti za donošnje odluka u rudarskim kompanijama, Megatrend revija, Megatrend univerzitet, Beograd, 13(2), (2016a), 83-96.
- [9] Miletić S., Bogdanović D., Milanović D., Advantages of Implementation the Process Model for Sustainable Business Operations of Mining Companies, *Mining and Metallurgy Engineering Bor*, 3, (2016), 71-82.
- [10] Miletić S., Bogdanović D., Paunković Dž., Selection the Optimal Model of Integrated Sustainable Management System in the Mining Companies, *Mining and Metallurgy Engineering Bor*, 2, (2015), 181-204.
- [11] Karabasević D., Stanujkic D., Urosevic S. & Maksimovic M., Selection of Candidates in the Mining Industry Based on the Application of the SWARA and the MULTIMOORA Methods. *Acta Montanistica Slovaca*, 20(2), (2015), 116-124.
- [12] Saaty T. L., Analytic hierarchy process, McGraw-Hill, New Yor, 1980.

- [13] Karlsson, J., Wohlin, C. and Regnell, B., An evaluation of Methods for Prioritizing Software Requirements, *Information and Software Technology*, 39, 1998, 939-947.
- [14] Bogdanović D., Upravljanje promenama, Univerzitet u Beogradu, Tehnički Fakultet u Boru, 2016.
- [15] Normativna dokumenta: ISO 9001:2015

SADRŽAJ
CONTENS

Danijela Simonović, Suzana Dragulović, Branka Pešovski PRIRODNI I ANTROPOGENI IZVORI CIJANIDA, NJIHOVE OSOBINE I REAKTIVNOST U ZEMLJIŠTU I VODI NATURAL AND ANTROPOGENIC SOURCES OF CYANIDE, THEIR PROPERTIES AND REACTIVITY IN WATER AND SOIL	1
Zorica Sovrlić, Snežana Tošić, Aleksandra Pavlović, Sladana Alagić, Marija Milivojević, Jelena Petrović, Tamara Urošević ODREĐIVANJE BAKRA U UZORCIMA MEDA SA TERITORIJE GRADA BORA I OKOLINE COPPER DETERMINATION IN SAMPLES OF HONEY FROM THE TERRITORY OF THE TOWN OF BOR AND SURROUNDING AREA	13
Silvana B. Dimitrijević, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Sladjana Alagić, Stevan P. Dimitrijević, Aleksandra T. Ivanović, Biserka T. Trumić SINTEZA I IC/Raman KARAKTERIZACIJA MERKAPTOTRIAZOLA ZA PRIMENU U GALVANIZACIJI SYNTHESIS AND IR/Raman CHARACTERIZATION OF MERCAPTOPIRAZOLE FOR USE IN ELECTROPLATING	19
Biserka Trumić, Draško Stanković, Aleksandra Ivanović, Silvana Dimitrijević, Dana Stanković, Vesna Krstić LEGURE PLATINE SA METALIMA II GRUPE PERIODNOG SISTEMA ELEMENATA PLATINUM ALLOYS WITH METALS FROM II GROUP OF THE PERIODIC TABLE OF ELEMENTS	27
Dana Stanković, Biserka Trumić, Draško Stanković, Suzana Dragulović DOBIJANJE I RAFINACIJA PALADIJUMA IZ LEGURE PdAg50 ZA IZRADU Pd - HVATAČA PRESENTATION AND REFINING PADAGUM PADAGED PdAg50 FOR Pd - WHITE PAPER	33

Vesna Krstić, Marko Radotić, Jane Paunković, Violeta Jovanović, Branka Pešovski UPRAVLJANJE OTPADOM UVODENJEM EVROPSKIH REGULATIVA NA PRIMERU OPŠTINE KRAGUJEVAC – I DEO INTRODUCING THE EUROPEAN LEGISLATION IN THE WASTE MANAGEMENT AND APPLICATION IN THE MUNICIPALITY OF KRAGUJEVAC – I PART	37
Slavica Miletić, Dejan Bogdanović, Dragan Milanović, Vesna Conić, Zdenka Stanojević Šimšić VIŠEKRITERIJUMSKA ANALIZA SPECIFIČNOG OKRUŽENJA KONTEKSTA ORGANIZACIJE - ISO 9001:2015 MULTI-CRITERIA ANALYSIS SPECIFIC ENVIRONMENT CONTEXT OF AN ORGANIZATION - ISO 9001: 2015	49

UPUTSTVO AUTORIMA

Časopis BAKAR izlazi dva puta godišnje i objavljuje naučne, stručne i pregledne radove. Za objavljivanje u časopisu prihvataju se isključivo originalni radovi koji nisu prethodno objavljivani i nisu istovremeno podneti za objavljivanje negde drugde. Radovi se anonimno recenziraju od strane recenzenta posle čega uredništvo donosi odluku o objavljinju. Rad priložen za objavljinje treba da bude pripunjlen prema dole navedenom uputstvu da bi bio uključen u proceduru recenziranja. Neodgovarajuće pripunjeni rukopisi biće vraćeni autoru na doradu.

Obim i font. Rad treba da je napisan na papiru A4 formata (210x297 mm), margine (leva, desna, gornja i donja) sa po 25 mm, u Microsoft Wordu novije verzije, fontom Times New Roman, veličine 12, sa razmakom 1,5 reda, obostrano poravnat prema levoj i desnoj margini. Preporučuje se da celokupni rukopis ne bude manji od 5 strana i ne veći od 10 strana.

Naslov rada treba da je isписан velikim slovima, bold, na srpskom i na engleskom jeziku. Ispod naslova rada piše se imena autora i institucija u kojoj rade. Autor rada zadužen za korespondenciju sa uredništvom mora da navede svoju e-mail adresu za kontakt u fusuotu.

Izvod se nalazi na početku rada i treba biti dužine do 200 reči, da sadrži cilj rada, primenjene metode, glavne rezultate i zaključke. Veličina fonta je 10, italic.

Ključne reči se navode ispod izvoda. Treba da ih bude minimalno 3, a maksimalno 6. Veličina fonta je 10, italic.

Izvod i ključne reči treba da budu date i na engleski jezik.

Osnovni tekst. Radove treba pisati jezgrovito, razumljivim stilom i logičkim redom koji, po pravilu, uključuje uvodni deo s određenjem cilja ili problema rada, opis metodologije, prikaz dobijenih rezultata, kao i diskusiju rezultata sa zaključcima i implikacijama.

Glavni naslovi trebaju biti urađeni sa veličinom fonta 12, bold, sve velika slova i poravnati sa levom marginom.

Podnaslovi se pišu sa veličinom fonta 12, bold, poravnato prema levoj margini, velikim i malim slovima.

Slike i tabele. Svaka ilustracija i tabela moraju biti razumljive i bez čitanja teksta, odnosno, moraju imati redni broj, naslov i legendu (objašnjenje oznaka, šifara, skraćenica i sl.). Tekst se navodi ispod slike, a iznad tabele. Redni brojevi slika i tabela se daju arapskim brojevima.

Reference u tekstu se navode u uglačastim zagradama, na pr. [1,3]. Reference se prilažu na kraju rada na sledeći način:

[1] B.A. Willis, Mineral Procesing Technology, Oxford, Pergamon Press, 1979, str. 35. (za poglavje u knjizi)

[2] H. Ernst, Research Policy, 30 (2001) 143–157. (za članak u časopisu)

[3] www: <http://www.vanguard.edu/psychology/apa.pdf> (za web dokument)

Navodenje neobjavljenih radova nije poželjno, a ukoliko je neophodno treba navesti što potpunije podatke o izvoru.

Zahvalnost se daje po potrebi, na kraju rada, a treba da sadrži ime institucije koja je finansirala rezultate koji se daju u radu, sa nazivom i brojem projekta; ili ukoliko rad potiče iz magistarske teze ili doktorske disertacije, treba dati naziv teze/disertacije, mesto, godinu i fakultet na kojem je odbranjena. Veličina fonta 10, italic.

Radovi se šalju prevashodno elektronskom poštom ili u drugom elektronskom obliku.

Adresa uredništva je: Časopis BAKAR

Institut za rudarstvo i metalurgiju

Zeleni bulevar 35, 19210 Bor

E-mail: nti@irmbor.co.rs ; biserka.trumic@irmbor.co.rs

Telefon: 030/454-260; 030/454-272

Svim autorima se zahvaljujemo na saradnji.

INSTRUCTIONS FOR THE AUTHORS

COPPER Journal is published twice a year and publishes the scientific, technical and review paper works. Only original works, not previously published and not simultaneously submitted for publications elsewhere, are accepted for publication in the journal. The papers are anonymously reviewed by the reviewers after that the Editorial decided to publish. The submitted work for publication should be prepared according to the instructions below as to be included in the procedure of reviewing. Inadequate prepared manuscripts will be returned to the author for finishing.

Volume and Font Size. The paper needs to be written on A4 paper (210x297 mm), margins (left, right, top and bottom) with each 25 mm, in the Microsoft Word later version, font Times New Roman, size 12, with 1.5 line spacing, justified to the left and right margins. It is recommended that the entire manuscript cannot be less than 5 pages and not exceed 10 pages.

Title of Paper should be written in capital letters, bold, in Serbian and English. Under the title, the names of authors and their affiliations should be written. Corresponding author must provide his/her e-mail address for contact in a footnote.

Abstract is at the beginning of the paper and should be up to 200 words include the aim of the work, the applied methods, the main results and conclusions. The font size is 10, italic.

Keywords are listed below the abstract. They should be minimum 3 and maximum of 6. The font size is 10, italic.

Abstract and Keywords should be also given in English language.

Basic Text. The papers should be written concisely, in understandable style and logical order that, as a rule, including the introduction part with a definition of the aim or problem of the work, a description of the methodology, presentation of the obtained results as well as a discussion of the results with conclusions and implications.

Main Titles should be done with the font size 12, all capital letters and aligned to the left margin.

Subtitles are written with the font size 12, bold, aligned to the left margin, large and small letters.

Figures and Tables. Each figure and table must be understandable without reading the text, i.e., must have a serial number, title and legend (explanation of marks, codes, abbreviations, etc.). The text is stated below the figure and above the table. Serial numbers of figures and tables are given in Arabic numbers.

References in the text are cited in square brackets, e.g. [1,3]. References are enclosed at the end of the paper as follows:

[1] B.A. Willis, Mineral Processing Technology, Oxford, Pergamon Press, 1979, p. 35. (*for the chapter in a book*)

[2] H. Ernst, *Research Policy*, 30 (2001) 143–157. (*for the article in a journal*)

[3] <http://www.vanguard.edu/psychology/apa.pdf> (*for web document*)

Citation of the unpublished works is not preferable and, if it is necessary, as much as possible completed data source should be listed.

Acknowledgement is given, as needed, at the end of the paper and should include the name of institution that funded the given results in the paper, with the project title and number; or if the work is resulted from the master thesis or doctoral dissertation, it should give the title of thesis/dissertation, place, year and faculty/university where it was defended. Font size is 10, italic.

The manuscripts are primarily sent by e-mail or in other electronic form.

Editorial Address: Journal COPPER
 Mining and Metallurgy Institute Bor
 35 Zeleni bulevar, 19210 Bor
 E-mail: nti@irmbor.co.rs; biserka.trumic@irmbor.co.rs
 Telephone: +381 30/454-260; +381 30/454-272

We are thankful for all authors on cooperation.