

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Marija S. Egerić

**SEPARACIJA/STABILIZACIJA ODABRANIH
TEŠKIH METALA IZ VODE I ZEMLJIŠTA
PRIMENOM OTPADNIH LJUŠTURA ŠKOLJKI**

doktorska disertacija

Beograd, 2022

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marija S. Egerić

**SEPARATION/STABILIZATION OF
SELECTED HEAVY METALS FROM WATER
AND SOIL USING WASTE SEASHELLS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022

PODACI O MENTORU I ČLANOVIMA KOMISIJE

Mentori:

Dr Aleksandra Perić Grujić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Ivana Smičiklas, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“ - Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Članovi komisije:

Dr Mirjana Ristić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Mihajlo Jović, viši naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke „Vinča“ - Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Datum odbrane:

“It doesn't stop being magic just because you know how it works.”

*— Terry Pratchett, *The Wee Free Men**

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“ - Institutu od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, pod vođstvom dr Ivane Smičiklas, kao deo projekta III 43009, pod nazivom „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja”.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj mentorki dr Ivani Smičiklas, koja je neposredno rukovodila izradom ove doktorske disertacije. Zahvaljujem na strpljenju, korisnim savetima i sugestijama, na ogromnom uloženom trudu i na svemu što me je naučila. Bez njene podrške realizacija ove disertacije ne bi bila moguća.

Mentorki sa Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, dr Aleksandri Perić-Grujić, zahvaljujem se na korisnim savetima, razumevanju, podršci i posvećenosti detaljima, koji su doprineli sadržajnosti ove doktorske disertacije.

Dr Mirjani Ristić zahvaljujem na pažljivom čitanju rukopisa i sugestijama koje su pomogle da doktorska disertacija dobije ovaj oblik.

Dr Mihajlu Joviću zahvaljujem na velikoj pomoći i savetima prilikom izvođenja eksperimenata, posebno onih vezanih za remedijaciju zemljišta, pažljivom čitanju rukopisa i smernicama koje su doprinele uobličavanju ove disertacije.

Realizaciju ove doktorske disertacije, svojim angažovanjem pomogli su dr Marija Šljivić-Ivanović, dr Ana Mraković, dr Davor Antanasijević, dr Biljana Sikirić, dr Biljana Dojčinović, dr Jovica Sokolović i dr Dragan Čakmak. Ovom prilikom im se srdačno zahvaljujem.

Zahvaljujem se koleginicama i kolegama iz Laboratorije za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine na podršci, savetima i druženju za vreme i nakon izvođenja eksperimenata i pisanja disertacije.

Takođe, zahvaljujem se i ostalim koleginicama i kolegama iz INN „Vinča” koji su predstavljali ogromnu podršku prilikom pisanja disertacije.

Mojim prijateljima dugujem veliku zahvalnost jer su uticali na to da ovaj period bude jedno zanimljivo iskustvo.

Na kraju, zahvaljujem se svojoj porodici, a naročito roditeljima i sestrama na velikoj podršci, strpljenju i ljubavi.

Separacija/stabilizacija odabranih teških metala iz vode i zemljišta primenom otpadnih ljuštura školjki

Sažetak

Ubrzani industrijski razvoj doveo je do globalnih problema iscrpljivanja prirodnih resursa, zagađenja životne sredine, generisanja i akumulacije otpada. Ljuštore školjki, poreklom iz prehrambene industrije, koje se u milionima tona generišu svake godine, deponuju se u priobalnim područjima gde negativno utiču na celokupnu životnu sredinu. Kao sekundarni izvor kalcijum karbonata, ovaj materijal predstavlja potencijalnu zamenu za prirodni krečnjak, čija je dostupnost ograničena. Otpadne ljuštore školjki imaju široku primenu u oblastima kao što su: tretman vode i zemljišta različitog stepena zagađenja, ishrana domaćih životinja, proizvodnja gume, boja, farmaceutskih proizvoda.

Glavni predmet istraživanja ove doktorske disertacije je utvrđivanje uticaja različitih procesnih faktora na mogućnost primene otpadnih ljuštura morskih školjki u separaciji odabranih teških metala iz vodene sredine, kao i za njihovu stabilizaciju/imobilizaciju u zemljištu.

U eksperimentima su korišćene ljuštore školjki sakupljene kao otpadni materijal sa morske obale. Karakterizacija ovog materijala u smislu mineraloškog sastava (rendgenska difrakciona analiza (XRD)), hemijskog sastava (optička emisiona spektroskopija sa induktivno spregnutom plazmom (ICP-OES)), i površinskih funkcionalnih grupa (infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)), je pokazala da su otpadne ljuštore školjki (SW) bogat i čist izvor kalcijum-karbonata u formi aragonita, sa niskim sadržajem organske faze. Termičkim tretmanima na temperaturama u opsegu 300 – 900 °C se gubi organska faza, a aragonit se transformiše najpre u kalcit, a zatim u kalcijum-oksidi.

Potencijal različito tretiranih SW za uklanjanje katjona teških metala iz vodenog rastvora je ispitan u šaržnim uslovima na sobnoj temperaturi, pri čemu su upotrebljeni sintetički vodeni rastvori odabranih metala (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+}) i realna otpadna voda. Prilikom izvođenja eksperimenata varirani su faktori kao što su vreme kontakta sorbenta i rastvora, početna koncentracija metala i početna pH vrednost. Nakon interakcije netretiranih SW i sintetičkih rastvora (jednokomponentni i višekomponentni) praćena je promena koncentracije odabranih metala, krajnje pH vrednosti rastvora i oslobađanje Ca^{2+} jona iz ljuštura školjki. Za opisivanje kinetike procesa sorpcije u jednokomponentnim rastvorima primenjeni su model pseudo-drugog reda i model unutar-čestične difuzije, dok su na eksperimentalne rezultate sorpcije metala iz rastvora različitih koncentracija u ravnotežnim uslovima primenjeni modeli izoterma (Langmuir-ov i Freundlich-ov model). Reakcija SW sa jednokomponentnim sintetičkim vodenim rastvorima metala je kombinacija više procesa koji dovode do njihovog uklanjanja, otpuštanja jona Ca^{2+} i promene krajnje pH vrednosti. Kapacitet SW za ispitivane katjone zavisi od njihove koncentracije i vremena reakcije, a maksimalni sorpcioni kapaciteti pri ravnoteži opadaju prema sledećem redosledu: $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Kao rezultat puferskog kapaciteta SW, proces sorpcije je nezavisan od početnih pH vredosti u opsegu 3 – 6.

Kako bi se opisale složene veze između parametara procesa i parametara specifičnih za katjone razvijen je model opšte regresione neuronske mreže (GRNN) koji je dao mogućnost predviđanja efikasnosti sorpcije, krajnje pH vrednosti rastvora i određivanja značaja različitih faktora na ovaj proces. Početna koncentracija i kovalentni radijus katjona imaju najveći uticaj na efikasnost sorpcije katjona u jednokomponentnim rastvorima, dok je početno pH od najmanjeg značaja. Sa druge strane, na krajnju pH vrednost rastvora najviše utiču početna pH vrednost i početna koncentracija jona metala, a najmanje proizvod rastvorljivosti karbonata datog metala i vreme kontakta.

U višekomponentnim ekvimolarnim rastvorima, usled kompeticije, dolazi do smanjenog stepena uklanjanja svih jona metala u odnosu na jednokomponentne rastvore, kao i do promene selektivnosti koja opada u nizu $\text{Pb}^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$.

Takođe, ispitan je i uticaj termičkih tretmana SW (300° – 900 °C) na efikasnost separacije Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+} iz jednokomponentnih rastvora. U zavisnosti od vrste katjona i koncentracije u vodenom rastvoru, termički tretmani na različitim temperaturama su doprineli povećanju efikasnosti uklanjanja odabranih metala. Najveća efikasnost uklanjanja jona Sr i Pb postignuta je

primenom SW koji je tretiran na 500 °C, odnosno 700 °C, dok je potpuna konverzija kalcijum karbonata u kalcijum oksid na 900 °C pogodovala uklanjanju jona Cu^{2+} i Zn^{2+} .

Prilikom reakcije netretiranih i termički tretiranih SW i vodenih rastvora jona metala dolazi do otpuštanja jona Ca^{2+} u rastvor, kao i formiranja novih čvrstih faza. U jednodimenzionalnim rastvorima nakon reakcije sa netretiranim SW se formiraju stroncijanit, hidrocinokit i ceruzit, dok u višekomponentnim dolazi samo do formiranja ceruzita. Nakon reakcije rastvora jona metala sa odabranim termički tretiranim uzorcima SW identifikovani su stroncijanit, tenorit, kalcijum heksahidroksidocinkat-dihidrat i masikot.

Eksperimentalnim dizajnom je procenjen značaj tretmana SW, granulacije, doze i vremena kontakta na krajnju pH vrednost i efikasnost separacije metala (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} i Ni^{2+}) iz realne otpadne vode. Pri ispitivanim nivoima faktora, doza i granulacija SW, kao i njihova međusobna interakcija su generalno najuticajnije faktori prilikom uklanjanja teških metala iz realne otpadne vode. Varijacije nivoa ispitivanih faktora su imale značajan efekat na proces indirektno preko pH vrednosti rastvora, a optimalne pH vrednosti za uklanjanje ispitivanih katjona iz realne otpadne vode nalaze se u opsegu 8,2 – 12,2.

Otpadne ljuštore školjki su primenjene u različitim dozama (0,15 %, 3 %, 2 % i 5 %) kao materijal za remedijaciju poljoprivrednog zemljišta uzorkovanog u okolini rudarsko-topioničarskog kompleksa Bor. Zemljište je okarakterisano kao glinovita ilovača, kisele reakcije (pH 4,93), sa povećanom koncentracijom Cu^{2+} (219,2 mg/kg), slabo karbonatno (0 % CaCO_3), niskog kapaciteta katjonske izmene (11,5 cmol_c/kg), nezaslanjeno (0,378 dS/m), nisko obezbeđeno organskim ugljenikom (1,48 %), srednje obezbeđeno azotom (0,17 %), niskog sadržaja dostupnog fosfora (3,61 mg P_2O_5 /100 g zemljišta) i veoma visokog sadržaja kalijuma (41,1 mg K_2O /100 g zemljišta). Nakon perioda inkubacije od dva meseca detektovan je uticaj različitih doza SW na određena fizičko-hemijska svojstva zemljišta. Rezultati su primenom statističkog softvera podvrgnuti jednofaktorskoj analizi varijanse (ANOVA), a pomoću Fisher-ovog testa najmanje značajnih razlika utvrđene su razlike između svojstava uzoraka, pri odabranom nivou pouzdanosti od 95 % i/ili 99 %.

Na svojstva zemljišta kao što su tekstura, kapacitet katjonske izmene i sadržaj ukupnog azota, nijedna primenjena doza SW nije imala uticaj, dok je značajan uticaj, u zavisnosti od količine dodatih ljuštura, detektovan na ostala ispitivana svojstva – pH (6,03 – 7,65), sadržaj karbonata (0,42 – 6,09 %), salinitet (0,47 – 1,15 ds/m), sadržaj organskog ugljenika (1,62 – 2,29 %), sadržaj dostupnog fosfora (3,86 – 5,40 mg P_2O_5 /100 g zemljišta) i sadržaj kalijuma (42,1 – 43,1 mg K_2O /100 g zemljišta).

Ukupan sadržaj ispitivanih elemenata u SW i uzorcima zemljišta određen je uz pomoć mikrotalasne digestije, distribucija odabranih elemenata u zemljištu (Cu, Zn, Mn, Pb, Ni, Fe, Co i Cd) je praćena primenom sekvencijalne ekstrakcije, a njihova biodostupnost metodom DTPA ekstrakcije. Primena SW je uticala na redistribuciju većine ispitivanih metala iz mobilnijih u stabilnije frakcije, kao i na smanjenje njihove biodostupnosti. Korelacije između različitih fizičko-hemijskih svojstava kontrolnog zemljišta i tretiranih uzoraka, kao i između esencijalnih svojstava zemljišta, distribucije i biodostupnosti metala, ispitane su korišćenjem korelacione analize. Potvrđeno je da je SW izvor karbonata, organskog ugljenika i dostupnog fosfora u tretiranom zemljištu, a promena pH vrednosti je najznačajniji faktor stabilizacije većine ispitivanih metala.

Najizraženiji efekat na stabilizaciju teških metala, njihovu biodostupnost i poboljšanje agrohemijskih svojstava zemljišta su imale primenjene doze SW od 2 % i 5 %.

Ključne reči: otpadne ljuštore školjki; teški metali; kalcijum-karbonat; sorpcija; neuronske mreže; eksperimentalni dizajn; remedijacija zemljišta; biodostupnost.

Naučna oblast: tehničko-tehnološke nauke

Uža naučna oblast: inženjerstvo zaštite životne sredine

UDK broj:

Separation/stabilization of selected heavy metals from water and soil using waste seashells

Abstract

Global industrial development has led to the fast depletion of natural resources, environmental pollution, and waste generation and accumulation. The seafood industry generates millions of tons of mollusc shells, which are deposited in coastal areas with negative effects on the entire environment. As a secondary source of calcium carbonate, seashells are a potential substitute for limestone, which availability in nature is limited. Waste seashells are already being applied in different areas, such as wastewater and soil treatment, animal feed production, pharmaceuticals, paint, and rubber production.

The main research subject of this doctoral dissertation is to determine the effects of various process factors on waste seashells application in the separation/stabilization of selected heavy metals from water and soil.

Waste shells collected from the seashore were used in the experiments. Mineralogical (X-ray powder diffraction – XRD), chemical (Inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy – ICP-OES), and surface groups characterization (Fourier-transform infrared spectroscopy – FTIR) have shown that seashell waste (SW) is a material rich in calcium-carbonate in aragonite form and has low organic phase content. After thermic treatment (300 – 900 °C) loss of organic phase is identified, aragonite first transforms to calcite, and then to calcium-oxide.

The potential of differently treated SW for heavy metal removal from water solutions is studied in batch conditions at room temperature with an application of synthetic (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Sr^{2+}) and real wastewater. Experiments were conducted with the variable sorbent-solution contact time, initial metal concentration, and initial pH. After interaction of untreated SW and synthetic solutions (single-component and multi-component), the changes in selected metal concentration, final pH, and release of Ca^{2+} from SW were monitored. For sorption kinetics description in single-component solutions, pseudo-second-order model and intra-particle diffusion model were applied. Langmuir and Freundlich isotherm models were applied to describe the sorption isotherms. SW and synthetic solutions reaction is a combination of several processes which results in heavy metal removal, changes in final pH, and release of Ca^{2+} . The sorption capacity of SW depends on metal concentration and reaction time, and maximum sorption capacity in equilibrium follows trend $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. As a result of SW buffer capacity, the sorption process is independent of the initial pH in range 3 – 6.

In order to describe complex and non-linear interactions between process-specific and metal-specific parameters, a general regression neural network (GRNN) model was developed. This model enabled the prediction of sorption efficiency, final pH, and the influence of various factors on the sorption process. Initial concentration and covalent radius were most important, and initial pH was the least important factor for sorption efficiency. On the other hand, the most significant factors for final pH are initial pH and metal concentration, while the least significant factors are solubility product constant and reaction time.

In multi-component equimolar solutions, due to competition, there is lower degree of metal removal in comparison to single-component solutions. Furthermore, maximum sorption capacity follows trend $\text{Pb}^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$.

The influence of thermic treatment (300° – 900 °C) on sorption efficiency is also studied. Depending on metal species and concentration, the thermic treatment led to the increase of selected heavy metal removal. The most efficient for Sr^{2+} and Pb^{2+} removal were SW treated at 500 °C and 700 °C, respectively, and complete aragonite to calcium-oxide conversion at 900 °C was beneficial for Cu^{2+} and Zn^{2+} removal.

The reaction of SW and selected heavy metals solution resulted in Ca^{2+} release and formation of new solid phases. Strontianite, hydrozincite, and cerussite were formed in a single-component solution after reacting with untreated SW and cerussite in multi-component solutions. After the reaction of thermally treated SW with single-component solutions, strontianite, tenorite, calcium hexahydroxodizincate dihydrate, and massicot were formed.

The two-level full factorial design was used to evaluate the significance of seashell treatment, granulation, dose, and contact time, on the final pH and the separation of cationic pollutants (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , and Ni^{2+}) from wastewater. The seashell dose and granulation, in addition to their interaction, generally were the most influential factors. The variations in the levels of investigated factors had a significant effect on the process through the indirect effect on the solution pH, and the final pH range 8.2 – 12.2 was found optimal for total metal separation.

SW was applied in different doses (0.15 %, 3 %, 2 %, and 5 %) to the soil sampled in the vicinity of mining and smelting complex Bor. The soil was characterized as clay loam, with acidic reaction (pH 4.93), increased Cu concentration (219.2 mg/kg), non-carbonate (0 % CaCO_3), low soil cation exchange capacity (11.5 cmol_c/kg), non-saline (0.378 dS/m), low organic carbon content (1.48 %), moderate nitrogen level (0.17 %), very low level of phosphorus supply (3.61 mg $\text{P}_2\text{O}_5/100$ g) and high potassium content (41.1 mg $\text{K}_2\text{O}/100$ g). After a two-month incubation period, the influence of different doses on various physicochemical properties was detected. Using statistical software, the results were subjected to one-way ANOVA, and the Fisher's least significant difference test at the selected level of confidence of 95 % and/or 99 % to determine the differences between the properties of the samples.

The addition of SW didn't have a significant influence on soil properties such as texture, soil cation exchange capacity, and nitrogen level, but, depending on applied dose, influence on other characteristics was detected – pH (6.03 – 7.65), carbonate content (0.42 – 6.09 %), salinity (0.47 – 1.15 ds/m), organic carbon content (1.62 – 2.29 %), phosphorus supply (3.86 – 5.40 mg $\text{P}_2\text{O}_5/100$ g) and potassium content (42.1 – 43.1 mg $\text{K}_2\text{O}/100$ g).

The total concentration of potentially toxic elements in SW and soil samples was determined by microwave-assisted acid digestion. The distribution and bioavailability of selected metals in soil (Cu, Zn, Mn, Pb, Ni, Fe, Co, and Cd) were monitored by sequential and DTPA extraction, respectively. SW application affected the redistribution of most selected metals from mobile to more stable fractions and reduction of bioavailability in soil. Correlation analysis was applied to determine the relationships between different physicochemical properties of control and amended soil samples, as well as between the essential properties of soil samples, metal distribution, and bioavailability. It was confirmed that SW is a source of calcium carbonate, organic carbon, and phosphorus in amended soil samples, and pH is the most significant factor for stabilizing most heavy metals.

The addition of 2 % and 5 % of SW most significantly reduced heavy metals' mobility and bioavailability, and simultaneously improved the soil agrochemical properties.

Keywords: seashell waste; heavy metals; calcium-carbonate; sorption; wastewater treatment; neural networks; experimental design; soil remediation; bioavailability.

Scientific field: Technical-technological sciences

Scientific subfield: Environmental Engineering

UDC number:

Sadržaj

Spisak slika

Spisak tabela

1. Uvod	1
2. Teorijski deo.....	3
2.1. Poreklo i toksičnost teških metala u životnoj sredini.....	3
2.2. Transport i sudbina teških metala u zemljištu.....	6
2.3. Parametri zemljišta koji utiču na mobilnost metala u zemljištu i njihovu biodostupnost.....	7
2.3.1. pH vrednost zemljišta.....	8
2.3.2. Tekstura zemljišta	9
2.3.3. Organska materija zemljišta	9
2.3.4. Kapacitet katjonske izmene.....	10
2.3.5. Oksido-redukциони potencijal	10
2.4. Pregled metoda za uklanjanje i stabilizaciju teških metala prisutnih u vodenoj sredini i zemljištu	10
2.4.1. Metode uklanjanja teških metala iz vodene sredine.....	11
2.4.2. Metode za remedijaciju zemljišta zagađenih teškim metalima.....	19
2.5. Uzgoj morskih školjki, svojstva otpadnih ljuštura i značaj njihove valorizacije	26
2.5.1. Globalna produkcija i ekološki rizici	26
2.5.2. Svojstva ljuštura školjki	27
2.5.3. Glavna tržišta ljuštura školjki i potencijal njihove primene.....	27
3. Eksperimentalni deo	34
3.1. Priprema, modifikacija i karakterizacija otpadnih ljuštura morskih školjki	34
3.1.1. Uzorkovanje i priprema.....	34
3.1.2. Termički tretmani.....	35
3.1.3. Karakterizacija (XRD i FT-IR)	35
3.2. Separacija odabranih jona metala iz sintetičkih rastvora primenom otpadnih ljuštura školjki.....	35
3.2.1. Uticaj vremena kontakta	36
3.2.2. Uticaj početne koncentracije jona metala	36
3.2.3. Uticaj početne pH vrednosti rastvora	36
3.2.4. Uticaj kompeticije između katjona.....	36
3.2.5. Uticaj termičkih tretmana otpadnih ljuštura školjki.....	36
3.2.6. Modelovanje procesa sorpcije primenom neuronskih mreža sa opštom regresijom (GRNN).....	37
3.3. Separacija odabranih jona metala iz otpadne vode	39
3.4. Primena otpadnih ljuštura školjki kao aditiva za stabilizaciju jona teških metala u zemljištu i popravku agrohemijjskih svojstava zemljišta.....	40
3.4.1. Izbor lokaliteta, uzorkovanje i priprema zemljišta.....	40
3.4.2. Primenjeni tretmani zemljišta	41
3.4.3. Karakterizacija otpadnih ljuštura školjki i zemljišta pre i nakon tretmana	42
3.4.4. Statistička analiza.....	49

4. Rezultati i diskusija	50
4.1. Mineraloški sastav netretiranih i termički tretiranih otpadnih ljuštura školjki	50
4.2. Separacija odabranih jona teških metala iz jednokomponentnih sintetičkih rastvora primenom otpadnih ljuštura školjki (SW).....	54
4.2.1. Kinetika sorpcije	54
4.2.2. Uticaj pH vrednosti rastvora	58
4.2.3. Sorpcione izoterme.....	61
4.2.4. Modelovanje sorpcije jona metala iz jednokomponentnih rastvora primenom neuronskih mreža sa opštom regresijom (GRNN).....	67
4.3. Kompetitivna sorpcija jona metala primenom SW	72
4.4. Uticaj termičkih tretmana SW na efikasnost i mehanizam separacije jona metala.....	75
4.4.1. Uticaj termičkih tretmana SW na efikasnost separacije jona odabranih metala	75
4.4.2. Promene pH vrednosti rastvora jona metala i koncentracija Ca jona nakon primene termički tretiranih SW	77
4.4.3. Detekcija novih čvrstih faza nakon reakcije termički tretiranih uzoraka SW i rastvora metala	82
4.5. Primena otpadnih ljuštura u tretmanu otpadne vode.....	84
4.6. Uticaj otpadnih ljuštura školjki na stabilizaciju teških metala i agrohemijska svojstva zemljišta	91
4.6.1. Uticaj na teksturu zemljišta.....	91
4.6.2. Uticaj na pH vrednost zemljišta	92
4.6.3. Uticaj na sadržaj karbonata	93
4.6.4. Uticaj na kapacitet katjonske izmene.....	95
4.6.5. Uticaj na električnu provodljivost.....	96
4.6.6. Uticaj na sadržaj organskog ugljenika	97
4.6.7. Uticaj na sadržaj azota	98
4.6.8. Uticaj na sadržaj dostupnog fosfora	99
4.6.9. Uticaj na sadržaj dostupnog kalijuma	100
4.6.10. Korelacije esencijalnih svojstava zemljišta.....	102
4.6.11. Ukupna koncentracija odabranih elemenata u SW i zemljištu pre i nakon tretmana....	103
4.6.12. Distribucija metala u zemljištu pre i nakon tretmana sa SW	105
4.6.13. Biodostupnost odabranih metala u zemljištu pre i nakon tretmana	110
5. Zaključak	114
Literatura.....	119
Prilog.....	139

Spisak slika

Slika 1. Izvori teških metala u životnoj sredini [20].....	3
Slika 2. Šematski prikaz mogućih puteva teških metala u zemljištu. Me – jon ili atom metala, H – jon ili atom vodonika, L – ligand ili druga supstanca u kombinaciji sa Me, OM – organska materija [38], [59].	6
Slika 3. Najčešće primenjivane metode za uklanjanje teških metala iz vodene sredine [82].....	11
Slika 4. Materijali za uklanjanje teških metala iz vodene sredine [105].	14
Slika 5. Grafički prikaz osnovnih pojmova sorpcije [117].....	16
Slika 6. Grafički prikaz kompleksa a) unutrašnje i b) spoljašnje sfere kod anjona (An^-) i katjona (Cat^+) [117].	17
Slika 7. Šematski prikaz metoda za remedijaciju zemljišta zagađenog teškim metalima [131]–[133]	20
Slika 8. Najveći proizvođači morskih i slatkovodnih mekušaca 2015. godine [179].	26
Slika 9. Grafički prikaz moguće primene otpadnih ljuštura školjki.	29
Slika 10. Izgled korišćenih ljuštura školjki (a) i kompozitnog uzorka različitih granulacija (b).	34
Slika 11. Ilustracija arhitekture neuronske mreže sa opštom regresijom (GRNN) [253].....	38
Slika 12. Prikaz mesta uzorkovanja zemljišta u odnosu na gradsko i industrijsko jezgro grada Bora.	41
Slika 13. Grafički prikaz klasifikacije zemljišta prema teksturi [284].	43
Slika 14. Grafički prikaz koraka u modifikovanoj proceduri Tessier-ove sekvencijalne ekstrakcije [297]. Frakcije su označene kao F1 – izmenljiva, F2 – karbonatna/rastvorljiva u kiselini, F3 – frakcija vezana za okside Fe i Mn/reduktabilna, F4 – vezana za organsku materiju i F5 – rezidualna frakcija.....	47
Slika 15. Grafički prikaz koraka u proceduri DTPA ekstrakcije. DTPA – dietilentriaminpentasilicetna kiselina, TEA – trietanolamin.	48
Slika 16. XRD spektar uzorka SW. Identifikovana kristalna faza: aragonit ($A - CaCO_3$).	50
Slika 17. FT-IR spektar uzorka SW.....	51
Slika 18. Gubitak mase uzorka SW na različitim temperaturama i izgled termički tretiranih prahova.	52
Slika 19. XRD spektri uzoraka SW nakon tretmana na različitim temperaturama. Identifikovane kristalne faze: aragonit ($A - CaCO_3$), kalcit ($C - CaCO_3$), kalcijum-oksidi ($L - CaO$),	53
Slika 20. Sorbovane količine katjona Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} i Sr^{2+} u funkciji vremena kontakta sa SW...54	54
Slika 21. Primena modela pseudo-drugog reda (a) i unutar-čestične difuzije (b) na eksperimentalne rezultate kinetike sorpcije Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} i Sr^{2+}	55
Slika 22. Količine otpuštenih Ca^{2+} jona u zavisnosti od vremena kontakta sa rastvorima jona metala (a) i molski odnosi otpuštenih i sorbovanih jona (b).	57
Slika 23. Krajnje pH vrednosti slepe probe i rastvora jona metala u zavisnosti od vremena kontakta sa SW.	58
Slika 24. Efekat početne pH vrednosti rastvora na količine Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+} jona sorbovanih primenom SW.	59

Slika 25. Efekat početne pH vrednosti na pH vrednosti slepih proba i rastvora jona Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+} nakon kontakta sa SW.	60
Slika 26. Efekat početne pH vrednosti na količinu jona Ca^{2+} otpuštenih iz SW u slepim probama.	61
Slika 27. Sorpcione izoterme jona Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+} na SW.	62
Slika 28. Primena Langmuir-ovog (a) i Freundlich-ovog modela (b) na eksperimentalne rezultate sorpcije u ravnotežnim uslovima.	63
Slika 29. Zavisnost između količine sorbovanih katjona (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+}) i ravnotežnih pH vrednosti.	65
Slika 30. Zavisnost između količine sorbovanih katjona i količine oslobođenih Ca^{2+} jona, pri različitim početnim koncentracijama jona metala.	65
Slika 31. Veličina katjona metala.	66
Slika 32. Difraktogrami uzorka SW nakon zasićenja jonima Cu^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} . Neobeleženi maksimumi predstavljaju aragonitnu fazu, a novoformirane čvrste faze su označene kao	66
Slika 33. Poređenje predviđenih i eksperimentalnih vrednosti efikasnosti uklanjanja metala za podatke iz grupe validacija (a) i testiranje modela (b).	70
Slika 34. Poređenje predviđenih i eksperimentalno dobijenih krajnjih vrednosti pH iz grupe validacija (a) i testiranje modela (b).	71
Slika 35. Izoterme kompetitivne sorpcije jona Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} i Sr^{2+} iz ekvimolarnih četvorokomponentnih rastvora primenom SW.	73
Slika 36. Zavisnosti između ukupne količine sorbovanih katjona, ravnotežnih pH vrednosti i oslobođenih Ca^{2+} jona.	74
Slika 37. XRD spektar uzorka SW nakon interakcije sa 10^{-2} mol/L ekvimolarnom smešom Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} i Sr^{2+} jona. Detektovane kristalne faze: aragonit (A – CaCO_3) i ceruzit (C – PbCO_3).	74
Slika 38. Uticaj termičkih tretmana SW i početne koncentracije jona Cu^{2+} na efikasnost procesa separacije.	75
Slika 39. Uticaj termičkih tretmana SW i početne koncentracije jona Zn^{2+} , Sr^{2+} i Pb^{2+} na efikasnost procesa separacije.	76
Slika 40. Uticaj termičkih tretmana SW na krajnju pH vrednost slepih proba (dejonizovana voda) i rastvora različitih početnih koncentracija jona Cu^{2+}	77
Slika 41. Uticaj termičkih tretmana SW na krajnju pH vrednost slepih proba (dejonizovana voda) i rastvora jona Zn^{2+} , Sr^{2+} i Pb^{2+}	78
Slika 42. Veza između krajnjih pH vrednosti i efikasnosti uklanjanja jona Cu^{2+} netretiranim i različito tretiranim otpadnim ljušturama školjki (SW, SW300 – SW900).	79
Slika 43. Veza između krajnjih pH vrednosti i efikasnosti uklanjanja jona Zn^{2+} , Sr^{2+} i Pb^{2+} netretiranim i različito tretiranim otpadnim ljušturama školjki (SW, SW300 – SW900).	80
Slika 44. Količine otpuštenih jona Ca^{2+} nakon reakcije rastvora jona metala sa termički tretiranim SW (a), molski odnos sorbovanih količina jona metala iz rastvora i otpuštenih jona Ca^{2+} (b).	81
Slika 45. Difraktogrami uzoraka ljuštura školjki termički tretiranih na odabranim temperaturama, nakon zasićenja jonima metala: 1) $900\text{ }^\circ\text{C}$, Cu^{2+} ; 2) $900\text{ }^\circ\text{C}$, Zn^{2+} ; 3) $900\text{ }^\circ\text{C}$, Pb^{2+} ; 4) $500\text{ }^\circ\text{C}$, Sr^{2+} . Identifikovane kristalne faze: C – kalcit (CaCO_3), S – stroncijanit (SrCO_3), P – portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), T – tenorit (CuO), CZO – kalcijum heksahidroksidicinkat-dihidrat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \times 2\text{H}_2\text{O}$), M – masikot (PbO).	82
Slika 46. Promena boje taloga SW900 u rastvoru Cu^{2+} nakon 24 sata.	83

Slika 47. Efekti faktora na izabrane odgovore sistema: uklanjanje Cu^{2+} (%) (a), uklanjanje Fe^{3+} (%) (b), uklanjanje Pb^{2+} (%) (c), uklanjanje Ni^{2+} (%) (d), uklanjanje Zn^{2+} (%) (e) i krajnju pH vrednost (f).....	86
Slika 48. Dijagram normalne verovatnoće za odgovore sistema pri intervalu poverenja od 95 %: uklanjanje Cu^{2+} (%) (a), uklanjanje Fe^{3+} (%) (b), uklanjanje Pb^{2+} (%) (c), uklanjanje Ni^{2+} (%) (d), uklanjanje Zn^{2+} (%) (e) i krajnja pH vrednost (f). Faktori procesa: A – tip ljuštura, B – granulacija, C – vreme kontakta, D – doza ljuštura.....	87
Slika 49. Analiza statistički značajnih efekata interakcije između doze ljuštura i granulacije materijala na efikasnost uklanjanja jona Cu^{2+} (a), Fe^{3+} (b) i Pb^{2+} (c).....	88
Slika 50. Efikasnost uklanjanja pojedinih jona metala iz otpadne vode u funkciji krajnje pH vrednosti.....	89
Slika 51. Rezidualna koncentracija metala u zavisnosti od krajnje pH vrednosti rastvora.....	89
Slika 52. Projekcija uticaja variranja doze i granulacije SW (a) i SW900 (b) na efikasnost tretmana otpadne vode, pri konstantnom vremenu kontakta.	90
Slika 53. Poređenje pH vrednosti aditiva (SW), kontrolnog zemljišta (S) i zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %)......	92
Slika 54. Poređenje sadržaja karbonata u aditivu (SW), kontrolnom zemljištu (S) i uzorcima zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %)......	93
Slika 55. Poređenje CEC vrednosti karakterističnih za aditiv (SW), kontrolno zemljište (S) i uzorke zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %)......	95
Slika 56. Poređenje EC vrednosti karakterističnih za aditiv (SW), kontrolno zemljište (S) i uzorke zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %)......	96
Slika 57. Poređenje sadržaja organskog ugljenika u aditivu (SW), kontrolnom zemljištu (S) i uzorcima zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %)......	97
Slika 58. Poređenje sadržaja azota u aditivu (SW), kontrolnom zemljištu (S) i uzorcima zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %)......	98
Slika 59. Poređenje sadržaja dostupnog fosfora u aditivu (SW), kontrolnom zemljištu (S) i uzorcima zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %)......	99
Slika 60. Poređenje sadržaja dostupnog kalijuma u aditivu (SW), kontrolnom zemljištu (S) i uzorcima zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %)......	101
Slika 61. Koncentracije metala i statistički značajne razlike ($p < 0,05$) u izmenljivoj frakciji (F1) kontrolnog zemljišta i uzoraka nakon tretmana različitim dozama SW; Cu (a), Zn (b), Mn (c), Pb (d), Ni (e), i Cd (f)......	106
Slika 62. Distribucija odabranih elemenata u različitim frakcijama zemljišta pre i nakon tretmana različitim dozama SW: Cu (a), Zn (b), Mn (c), Pb (d), Ni (e), Fe (f), Co (g), Cd (h). Frakcije su označene kao F1 – izmenljiva, F2 – karbonatna/rastvorljiva u kiselini, F3 – frakcija vezana za okside Fe i Mn/reduktabilna, F4 – frakcija vezana za organsku materiju/oksidabilna i F5 – rezidualna frakcija.....	108
Slika 63. Sadržaj dostupnih mikronutrijenata i drugih metala u zemljištu (DTPA test) pre i nakon tretmana različitim dozama SW, sa rezultatima jednofaktorske analize varijanse (ANOVA) i Fisherovog testa najmanje značajnih razlika (LSD) pri odabranom nivou pouzdanosti od 95 % ($p < 0,05$); Cu (a), Fe (b), Mn (c), Zn (d), Cd (e), Co (f), Ni (g) i Pb (h).	111

Spisak tabela

Tabela 1. Efekat raznih faktora na mobilnost i/ili biodostupnost teških metala u zemljištu [59], [61], ((+) - povećanje, (-) - smanjenje mobilnosti)	8
Tabela 2. Pregled otpadnih materijala i njihovih kapaciteta sorpcije jona metala [105], [110]–[115]	15
Tabela 3. Poređenje <i>in situ</i> metoda za remedijaciju zemljišta [131]–[135]. Zagađujuće materije – ZM, Visok stepen zagađenja – VZ, Nizak stepen zagađenja – NZ, Umeren stepen zagađenja – UZ21	
Tabela 4. Vrste aditiva koji se koriste za imobilizaciju teških metala i njihovo poređenje [16], [132], [156]. Adsorpcija – A, kompleksacija – K, taloženje – T; poljoprivredna – P, rudnička – R, industrijska – I.....	24
Tabela 5. Hemijski sastav ljuštura različitih vrsta školjki [4], [184]–[186].....	27
Tabela 6. Primeri primene otpadnih ljuštura školjki u junu 2017. godine, način procesuiranja i cena u evrima po kg za svaku vrstu primene [179]. Temperaturni tretman – TT, sušenje – S, usitnjavanje – U	28
Tabela 7. Analizirani faktori procesa i njihovi nivoi	39
Tabela 8. Kodirani nivoi faktora u svakom eksperimentu, prema matrici potpunog faktorskog dizajna	40
Tabela 9. Doze aditiva i oznake tretmana	42
Tabela 10. Parametri uređaja CEM Mars 5 pri kojima je vršeno mikrotalasno razaranje uzoraka po metodi US EPA 3051A	45
Tabela 11. Kinetički parametri sorpcije katjona odabranih metala pomoću SW dobijeni primenom modela pseudo-drugog reda i unutar-čestične difuzije	56
Tabela 12. Parametri sorpcije jona metala pomoću SW izračunati korišćenjem Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela izoterma	64
Tabela 13. Parametri specifični za sorpcioni proces i katjone metala, koji su primenjeni kao ulazni podaci u razvijanju GRNN modela	68
Tabela 14. Vrednosti parametara koji određuju tačnost GRNN modela	69
Tabela 15. Poređenje značajnosti ulaznih parametara GRNN modela na efikasnost sorpcije jona metala primenom SW i krajnje pH vrednosti, na osnovu vrednosti pojedinačnih faktora ujednačavanja (<i>ISF</i>)	72
Tabela 16. Sadržaj metala i pH vrednost otpadne vode	84
Tabela 17. Realne vrednosti nivoa faktora u svakom eksperimentu, prema matrici potpunog faktorskog dizajna i odgovori sistema pri datim uslovima	84
Tabela 18. Granulometrijski sastav kontrolnog uzorka zemljišta (S) i uzoraka nakon	91
Tabela 19. Klasifikacija zemljišta prema pH vrednosti [353].....	93
Tabela 20. Podela zemljišta na osnovu sadržaja kalcijum-karbonata [65]	94
Tabela 21. Kapacitet katjonske izmene (CEC) u zavisnosti od teksture zemljišta [281]	95
Tabela 22. Stepent saliniteta zemljišta u odnosu na EC vrednosti izmerene u odnosu.....	97
Tabela 23. Obezbeđenost zemljišta organskim ugljenikom [362]	98
Tabela 24. Podela zemljišta na osnovu sadržaja ukupnog azota [363]	99

Tabela 25. Klasifikacija zemljišta prema sadržaju lako dostupnog fosfora i kalijuma [365], [366].	100
Tabela 26. Pirsonov koeficijent korelacije za ispitivana fizičko-hemijska svojstva zemljišta	102
Tabela 27. Ukupna koncentracija odabranih elemenata u aditivu SW, kontrolnom zemljištu i uzorcima zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %).	103
Tabela 28. Granične koncentracije metala u zemljištu i smernice za koncentracije koje predstavljaju ekološki ili zdravstveni rizik u zemljištima različite namene prema finskim propisima [369], i granične i remedijacione koncentracije metala u zemljištu prema Uredbi Republike Srbije [370].	104
Tabela 29. Preporučene referentne vrednosti za koncentraciju mikronutrijenata u DTPA ekstraktu [385].	112
Tabela P1. Procentualna distribucija odabranih metala u zemljištu i rezultati jednofaktorske analize varijanse (ANOVA) i Fisher-ovog testa najmanje značajnih razlika (LSD) pri odabranom nivou pouzdanosti od 95 % ($p < 0,05$)	139
Tabela P2. Pirsonovi koeficijenti korelacije između svojstava zemljišta i distribucije metala	140
Tabela P3. Pirsonov koeficijent korelacije između biodostupnih koncentracija ispitivanih metala određenih DTPA ekstrakcijom.	141
Tabela P4. Koncentracije biodostupnih metala u polaznom zemljištu i nakon dodavanja različitog procenta SW prema rezultatima DTPA ekstrakcije, sa rezultatima jednofaktorske analize varijanse (ANOVA) i Fisher-ovog testa najmanje značajnih razlika (LSD) pri odabranom nivou pouzdanosti od 95 % ($p < 0,05$)	142
Tabela P5. Pirsonov koeficijent korelacije između koncentracija biodostupnih formi metala i njihovog sadržaja u različitim frakcijama kontrolnog i tretiranog zemljišta	143
Tabela P6. Pirsonov koeficijent korelacije između esencijalnih svojstva zemljišta i biodostupnosti ispitivanih metala	144

1. Uvod

Globalni problem iscrpljivanja prirodnih resursa, zagađenja životne sredine, generisanja i akumulacije otpada javlja se usled ubrzanog industrijskog razvoja. Nova saznanja o uzročno-posledičnim vezama između ljudskih aktivnosti i kvaliteta životne sredine dovela su do porasta broja istraživanja i razvoja novih tehnologija čiji je cilj smanjenje štetnih efekata zagađenja. Inovacije u oblasti zaštite životne sredine i ublažavanja klimatskih promena su podstaknute Direktivama Evropske unije, a „4R“ koncept (engl. *Reduce, Reuse, Recycle and Recovery*) postao je osnova za dalje održivo upravljanje otpadom i očuvanje ograničenih prirodnih resursa, zbog čega se otpadni materijali i nusproizvodi iz različitih privrednih sektora sve više ispituju u cilju praktične primene u postojećim i novim tehnologijama [1]. Evropska Komisija je 2020. godine usvojila novi akcioni plan cirkularne ekonomije, prema kome biološki resursi predstavljaju ključ ekonomskog razvoja, sa sve većom ulogom u budućnosti [2].

Egzoskeleti različitih morskih organizama, među kojima su i školjke, sadrže i do 97 % kalcijum-karbonata, dok ostatak čini organska materija i neorganska jedinjenja u tragovima [3]. Ljuštore školjki, koje čine do 75 % organizma, se usled kretanja morske vode akumuliraju na obalama, ali se, pored toga, i milioni tona ljuštura poreklom iz prehrambene industrije odlažu na priobalna područja [4]. U mnogim državama se ova grana industrije ubrzano razvija, a zbog nedostatka dobre strategije, ogromne količine otpadnih ljuštura školjki se godinama deponuju na obalama i dovode do zagađenja priobalnih voda, pojave neprijatnih mirisa usled raspadanja ostataka mesa na ljušturama, oštećenja prirodnog pejzaža i ugrožavanja nativnih biljnih i životinjskih vrsta [4].

Kalcijum-karbonat prirodnog porekla, krečnjak, je mineral sa velikom i ekstremno raznovrsnom primenom [5]. Zbog svog sorpcionog i neutralizacionog kapaciteta vekovima se upotrebljava za prečišćavanje vode zagađene teškim metalima, njihovu stabilizaciju u zemljištu i popravljavanje agrohemijjskih svojstava kiselog zemljišta. Dosadašnja istraživanja su pokazala da otpadne ljuštore školjki predstavljaju bogat izvor kalcijum-karbonata, koji se može uspešno koristiti kao zamena za prirodni krečnjak. U zavisnosti od tretmana, oblika i veličine zrna, postoji potencijal njihove primene u proizvodnji građevinskih materijala, dekorativnih predmeta, stočne hrane, papira, gume, boja, farmaceutskih proizvoda i različitih jedinjenja kalcijuma [5].

S obzirom da su konvencionalne metode prečišćavanja otpadne vode i remedijacije zagađenog zemljišta često finansijski zahtevne i/ili nedovoljno efikasne, postoji potreba za novim metodama koje će pomoći u rešavanju problema zagađenja životne sredine teškim metalima.

Istraživanja vezana za primenu ljuštura školjki kao alternativnog sorbenta su pokazala da, nakon minimalnog tretmana (usitnjavanja), ovaj materijal iz vodenog rastvora efikasno vezuje jone metala kao što su Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Cs, Co i Hg [6]–[8]. U zavisnosti od eksperimentalnih uslova i ispitivanog jona metala, prisutni su različiti mehanizmi separacije, koji uključuju jonsku izmenu, hemisorpciju i taloženje novih kristalnih faza. Takođe, prethodni tretman ljuštura kiselim rastvorima povoljno utiče na vezivanje jona Cu, a nakon žarenja na 550 °C dobijen je materijal sa povećanim kapacitetom sorpcije jona Hg [9].

Dostupni rezultati istraživanja primene minimalno tretiranih ljuštura školjki u zemljištima različitih tipova i namene pokazuju da ovaj materijal efikasno povećava pH vrednost zemljišta i da može poboljšati niz agrohemijjskih svojstava, kao što su koncentracija izmenljivog kalcijuma, sadržaj organske materije i dostupnih nutrijenata (azot, kalijum, fosfor), usled čega zemljište postaje povoljnije za razvoj biljaka [10]. Osim toga, primena ljuštura školjki, dovodi do stabilizacije teških metala kao što su Cd, Pb, Cu, Zn i Ni i smanjenja koncentracije izmenljivog Al i Mn, sprečavajući njihovu migraciju u podzemne vode i njihovu dostupnost različitim organizmima [11]–[13].

Iako dosadašnja ispitivanja ljuštura školjki kao alternativnog sorbenta ili aditiva zemljištu ukazuju na veliki potencijal primene, neophodna su dalja sistematska istraživanja uticaja faktora procesa na efikasnost separacije različitih jonskih vrsta iz sintetičkih rastvora i realnih otpadnih voda. Termogravimetrijska analiza ljuštura je korišćena za karakterizaciju ovog materijala, ali uticaj

tretmana ljuštura na različitim temperaturama na efikasnost uklanjanja jona metala iz vodene sredine nije ispitan [14]. Takođe, praktična primena ljuštura školjki u remedijaciji zahteva detaljnije poznavanje uticaja primenjene doze aditiva na distribuciju i biodostupnost jona teških metala, kao i na dostupnost mikroelemenata i ostala esencijalna svojstva određenih tipova zemljišta.

Predmet istraživanja u okviru doktorske disertacije je mogućnost primene otpadnih ljuštura morskih školjki u separaciji odabranih teških metala iz vodene sredine i za njihovu stabilizaciju/imobilizaciju u zemljištu.

Glavni ciljevi istraživanja su utvrđivanje uticaja procesnih faktora i efekata temperaturnih tretmana otpadnih ljuštura školjki na separaciju odabranih jona metala iz vodene sredine, kao i ispitivanje efekata različitih doza ljuštura školjki dodatih u kiselo i zagađeno zemljište na mobilnost odabranih jona metala i agrohemijska svojstva zemljišta.

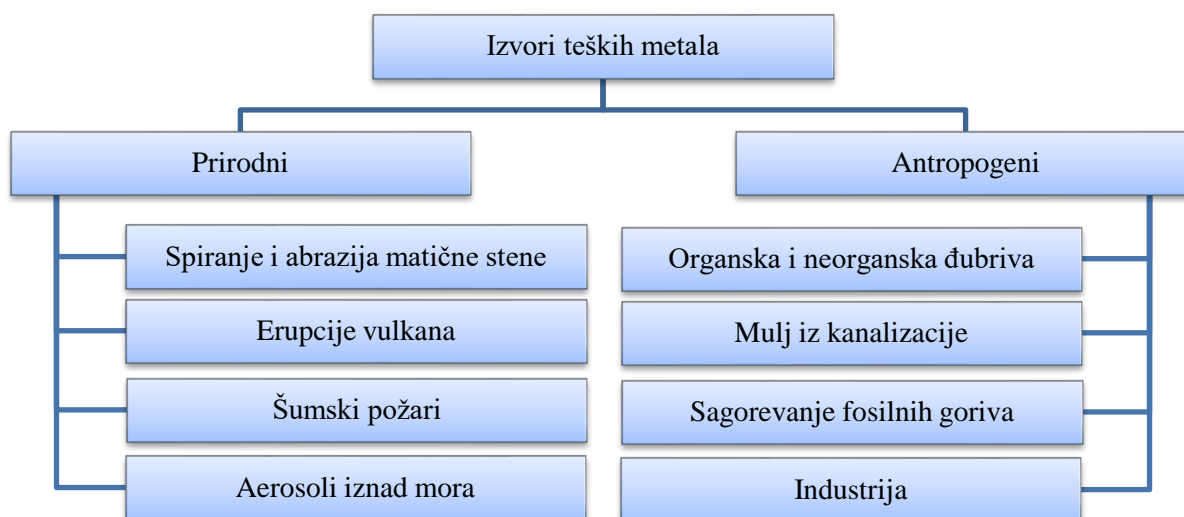
Očekivani naučni doprinos ove doktorske disertacije se ogleda u povećanju fundamentalnih znanja o kapacitetima, kinetici i mehanizmima vezivanja odabranih jona teških metala na ljušturama školjki; povećanju fonda znanja o uticaju parametara procesa i parametara karakterističnih za vrstu metala na efikasnost separacije jona teških metala iz vodenih rastvora; unapređenju procesa prečišćavanja voda termičkim tretmanima otpadnih ljuštura školjki i poznavanju odnosa između primenjene temperature, sastava materijala i efikasnosti separacije jona teških metala; optimizaciji faktora koji utiču na efikasnost tretmana otpadne vode; hemijskoj karakterizaciji otpadnih ljuštura školjki sa aspekta primene u zemljištu; određivanju uticaja otpadnih ljuštura školjki na distribuciju i biodostupnost odabranih teških metala i drugih elemenata u zemljištu; boljem razumevanju uticaja dodatih otpadnih ljuštura školjki na esencijalna svojstva zemljišta, kao što su pH vrednost, dostupnost fosfata, sadržaj organskog ugljenika i karbonata; uspostavljanju korelacija između fizičko-hemijskih svojstava zemljišta tretiranog različitim dozama ljuštura školjki i distribucije i biodostupnosti odabranih jona teških metala.

2. Teorijski deo

2.1. Poreklo i toksičnost teških metala u životnoj sredini

Termin *teški metali* se vezuje za različite definicije u smislu fizičko-hemijskih svojstava elemenata. Kao kriterijumi za pripadnost ovoj grupi elemenata u literaturi se navode relativno velike gustine (najčešće $> 5 \text{ kg/m}^3$), visoke vrednosti atomske mase i veliki atomski brojevi (najčešće > 20), a termin teški metali se često koristi i za označavanje metala i metaloida koji ispoljavaju toksičnost i pri relativno niskim koncentracijama [15].

U životnoj sredini teški metali se javljaju u elementarnom stanju, u obliku slobodnih jona, jedinjenja ili kompleksa, a njihovo poreklo može biti i prirodno i/ili antropogeno (Slika 1). Prisustvo teških metala u zemljištu i vodama posledica je raspada i spiranja matičnih stena, vulkanskih aktivnosti, šumskih požara i drugih prirodnih procesa, često u hemijskim oblicima koji nisu lako rastvorljivi i dostupni biljkama i drugim organizmima [16], [17]. Sa druge strane, teški metali iz antropogenih izvora mogu biti biodostupni u velikoj meri, a poreklom su iz svakodnevnih ljudskih aktivnosti – industrijskih procesa, ispuštanja kontaminirane vode iz industrijskih postrojenja u vodotokove, saobraćaja, odlaganja različitih vrsta otpadnog materijala (na primer pepela, šljake, mulja, jalovine, i dr.), upotrebe organskih i mineralnih đubriva, pesticida i drugih aktivnosti u poljoprivredi [16], [18], [19].



Slika 1. Izvori teških metala u životnoj sredini [20].

Na listi prioriternih zagađujućih materija Agencije za zaštitu životne sredine SAD-a (*US EPA*), nalazi se trinaest teških metala i metaloida (Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Ag, Tl, i Zn) [21]. Neki od njih (Cu, Zn, Se, Cr) su u niskim koncentracijama esencijalni za funkcionisanje živih bića, kao neophodne komponente za odvijanje biohemijskih procesa, dok drugi ispoljavaju samo toksične efekte čak i kada su prisutni u tragovima [22]. Svi teški metali se mogu smatrati kontaminantima ukoliko je njihovo prisustvo nepoželjno ili se javljaju u obliku i koncentracijama koje izazivaju negativne efekte na životnu sredinu i zdravlje.

Nakon kontaminacije životne sredine, zemljište i sedimenti postaju krajnje određene i rezervoari teških metala. Nasuprot organskim zagađujućim materijama, njihova mikrobiološka ili hemijska degradacija nije moguća, te predstavljaju perzistentno zagađenje i trajnu opasnost za ekosistem [23].

Ukupni sadržaj teških metala u vodi, zemljištu i sedimentima, može da ukaže na stepen zagađenja, ali vrlo često ne predstavlja pouzdani indikator njihove toksičnosti za različite organizme. Toksičnost teških metala usko je povezana sa biodostupnošću, koja predstavlja potencijal različitih elemenata da budu usvojeni od strane organizama iz životne sredine u dovoljnoj količini da utiču na metabolizam [24]. Zagađujuće materije moraju da dođu u kontakt sa organizmom i da budu u određenom obliku (fizički i hemijski dostupne) da bi ih organizam usvojio (preko korena, kože, sluzokože, preciznije, kroz ćelijsku membranu) [24], [25]. Nakon toga dolazi do njihove akumulacije, transformacije i asimilacije u organizmu [25].

Biodostupnost teških metala je u velikoj meri definisana faktorima sredine u kojoj se nalaze [26]. U vodenoj sredini se nalaze u obliku slobodnih jona, neorganskih jonskih parova, neorganskih i organskih kompleksa, metalnih kompleksa vezanih za organske molekule velike molekulske mase, kao visoko dispergovani koloidi, sorbovani na koloidima, u obliku taloga, organskih čestica, ostataka živih organizama. U zemljištu i sedimentu se sreću u vodi koja ispunjava pore (u obliku slobodnih jona, neorganskih i organskih kompleksa i helata), kao slabo sorbovani na česticama zemljišta, vezani za karbonate, Fe i Mn okside, sulfide, kompleksirani organskim komponentama ili u mineralnoj formi. Ispitivanja biorasploživih frakcije teških metala predstavljaju mnogo složeniji zadatak od određivanja njihovog ukupnog sadržaja, a u fokusu naučnih istraživanja je utvrđivanje mehanizama koji izazivaju toksične efekte, pod dejstvom različitih hemijskih, fizičkih i bioloških faktora [26]. Generalno, biodostupnost i toksičnost su pozitivno korelisani sa koncentracijom rastvorljivih oblika teških metala, od kojih su najdostupniji slobodni joni metala.

Teški metali negativno utiču na rast i razvoj organizama, a u zavisnosti od vrste metala, oblika u životnoj sredini, koncentracije i vrste organizma, efekti mogu varirati od usporavanja životnih funkcija do letalnog efekta. Olovo, bakar, cink, kadmijum, hrom i nikel su teški metali koji se najčešće mogu naći u povišenim koncentracijama u životnoj sredini.

Kontaminacija olovom je prisutna u mnogim delovima sveta [27]. Najveći izvor je bilo atmosfersko zagađenje, kao posledica upotrebe benzina sa visokim sadržajem Pb [28], a taloženjem iz vazduha Pb dospeva u površinske i podzemne vode i zemljište [20]. Ostali izvori uključuju različite grane industrije i proizvode koji se često upotrebljavaju – cigarete, boje, olovne cevi, municiju, baterije, posuđe, igračke, vodovodne instalacije [20], [23], [27]. Rastvorljivost Pb i oblik koji je prisutan u vodi zavisi od pH, tvrdoće vode, saliniteta i prisustva huminskih materija. Javlja se u obliku slobodnog jona ili hidroksida, a najčešće gradi karbonate, fosfate ili sulfate [28], [29]. Na hemijsko ponašanje Pb u zemljištu utiču procesi sorpcije, odnosno vezivanja za površine različitih čvrstih faza, taloženja teško rastvorljivih ili veoma stabilnih jedinjenja i formiranja stabilnih kompleksa sa organskom materijom iz zemljišta [30]. Ovaj metal nije esencijalan za funkcionisanje organizama, ali prati metabolički put drugih jona (npr. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+), akumulira se u organizmima, pa i u niskim koncentracijama utiče na različite fiziološke procese [27]. Negativni efekti uključuju oštećenja ćelijske membrane, kod biljaka dolazi do smanjenja biomase, usporenog rasta i oštećenja hloroplasta, a samim tim i smanjenja kapaciteta biljke za fotosintezu, dok kod životinja utiče na centralni i periferni nervni sistem, metabolizam Ca i vitamina D, a visoke koncentracije su kancerogene [27]. Kod ljudi dovodi i do povećanje krvnog pritiska, oštećenja bubrega i mozga, a najviše utiče na razvoj dece [31].

Bakar se najviše primenjuje u proizvodnji provodnika električne energije, legura, u poljoprivredi, a u vodotokove, sediment i zemljište često dospeva sa otpadnim vodama iz rudnika i postrojenja za preradu metala. U poljoprivredi se upotrebljava kao sastavni element fungicida, kao što su Cu oksihlorid i bordovska čorba, a u stočarstvu kao dodatak ishrani za pospešivanje rasta i razvoja svinja i živine, što rezultira njegovom akumulacijom u zemljištu [32], [33]. U vodi može biti prisutan kao slobodan jon ili u obliku hidroksida, u zavisnosti od pH vrednosti sredine [28]. Distribucija Cu u zemljištu najviše zavisi od sadržaja organske materije i oksida Mn i Fe [30]. U niskim koncentracijama, kao mikronutrijent i sastavni deo različitih enzima, ima veoma bitnu ulogu u pravilnom funkcionisanju organizma i važan je za brojne biološke procese – fotosintezu, sintezu hemoglobina, ćelijsko disanje, itd. [22], [34]. Međutim, njegova koncentracija u životnoj sredini, usled razvoja industrije i drugih antropogenih aktivnosti, raste iznad vrednosti koje predstavljaju

rizik. Ovaj metal je u visokim koncentracijama toksičan za biljke (npr. usporava rast korena), a sa druge strane, pojedine biljne vrste se ponašaju kao hiperakumulatori Cu [35]. Toksičan je i za mikroorganizme i akvatične organizme, dok su sisari tolerantniji [22]. Kod ljudi, izlaganje umerenim koncentracijama utiče na organe za varenje, na pojavu Vilsonove bolesti, a usled hroničnog izlaganja visokim koncentracijama može doći do oštećenja bubrega, jetre i nervnog sistema [36].

Cink u životnu sredinu dospeva iz poljoprivrednih aktivnosti, proizvodnje metala, industrije papira i drugih delatnosti, a u vodu može dospeti i remobilizacijom iz sedimenta [37]. U vodenim rastvorima je prisutan u obliku slobodnih jona i hidroksida, u zavisnosti od pH i temperature sredine. Sa porastom pH rastvorljivost se smanjuje, ali usled amfoternih svojstava ponovo raste pri visokim pH (> 11) [29]. Distribucija i mobilnost Zn u zemljištu zavise od pH vrednosti, sadržaja minerala gline, kapaciteta katjonske izmene (CEC) i prisutne organske materije [30], [38]. Uloga ovog metala u biološkim sistemima je katalitička, strukturalna i regulatorna [39]. Sastavni je deo različitih enzima kod biljaka i životinja, pa je u niskim koncentracijama važan za pravilno funkcionisanje organizama [22], [39]. Kod biljaka utiče na kapacitet usvajanja i transporta vode, metabolizam Fe [22], [40], a kod životinja je, na primer, esencijalan za razvoj i pravilno funkcionisanje reproduktivnih organa [22], [39]. Visoke koncentracije cinka, u zavisnosti od vrste biljke i uslova životne sredine, mogu biti fitotoksične ili imati negativan efekat na aktivnost mikroorganizama, kao i drugih zemljišnih organizama, a samim tim i na vegetaciju [40]. Kod čoveka je izražena visoka tolerancija na ovaj metal (sa izuzetkom dece i trudnica), i češća je pojava nedostatka ovog elementa u organizmu nego prekoračenja dozvoljene doze [39]. Neki od simptoma niske koncentracije Zn u organizmu su malokrvnost, sporije zarastanje rana, zapaljenja kože, lošiji mentalni razvoj dece, dok kod prekoračenja doze dolazi do problema sa organima za varenje, artritisa i oštećenja pankreasa [39].

Kadmijum je metal koji se upotrebljava u različitim granama industrije – u proizvodnji cinka, čelika, legura, plastike, baterija, pigmenata, tekstila. U vodu za piće može dospeti preko vodovodnih instalacija, prisutan je i u hrani (npr. zelena salata, spanać, celer, kupus, suncokret) i proizvodima koji se često upotrebljavaju (npr. cigarete) [22], [27], [41]. Poljoprivredno zemljište je često zagađeno Cd, koji je mobilan i lako ulazi u lanac ishrane, a u zemljište dospeva primenom fosfatnih đubriva dobijenim iz fosfatnih stena sa prirodno povišenim sadržajem Cd [23], [42]. Njegova povećana koncentracija u zemljištu može biti i posledica sastava matične stene [16]. U zavisnosti od pH sredine i prisustva organskih materija, Cd se javlja u obliku slobodnih jona ili hidroksida, a taloži se u prisustvu anjona, kao što su fosfati ili sulfidi [29]. Glavni mehanizmi reakcije ovog metala sa komponentama zemljišta su sorpcija i jonska izmena, a distribucija zavisi i od uslova koji omogućavaju da dođe do taloženja teško rastvornih jedinjenja Cd [30]. Cd nije esencijalan metal, negativno utiče na enzime i rast biljaka, akumulira se u njima i tako ulazi u lance ishrane, lako se akumulira u akvatičnim organizmima (školjke, rakovi, ribe), toksičan je za organizme koji žive u zemljištu [22], [27], [41]. Visoke koncentracije Cd, unete u organizam (akutno ili hronično), dovode do oštećenja bubrega, jetre, kostiju, kardiovaskularnog, imunološkog i reproduktivnog sistema [27], [41].

Efluenti iz proizvodnje čelika, cementa, đubriva, kožarske i drvene industrije, kao i različita neorganska đubriva su glavni izvori zagađenja životne sredine hromom [22], [43]. U vodenom rastvoru se javlja u obliku slobodnih jona Cr^{6+} i Cr^{3+} , koji se razlikuju po toksičnosti, kao i u obliku hidroksida, što zavisi od pH vrednosti [29]. Adsorpciju i taloženje, tj. raspodelu Cr u zemljištu između čvrste i tečne faze, kontroliše veliki broj faktora, kao što su redoks potencijal, stepen oksidacije, pH, minerali u zemljištu i prisustvo kompetitivnih jona. Najvažniji procesi su hidroliza Cr^{6+} i Cr^{3+} jona, njihove redoks reakcije i taloženje jona Cr^{6+} [30]. Oksidi Fe, Mn i Al, kaolinit i montmorilonit na svojoj površini imaju hidroksilne grupe, zahvaljujući kojima dolazi do sorpcije Cr^{6+} [44], [45]. Sorpcija Cr^{6+} jona se povećava sa smanjenjem pH vrednosti [30]. Sa povećanjem pH vrednosti i sadržaja organske materije sorpcija Cr^{3+} se povećava, dok se u prisustvu kompetitivnih katjona i rastvorenih organskih liganada smanjuje [30]. Trovalentni Cr u niskim koncentracijama igra važnu ulogu u funkcionisanju organizama (značajan za procese metabolizma

masti i šećera), manje je toksičan od šestovalentnog, koji i u niskim koncentracijama ima izražen negativan efekat na biljke (smanjen kapacitet za fotosintezu, germinaciju semena i rast) i životinje (kancerogenost, oštećenje bubrega, jetre i disajnih organa) [46], [47].

Koncentracija nikla u životnoj sredini raste zbog antropogenog uticaja. Najveći izvori su rudnici, sagorevanje fosilnih goriva, kanalizacioni mulj, vodovodne cevi, proizvodnja legura, čelika i obrada metala, baterije, a ovaj metal se upotrebljava i za proizvodnju kovanog novca [48]. U vodi (pH 5 – 9) se javlja u obliku $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ jona, i pri tim uslovima slabije gradi komplekse [29], [48]. Koncentracija ovog metala u zemljištu zavisi i od sastava matične stene i upotrebe veštačkih đubriva. Ni je u zemljištu prisutan u obliku slobodnog Ni^{2+} jona, može da gradi komplekse sa organskom materijom i/ili neorganskim komponentama zemljišta, može se naći u obliku minerala ili taloga, a u prisustvu fulvinskih i huminskih kiselina kompleksi postaju mobilniji [22], [49]. Biljke usvajaju Ni preko korena, a joni Cu i Zn mogu delimično da inhibiraju ovaj proces [22]. Značajan je za leguminozne biljke i neke žitarice i pozitivno utiče na njihov rast, ali prevelika doza može usporiti rast biljke. Povišene doze kod čoveka mogu imati negativne efekte na respiratorni, kardiovaskularni, imunološki, neurološki, reproduktivni sistem i sistem organa za varenje [48].

2.2. Transport i sudbina teških metala u zemljištu

Sadržaj i oblici teških metala u zemljištu kontrolisani su mnogobrojnim fizičkim i hemijskim procesima kao što su jonska izmena, sorpcija/desorpcija, kompleksacija, taloženje/rastvaranje, oksidacija/redukcija, difuzija i migracija, kompeticija metala, volatizacija, biološka mobilizacija/imobilizacija i unos od strane biljaka i zemljišnih organizama [38], [44], [50]. Joni metala se u zemljištu zadržavaju procesima sorpcije, taloženja i reakcija kompleksacije, a iz zemljišta mogu biti uklonjeni posredstvom biljaka, spiranjem i erozijom [16]. Njihovo ponašanje i transport zavise od svojstava zemljišta i drugih uslova u životnoj sredini [16].

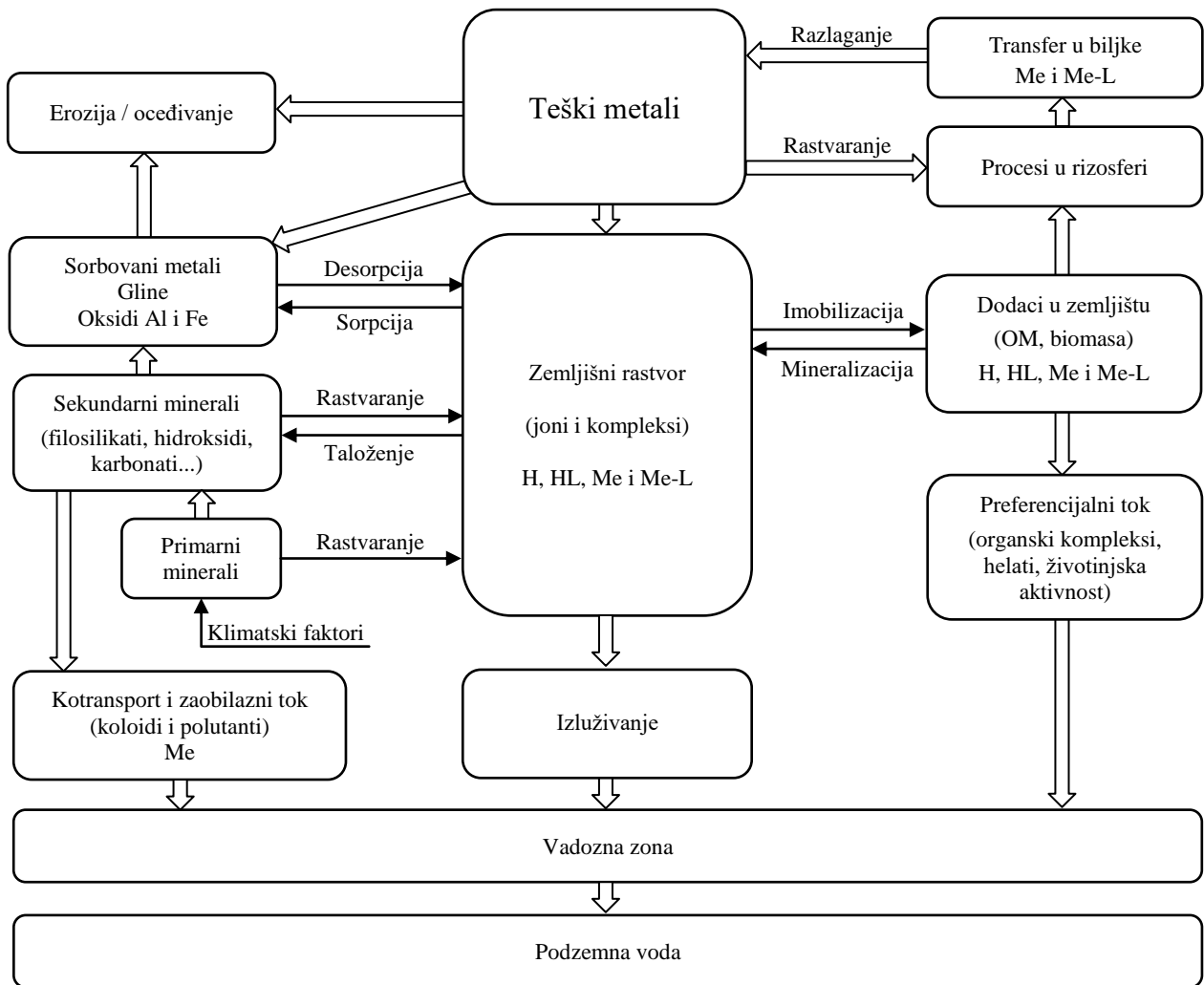
Sorpcija predstavlja ključni proces u zemljištu i kontroliše mobilnost i biodostupnost metala [51]. Obuhvata više različitih procesa preko kojih se odvija separacija jona metala iz zemljišnog rastvora i njihovo vezivanje za čvrste faze zemljišta [38]. Organski i neorganski ligandi i pH vrednosti zemljišta utiču na sorpciju metala, a samim tim i na njihovu koncentraciju u zemljišnom rastvoru [52], [53]. Desorpcija je proces suprotan sorpciji, predstavlja prelazak jona metala iz čvrste u tečnu fazu, i obično se odigrava manjom brzinom u odnosu na brzinu sorpcije [54].

Taloženje teško rastvornih jedinjenja teških metala se javlja kao dominantan proces u zemljištima sa visokom koncentracijom ovih polutanata i visokom pH vrednošću, i u prisustvu anjona kao što su SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- i HPO_4^{2-} [55], [56]. Zahvaljujući taložnim reakcijama, metali postaju nerastvorni u vodi, pa je taloženje njihovih karbonata i fosfata jedan od glavnih mehanizama stabilizacije [16]. Koprecipitacija (zajedničko taloženje) teških metala se, takođe, javlja često, naročito u prisustvu Fe oksihidroksida [16].

Teški metali se zadržavaju na koloidnim česticama u zemljištu i reakcijama kompleksacije sa organskim i neorganskim ligandima. Organska komponenta zemljišta ima veliki afinitet ka katjonima teških metala, kao što su Cu, Cd i Pb [53], [57]. Sa porastom pH vrednosti, povećava se afinitet liganda prema katjonima metala, a formiranje kompleksa takođe zavisi i od temperature i koncentracije [16].

Metilacija je biološki proces uklanjanja toksičnih metala i metaloida njihovom konverzijom u metil derivate, koji su podložni volatizaciji [58]. Ovaj proces je značajan u vodenim ekosistemima i odnosi se na manji broj elemenata, kao što su As, Hg i Se [59], [60].

Mogući putevi teških metala u zemljištu su šematski prikazani na Slici 2.



Slika 2. Šematski prikaz mogućih puteva teških metala u zemljištu. Me – jon ili atom metala, H – jon ili atom vodonika, L – ligand ili druga supstanca u kombinaciji sa Me, OM – organska materija [38], [59].

2.3. Parametri zemljišta koji utiču na mobilnost metala u zemljištu i njihovu biodostupnost

Usled sve veće učestalosti zagađenja zemljišta teškim metalima, za potrebe procene rizika i selekciju optimalnih metoda tretmana veoma je važno poznavati faktore koji utiču na njihovo hemijsko ponašanje u ovom složenom sistemu. Parametri koji najviše utiču na mobilnost teških metala, a time i na njihovu biodostupnost i toksičnost, su pH zemljišta, tekstura zemljišta i mineralogija gline, organska materija, kapacitet izmene katjona (CEC) i oksido-redukcioni potencijal. Ovi parametri su međusobno zavisni, tako da promena u vrednosti jednog utiče na ostale [38]. Njihov efekat na mobilnost i/ili biodostupnost teških metala u zemljištu prikazan je u Tabeli 1.

Tabela 1. Efekat raznih faktora na mobilnost i/ili biodostupnost teških metala u zemljištu [59], [61],
((+) - povećanje, (-) - smanjenje mobilnosti)

Faktor zemljišta	Proces na koji utiče	Efekat na mobilnost i/ili biodostupnost
pH vrednost	Niska (< 4,5) → smanjenje sorpcije katjona na oksidima Fe i Mn	+
	Niska (< 4,5) → povećanje sorpcije anjona na oksidima Fe i Mn	-
	Visoka (> 6,5) → povećano taloženje katjona u obliku karbonata i hidroksida	-
	Visoka (> 6,5) → povećavanje sorpcije katjona na oksidima Fe i Mn	-
	Visoka (> 6,5) → smanjenje reakcije kompleksacije nekih katjona	+
	Visoka (> 6,5) → Smanjenje sorpcije katjona na čvrstoj fazi humusnog materijala	-
	Visoka (> 6,5) → Smanjenje sorpcije anjona	+
Glina	Visok sadržaj → povećanje jonske izmene katjona teških metala na svim pH	-
Organske materije (nerastvorne)	Visok sadržaj → povećanje sorpcije katjona na humusni materijal	-
Rastvorljiva organska materija	Visok sadržaj → povećanje kompleksacije većine katjona	+ / -
Kompetitivni joni	Povećanje kompeticije u procesima sorpcije i jonske izmene	+
Rastvoreni neorganski ligandi	Povećanje rastvorljivosti teških metala	+
Oksidi Fe i Mn	Povećanje sorpcije katjona teških metala sa povećanjem pH vrednosti	-
	Povećanje sorpcije anjona teških metala sa smanjenjem pH vrednosti	-
Redoks potencijal	Nizak → taloženje sulfida u redoks uslovima	-
	Nizak → smanjenje kompleksacije u rastvoru	+ / -

2.3.1. pH vrednost zemljišta

Najveći uticaj na mobilnost teških metala u zemljištu ima pH vrednost zemljišnog rastvora [62]. Ovaj parametar kontroliše njihovu rastvorljivost, pokretljivost i transport, preko kontrole rastvorljivosti hidroksida, karbonata i fosfata [59]. Promena pH vrednosti zemljišnog rastvora takođe utiče na formiranje jonskih parova i kompleksa, površinskog naelektrisanja čestica, kompeticiju za sorpciona mesta, hidrolizu metala u rastvoru, migraciju metala između slojeva zemljišta i rastvorljivost organske materije [38], [59].

Na površini organskih i neorganskih komponenti u zemljištu prisutne su aktivne funkcionalne grupe, čije naelektrisanje zavisi od pH vrednosti sredine. Promena pH vrednosti ima suprotan efekat na sorpciju katjona i anjona. Pri nižim pH vrednostima, površinske grupe su protonovane i površina ima pozitivno naelektrisanje koje pogoduje vezivanju anjona. Sa porastom pH vrednosti, nakon otpuštanja protona, površina čestica postaje negativno naelektrisana, što omogućava efikasnije vezivanje katjonskih vrsta. Generalno, pri pH vrednosti zemljišta < 5, mobilnost teških metala u katjonskom obliku je povećana, kao i koncentracija metala u zemljišnom rastvoru [63], [64]. Nasuprot tome, sorpcija anjona najčešće se povećava na nižim pH, dok je na višim pH njihova koncentracija u rastvoru viša [16].

U kiseloj sredini, H⁺ joni su u kompeticiji sa jonima metala za aktivna mesta. Takođe, smanjenje pH dovodi do rastvaranja karbonata i hidroksida i povećanja desorpcije katjona metala, što može da dovede i do povećanja koncentracije rastvorenih metala u jezerima i rekama [38].

U baznim uslovima katjoni metala mogu da formiraju druge hemijske vrste, kao što su metalo-organski kompleksi [38].

Usled povećanja pH vrednosti u zemljištu, ukoliko postoji povišena koncentracija metala, može doći i do njihovog taloženja u obliku karbonata, hidroksida, fosfata, oksida (Fe, Mn i Al), sulfata, silikata [59].

Dodavanje đubriva ili aditiva koji menjaju pH vrednost utiče i na promenu koncentracije slobodnih jona metala, a samim tim i njihove biodostupnosti [59].

2.3.2. Tekstura zemljišta

Zemljište je složena mešavina čestica i agregata različite veličine. Frakcija peska se, prema veličini čestica, može podeliti na krupan pesak ($> 0,2$ mm) i sitan pesak ($0,2 - 0,02$ mm). Nastala je fizičkim raspadanjem stena i minerala, ima malu aktivnu površinu, mali sorpcioni kapacitet i veće dimenzije pora, što utiče na aeraciju, kretanje vode i termodinamička svojstva, ali nema mogućnost kapilarnog uspona vode u zemljištu [38], [65]. Frakcija praha ($0,02 - 0,002$ mm), slično prethodnoj frakciji, nastaje fizičkim raspadanjem stena i minerala, ali za razliku od peska, ima veću aktivnu površinu i sposobnost kapilarnog podizanja vode [38], [65]. Frakcija gline ($< 0,002$ mm) je nastala sintezom proizvoda hemijskog raspadanja primarnih alumosilikata, koloidna je i ima veoma veliku specifičnu površinu [65]. Sa povećanjem sadržaja ove frakcije, povećava se sadržaj kapilarnih pora i visina kapilarnog uspona vode u zemljištu, ali zbog bubrenja minerala glina ove pore se sužavaju, što smanjuje visinu kapilarnog uspona kod zemljišta sa visokim sadržajem gline [38], [65].

Tekstura i tip minerala koji su u sastavu zemljišta imaju veoma važnu ulogu u pogledu mobilnosti i biodostupnosti teških metala. Pod teksturom zemljišta podrazumeva se relativna količina peska, mulja i gline. Frakcija gline je najaktivniji deo zemljišta, koji u velikoj meri određuje njegova fizička i hemijska svojstva. Postoje tri glavna tipa minerala gline – slojevite silikatne gline, amorfne i Fe, Mn i Al oksidne gline [38], a teški metali se u veoma malom procentu mogu naći u njihovoj strukturi. Usled velike kontaktne površine, strukturnih karakteristika, hemijske i mehaničke stabilnosti i visokog kapaciteta za izmenu katjona, ova frakcija zemljišta ima najveći kapacitet vezivanja teških metala putem jonske izmene i površinske sorpcije [38]. Zemljišta sa većim procentom gline imaju i veći puferski kapacitet, pa putem regulisanja pH vrednosti zemljišta utiču na smanjenje mobilnosti i negativog uticaja teških metala na živi svet, čak i ako dođe do porasta njihove koncentracije [38]. Sa druge strane, peskovita zemljišta imaju manji kapacitet vezivanja teških metala usled manje razvijene specifične površine čestica i većih dimenzija pora, te lakše dolazi do migracije teških metala u podzemne vode.

2.3.3. Organska materija zemljišta

Organska materija zemljišta se sastoji od smeše biljnih i životinjskih ostataka u različitim fazama razlaganja, mikrobiološki sintetisanih supstanci i/ili proizvoda razlaganja organizama [66]. Fizičke, hemijske i biološke osobine zemljišta u velikoj meri zavise od količine i svojstava organske materije [67]. Zbog svoje velike reakcione površine i prisustva različitih funkcionalnih grupa (S-, O- i N-), sa metalima formira rastvorljive i nerastvorljive metalo-organske komplekse i na taj način utiče na biodostupnost, stabilizaciju ili mobilizaciju ovih materija u zemljištu [38]. Reakcije organske materije zemljišta i teških metala povezane su sa brojem, vrstom i prostornim položajem funkcionalnih grupa [38], [68], a rastvorljivost metala koji sa njima grade komplekse uslovljena je rastvorljivošću organske materije.

Prilikom razlaganja organske materije, jedan deo se mineralizuje, a drugi postepeno transformiše, usled čega nastaju huminske supstance, jedinjenja koja se na osnovu rastvorljivosti u kiselim i baznim sredinama dele na tri klase – fulvo kiseline (rastvorljive u kiseloj i baznoj sredini), huminske kiseline (rastvorljive na $\text{pH} > 2$) i humin (nerastvoran) [38], [65]. Huminske kiseline čine najveći deo organske materije u zemljištu ($70 - 80$ %), velike su molarne mase i sadrže brojne karboksilne, fenolne, tiolne i amino grupe, pomoću kojih helatiraju katjone metala. Fragmentacijom huminskih kiselina nastaju fulvo kiseline koje takođe imaju sposobnost kompleksiranja metala, a sa

porastom pH vrednosti, povećava se i mogućnost kompleksacije, pa joni metala postaju manje dostupni [69]. Humin poboljšava strukturu, stabilnost i plodnost zemljišta, kao i kapacitet zadržavanja vode, a po strukturi je sličan huminskim kiselinama [70]. Ukoliko je prisutan visok sadržaj ovih nerastvornih supstanci, dolazi do smanjenja mobilnosti i/ili biodostupnosti katjona teških metala [59]. Druge organske kiseline manje molekulske mase, kao ligandi, utiču na stepen desorpcije metala i radionuklida (npr. Cu, Hg, Pb, Cd, Zn i ^{137}Cs). Što je broj karboksilnih grupa u molekulu organske kiseline veći, kompleksi sa metalima su stabilniji, a sorpcija metala je otežana [71], [72].

2.3.4. Kapacitet katjonske izmene

Kapacitet katjonske izmene (engl. *Cation exchange capacity*, CEC) predstavlja broj katjonskih izmenjivačkih mesta po jedinici mase zemljišta, tj. sumu svih izmenljivih katjona (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , H^+) koji se nalaze u zemljištu [73], [74]. CEC se izražava u centimolima naelektrisanja po kilogramu zemljišta (cmol_c/kg), ili kao broj miliekvivalenata na 100 grama suvog zemljišta ($\text{meq}/100\text{ g}$). Što je viša vrednost CEC zemljišta, to je veći kapacitet zemljišta da vezuje katjone teških metala putem jonske izmene [75], [76]. CEC nekog zemljišta zavisi od tipa zemljišta, količine i tipa koloida i njihovog kapaciteta katjonske izmene. Glinena zemljišta fine teksture imaju veći CEC od peščanih, a humus ima veći CEC od glina, naročito od kaolinita, i Fe i Al oksida [38]. Visoka CEC vrednost ($> 25\text{ cmol}_c/\text{kg}$) je dobar pokazatelj da zemljište sadrži visok procenat gline i organske materije i da može da zadrži mnogo katjona, dok je niska CEC vrednost (< 5) pokazatelj da je zemljište peskovito sa malo ili bez organske materije koja može da zadrži katjone [77], [78].

Kompeticija između katjona teških metala za aktivna mesta može značajno da utiče na procese katjonske izmene u uslovima višestruke kontaminacije, na primer, prisustvo Pb smanjuje adsorpciju Cd u zemljištu [79].

2.3.5. Oksido-redukcioni potencijal

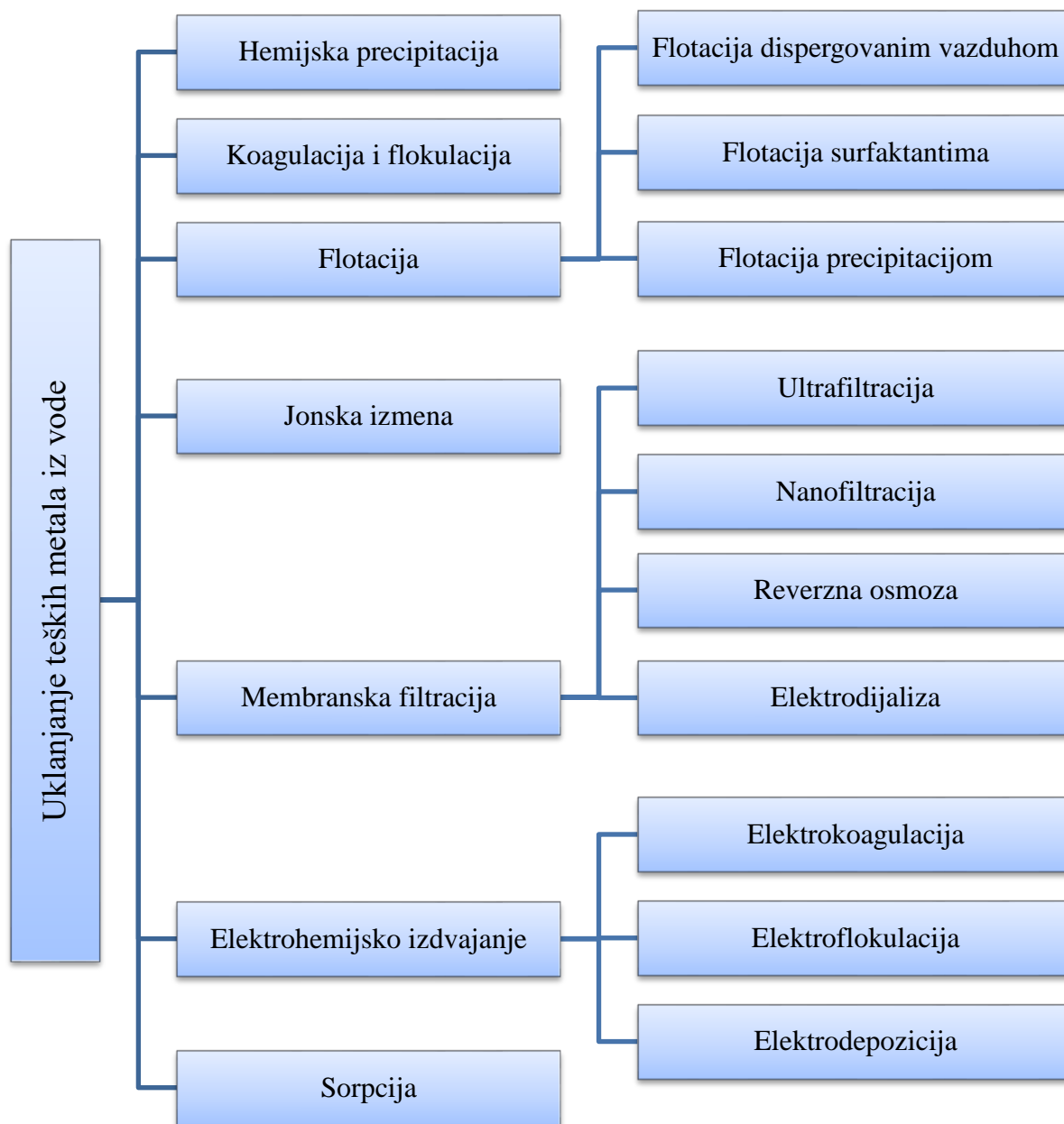
Oksido-redukcioni potencijal je veoma bitan za regulaciju biodostupnosti teških metala u zemljištu, gde su oksidacija i redukcija uobičajene reakcije. Kontrolisan je aktivnošću slobodnih elektrona u rastvoru, ali i aktivnost nekih mikroorganizama ima značajan uticaj na redoks potencijal [38], [59]. Redoks reakcije imaju veliku ulogu u stabilnosti i reaktivnosti Fe i Mn oksida prisutnih u zemljištu. Na primer, Mn se javlja u dva oksidaciona stanja Mn(IV) – stabilan u neutralnim i baznim uslovima, i Mn(II) – stabilan u redukcionim uslovima. Rastvorljivost Mn je veoma osetljiva na promene redoks potencijala sredine, tj. taloženje Mn-oksida je favorizovano u oksidacionoj sredini, dok u redukcionoj sredini rastvorljivost Mn raste, a samim tim i mobilnost teških metala koji su bili vezani za Mn-oksidnu frakciju koprecipitacijom i supstitucijom [80]. Oksido-redukcioni potencijal utiče i na specijaciju drugih elemenata u zemljištu koji se javljaju u više oksidacionih stanja (As, Cr, V, Mo, Se), a time i na mogućnost vezivanja ovih metala i njihovu mobilnost [38], [59]. Redoks reakcije mogu da destabilišu hloridne i sulfatne komplekse i tako dovedu do taloženja sulfida Zn i Pb i smanjenja njihove mobilnosti u zemljištu [81].

2.4. Pregled metoda za uklanjanje i stabilizaciju teških metala prisutnih u vodenoj sredini i zemljištu

Usled velikih razlika u pogledu izvora, tipova i nivoa zagađenja, uslova sredine, ekonomskih i drugih faktora, ne postoje metode koje se mogu univerzalno primenjivati za tretman voda i zemljišta sa povećanim sadržajem teških metala. Do današnjih dana, razvijen je veliki broj različitih metoda baziranih kako na uklanjanju, tako i na stabilizaciji/imobilizaciji teških metala, čiji je glavni cilj redukcija štetnog dejstva ovih polutanata. U nastavku teksta, dat je pregled postojećih metoda sa analizom njihove primenljivosti.

2.4.1. Metode uklanjanja teških metala iz vodene sredine

Heterogene otpadne vode, poreklom iz različitih grana industrije, negativno utiču na kvalitet životne sredine, zbog čega je od velike važnosti izbor najefikasnije metode za njihov tretman. Danas je u upotrebi veliki broj metoda za prečišćavanje otpadnih voda zagađenih teškim metalima, a odabir najefikasnije metode zavisi od brojnih faktora (vrste i koncentracije zagađujućih materija, količine i svojstava generisanog sekundarnog otpada, složenosti i troškova prečišćavanja, itd.). Na Slici 3 su prikazane metode koje se najčešće koriste za uklanjanje teških metala iz vode.



Slika 3. Najčešće primenjivane metode za uklanjanje teških metala iz vodene sredine [82].

- **Hemijska precipitacija** (taloženje) je jednostavna, relativno jeftina metoda za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, koja se veoma često koristi [82]–[84]. Joni metala iz rastvora reaguju sa hemikalijama koje služe kao precipitanti, i talože se u obliku nerastvornih hidroksida, čime se njihova koncentracija u otpadnoj vodi može smanjiti do nivoa pogodnog za ispuštanje u prirodne vodotokove i/ili dalju upotrebu u skladu sa standardima i zakonskim propisima. Najvažniji

parametar u ovom procesu je pH vrednost, čije podešavanje (pH 9 – 11) značajno poboljšava uklanjanje metala [84], [85]. Najčešće upotrebljavani precipitanti su krečnjak i kalcijum-hidroksid, zbog svoje dostupnosti i niske cene u većini zemalja [86]. Pored svih prednosti, kao što su efikasno uklanjanje teških metala iz vode gde je njihova koncentracija viša od 1000 mg/L, jednostavnost i niska cena, javljaju se i brojni nedostaci – ova metoda zahteva upotrebu velikih količina hemikalija da bi se koncentracija metala svela na prihvatljiv nivo, proces je spor i dovodi do nastanka velike količine mulja koji je zatim potrebno dodatno procesuirati i odlagati [82], [83].

- **Koagulacija i flokulacija** se, često u kombinaciji sa hemijskom precipitacijom, koriste za uklanjanje teških metala iz neorganskih efluenata [85]. Koagulant dodati u otpadnu vodu destabilišu koloidne čestice neutralizacijom negativnog naelektrisanja, nakon čega dolazi do njihovog grupisanja u veće flokule koje se lako talože i uklanjaju [85]. Al- i Fe-sulfati, kao i Fe-hlorid su najčešće korišćeni koagulanti, dok se u procesima flokulacije najviše koriste polialuminijum hlorid, poliferni sulfat (PFS) i poliakril amid [82]. Metoda je jednostavna i efikasna, ali sa druge strane rezultuje formiranjem značajnih količina mulja [85], i često zahteva primenu dodatnih metoda za uspešno uklanjanje polutanata iz vode [82], [87].

- **Flotacija** je metoda koja se koristi za uklanjanje čvrstih ili dispergovanih čestica iz tečne faze uz pomoć mehurića vadauha, azota, ugljen-dioksida ili drugih gasova [88], često se primenjuje u tretmanu različitih vrsta otpadnih voda, pa i onih zagađenih teškim metalima [88]. Za uklanjanje teških metala se najčešće koristi flotacija dispergovanim vazduhom, gde se mikro mehurići vazduha vezuju za suspendovane čestice u vodi i stvaraju aglomerate manje gustine koji se podižu na površinu i zatim uklanjaju [82].

Flotacija surfaktantima se takođe koristi u tretmanu otpadne vode, a zasniva se na vezivanju metala u jonskom obliku za hidrofobne surfaktante, koji se zatim uklanjaju sa površine vode na koju dospevaju uz pomoć mehurića vazduha [82], [89].

Flotacija precipitacijom je još jedan način uklanjanja metala iz zagađene vode. U zavisnosti od vrste i koncentracije metala u vodi, ova metoda podrazumeva stvaranje precipitata hidroksida metala ili soli sa specifičnim anjonom (sulfidi, karbonati), koji se vezuju za mehuriće vazduha, penju na površinu, a zatim uklanjaju [82], [90]. Prednosti upotrebe flotacije su velika selektivnost za metale, efikasnost i brzina uklanjanja metala, relativno niska cena, produkcija koncentrovanijeg mulja, ali je u nekim slučajevima potrebna upotreba dodatnih tretmana kako bi se postigla odgovarajuća efikasnost [82], [88].

- Metoda **jonske izmene** se bazira na reverzibilnoj izmeni katjona prisutnih u sastavu odgovarajuće čvrste faze sa jonima sličnog naelektrisanja koji su sastavni deo otpadne vode [91]. Na efikasnost uklanjanja teških metala iz vode jonskom izmenom utiču pH vrednost, temperatura, prisustvo anjona, početne koncentracije metala, vreme kontakta i svojstva jona (naelektrisanje, jonski radijus) [92]. Jonska izmena se često koristi pri uklanjanju teških metala zbog prednosti, kao što su veliki kapacitet, brzina i efikasnost [82], [91], a glavni nedostaci se ogledaju u neselektivnosti, osetljivosti procesa na promenu pH vrednosti sredine i smanjenu efikasnost u veoma zagađenoj otpadnoj vodi i u prisustvu različitih organskih i neorganskih komponenti [86]. Najefikasnije su sintetičke organske smole, a osim njih se koriste i prirodne organske smole i zeoliti [82], [86], [91].

- **Membranska filtracija** pokazuje visok potencijal primene u uklanjanju teških metala iz zagađene vode usled visoke efikasnosti, jednostavnosti i uštede prostora, međutim, čišćenje i zamene membrana značajno podižu cenu tretmana [82]. Membranski procesi obuhvataju ultrafiltraciju, reverznu osmozu, nanofiltraciju i elektrodijalizu.

Za uklanjanje rastvorenih i koloidnih materija, pri niskim transmembranskim pritiscima, koriste se membrane za ultrafiltraciju, kroz koje lako prolaze rastvoreni joni metala (u hidratisanom obliku ili u obliku kompleksa male molekulske mase) [82]. Efikasnost procesa zavisi od karakteristika membrane i koncentracije metala, pH rastvora, jonske jačine i prisustva drugih metalnih jona u rastvoru [82].

Reverzna osmoza predstavlja proces prečišćavanja vode koja difunduje kroz polupropustljivu membranu, bez jasno definisanih pora [82], [83], [93]. Pomoću ove metode se može ukloniti veliki

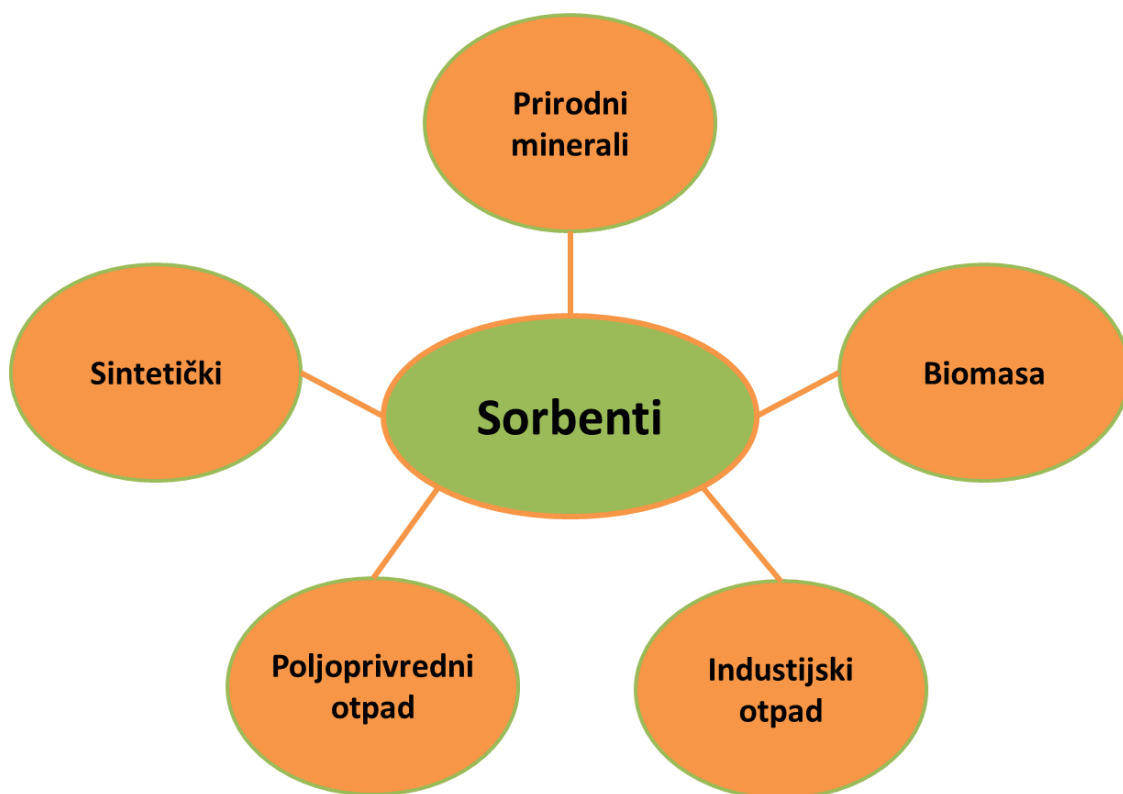
broj materija rastvorenih u vodi, pa nalazi primenu u uklanjanju teških metala, [82], [83], [86] tretmanu otpadnih voda iz različitih industrijskih grana [83], [94], kao i u desalinizaciji vode [95]. Efikasnost uklanjanja zavisi od veličine jona, naelektrisanja i fizičko-hemijskih interakcija između rastvora i membrane [96]. Nakon separacije, sa jedne strane membrane se nalazi gotovo čista tečnost, dok sa druge strane zaostaje koncentrovani rastvor teških metala, koji je potrebno dodatno tretirati u skladu sa regulativama o zaštiti životne sredine [97].

Nanofiltracijom se, kroz membranu malih pora, pri transmembranskim pritiscima višim nego kod ultrafiltracije, a nižim nego kod reverzne osmoze, mogu iz rastvora ukloniti različiti joni i molekuli [83], [98]. Iz tečne faze se ne uklanjaju suspendovane, već rastvorene materije (sulfatne soli, joni koji utiču na tvrdoću vode – Ca i Mg, boje, kao i teški metali – Cr, Cu, Ni...), a poslednjih godina se sve češće upotrebljava u hemijskoj i petrohemijskoj industriji i desalinizaciji vode [98], [99]. Ova metoda je jednostavna, efikasna, sa malim utroškom energije i visokom efikasnošću uklanjanja metala [82].

Elektrodijaliza predstavlja izdvajanje jona transportom kroz membranu, uz pomoć električnog potencijala [100]. U najvećoj meri se upotrebljavaju jono-izmenjivačke membrane, koje mogu biti anjonske ili katjonske [82], [83], [101]. Koristi se za dobijanje vode za piće iz braktične i morske vode, tretman vode iz industrije, izdvajanje korisnih supstanci iz otpadne i morske vode, kao i za tretman vode zagađene teškim metalima [101].

- **Elektrohemijsko izdvajanje** je proces prečišćavanja vode uz pomoć električne struje koja prolazi kroz vodu zagađenu metalima i u kojoj se nalaze katodna i/ili anodna elektroda [82]. Može se podeliti na elektrokoagulaciju, elektroflokulaciju i elektrodepoziciju. Kod elektrokoagulacije, uz primenu električne struje dolazi do rastvaranja jona Al ili Fe sa elektroda sastavljenih od ovih metala i stvaranja koagulanata u samoj otpadnoj vodi. Na anodi se generišu joni, dok sa katode dolazi do oslobađanja gasovitog vodonika, koji zagađujuće materije iznosi na površinu vode [82], [102]. Elektroflotacija je čvrsto/tečno uklanjanje polutanata uz pomoć sitnih mehurića vodonika i kiseonika koji nastaju elektrolizom vode [82]. Mehanizam za izdvajanje metala kod elektrodepozicije je veoma jednostavan – pozitivno naelektrisani joni metala se talože na negativno naelektrisanju katodi [85], [86]. Limitirajući faktor za efikasnost ove metode je korozija i stepen taloženja metala, pa je potrebna česta promena elektroda [85], a i cena može biti visoka zbog velike potrošnje električne energije [82]. Neke od značajnijih primena su izdvajanje metala, tretman vode za piće ili vode iz različitih industrijskih procesa, tretman različitih zagađenih voda iz kožarske, elektrohemijske, tekstilne, mleinarske i naftne industrije [103], [104].

- **Sorpcija** predstavlja efikasnu metodu prečišćavanja otpadnih voda zasnovanu na fenomenu spontane akumulacije čestica iz rastvora na površini čvrste faze sa kojom je rastvor u kontaktu. Metoda je vrlo fleksibilna u pogledu dizajna i rada, i ekonomična, naročito ako postoji mogućnost regeneracije i ponovne upotrebe sorbenata [82]. Materijali koji se upotrebljavaju u prečišćavanju vode zagađene teškim metalima mogu biti različitog porekla (Slika 4), od onih koji se mogu naći u prirodi (zeolit, krečnjak, gline...), preko nusproizvoda različitih grana industrije, otpada iz poljoprivrede i prehrambene industrije, do sintetičkih visokoselektivnih materijala [105].



Slika 4. Materijali za uklanjanje teških metala iz vodene sredine [105].

Aktivni ugalj je često korišćeni sorbent za uklanjanje teških metala iz vode, zahvaljujući razvijenoj mreži mikropora i mezopora, a samim tim i velikoj aktivnoj površini [82]. Veliki broj istraživanja posvećen je proučavanju procesa dobijanja aktivnih ugljeva iz različitih polaznih sirovina, ispitivanju njihovih sorpcionih svojstava i poboljšanju efikasnosti sintezom kompozita sa različitim materijalima [106]–[108].

Međutim, česta ograničenja u upotrebi sorbenata (visoka cena materijala i visoke cene regeneracije), dovela su do upotrebe drugačijih materijala, otpada i nusproizvoda, nastalih iz različitih ljudskih aktivnosti [109]. Deponovanje i akumulacija ovih materijala predstavlja opterećenje i rizik po životnu sredinu i zdravlje. U skladu sa različitim regulativama, strategijama o upravljanju otpadom [1] i konceptom održivog razvoja [2], istraživanja novih sorbenata za prečišćavanje voda zagađenih teškim metalima usmeravaju se ka upotrebi odgovarajućih kategorija otpada i nusproizvoda. Efikasnost sorpcije metala je često na istom nivou kao i primenom prirodnih materijala, pa se upotrebom otpadnih smanjuje potrošnja ograničenih prirodnih resursa, a ujedno i količina otpada koja bi se odlagao na deponije. Usled velike dostupnosti otpadnih materijala, regeneracija često nije isplativa, a ni potrebna [109]. Najčešće se koriste poljoprivredni otpad i otpad iz prehrambene industrije (kora krompira, pirinčana pleva, ljuska kokosovog oraha, kosti, ljuske jajeta, ljuštore školjki), kao i industrijski nusproizvodi (crveni mulj, leteći pepeo, šljaka). Pregled nekih otpadnih materijala koji se mogu primeniti kao sorbenti i efikasnost sorpcije metala prikazani su u Tabeli 2.

Tabela 2. Pregled otpadnih materijala i njihovih kapaciteta sorpcije jona metala [105], [110]–[115]

Otpadni materijali biološkog/organskog porekla		
Sorbent	Vrsta metala	Kapacitet (mg/g)
Modifikovani hitozan	Cd ²⁺	217,4
	Cu ²⁺	8,9
Hitozan	Cr ⁶⁺	91,4
Ljuštura škampa (hitin)	Zn ²⁺	270,27
Piljevina (hrast)	Cr ⁶⁺	1,7
	Cu ²⁺	3,22
Piljevina (topola)	Cu ²⁺	13,49
Piljevina (bor)	Cd ²⁺	95,0
	Pb ²⁺	98,0
Pirinčana pleva (pepeo)	Pb ²⁺	138,89
Šećerna trska (otpatci)	Cu ²⁺	7,88
	Ni ²⁺	14,31
Kora manga	Cu ²⁺	46,09
	Ni ²⁺	39,75
	Zn ²⁺	28,21
Ljuska kikirikija	Cu ²⁺	21,25
Kora od banane	Cu ²⁺	27,78
Čaj	Cu ²⁺	48,0
	Pb ²⁺	65,0
Pomorandžina kora	Cd ²⁺	13,7
	Cu ²⁺	15,27
	Pb ²⁺	73,53
Stabljike suncokreta	Pb ²⁺	182,9
	Cd ²⁺	69,8
Treset	Ni ²⁺	61,27
	Pb ²⁺	82,31
Ljuska kikirikija	Cr ⁶⁺	33,11
Ljuske jaja	Cr ⁶⁺	92,80
	Pb ²⁺	343,30
Kosti	Cu ²⁺	27 ± 1,3
	Zn ²⁺	24,5 ± 3,0

Industrijski nusproizvodi

Sorbent	Vrsta metala	Kapacitet (mg/g)
Otpad od prerade papira	Pb ²⁺	14,10
	Cd ²⁺	14,80
	Cu ²⁺	13,90
Crveni mulj	Ni ²⁺	13,69
	Pb ²⁺	6,02
Crveni mulj (temperaturni tretman)	Ni ²⁺	27,54
Leteći pepeo	Zn ²⁺	12,74
Mulj iz industrije boje	Zn ²⁺	82,0
Mulj iz industrije za preradu kože	Cr ⁶⁺	65,35

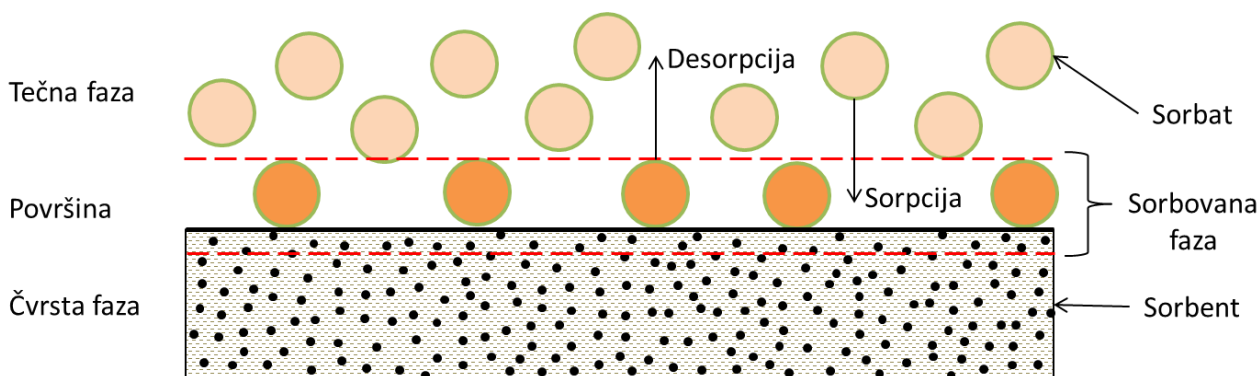
Sorpcija jona metala u sistemu čvrsto/tečno

Termin *sorpcija* u širem smislu opisuje reakciju (vezivanje) neke komponente tečne faze (molekula, atoma ili jona) sa površinom čvrste faze (organskom ili neorganskom) i uključuje adsorpciju, jonsku izmenu, površinsko taloženje, koprecipitaciju, kompleksaciju i fiksaciju [61], [109]. U sistemu čvrsto/tečno, interakcije jona metala iz vodenog rastvora sa čvrstom fazom takođe predstavljaju složen proces, koji je često kombinacija više različitih mehanizama [109].

Sorpcija jona metala je ravnotežni i spontani proces pri kome dolazi do povećanja koncentracije jona metala na čvrstoj površini (sorbentu), na granici dodira sa tečnom fazom. Sorpcija je u osnovi transfer mase, pri kome se jon iz tečne faze prenosi na površinu čvrste faze i vezuje fizičkim i/ili hemijskim vezama [85].

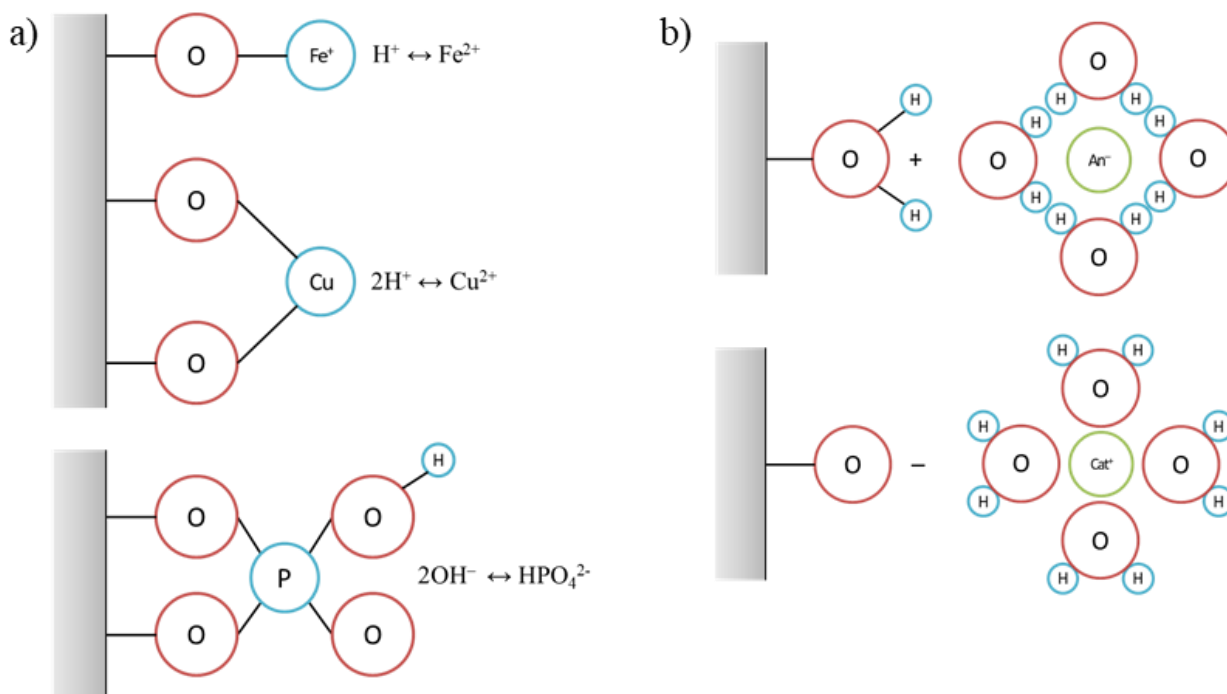
U zavisnosti od prirode veze između sorbenta i sorbata, sorpcija se može podeliti na fizisorpciju i hemisorpciju [116], [117]. Prilikom odigravanja procesa fizičke sorpcije (fizisorpcije), sorbovana supstanca se vezuje nespecifično, slabim van der Waalsovima silama dugog dometa, te je moguće formiranje više sorpcionih slojeva. Fizisorpcija je u najvećem broju slučajeva reverzibilan proces, što znači da čestice sorbenta zadržavaju početnu hemijsku strukturu i desorpcijom se mogu vratiti u svoje prvobitno stanje u rastvoru [117]. Proces hemijske sorpcije (hemisorpcije) karakteriše prenos elektrona između čestica sorbenta i sorbata što dovodi do građenja hemijskih veza (kovalentne i/ili jonske). Zbog specifičnih jakih hemijskih veza, hemisorpcija se odigrava do formiranja monosloja, a za razliku od fizisorpcije, proces je najčešće ireverzibilan [117].

Procesi sorpcije i desorpcije se odvijaju uporedo, a kada se njihove brzine izjednače, za šta je potrebno od nekoliko sekundi do više časova, postiže se ravnotežno stanje, nakon čega je moguće određivanje sorpcionog kapaciteta ispitivanog sorbenta pri određenim eksperimentalnim uslovima [118]. Osnovni pojmovi sorpcije su grafički prikazani na Slici 5.



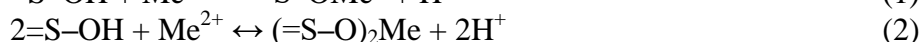
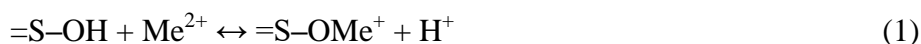
Slika 5. Grafički prikaz osnovnih pojmova sorpcije [117].

Joni metala se mogu vezati za čvrstu površinu sorbenta putem zamene jona odgovarajućeg naelektrisanja (jonska izmena), ili mogu da grade komplekse sa aktivnim površinskim grupama čvrste faze. Površinskom kompleksacijom se formiraju kompleksi unutrašnje i kompleksi spoljašnje sfere (Slika 6) [117].



Slika 6. Grafički prikaz kompleksa a) unutrašnje i b) spoljašnje sfere kod anjona (An^-) i katjona (Cat^+) [117].

Kompleksi unutrašnje sfere nastaju formiranjem direktne veze (izmenom liganada) između katjona koji nemaju vezane molekule vode u sferi hidratacije i površinskih funkcionalnih grupa. Na primeru dvovalentnih metala (Me^{2+}) prikazana je izmena katjona sa protonima površinske -OH grupe na čvrstoj fazi (S) [117]:



Nasuprot katjonima, kod sorpcije anjona dolazi do izmene OH grupe, što je prikazano na primeru dvovalentnog anjona (A^{2-}) [117]:



Prema prethodnim ravnotežnim jednačinama, sorpcija katjona raste sa porastom pH vrednosti, dok sorpcija anjona raste sa smanjenjem pH vrednosti. Sorbovani joni su hemijski vezani za površinu čvrste faze i ovi kompleksi su stabilniji [117]. Stabilnost površinskih kompleksa takođe zavisi od konfiguracije samih površinskih liganada i prirode katjona koji su sastavni deo sorbenta. Na primer, ako su u sistemu prisutni oksidi gvožđa i mangana, joni Zn^{2+} i Cu^{2+} se preferentno vezuju za okside Mn [119].

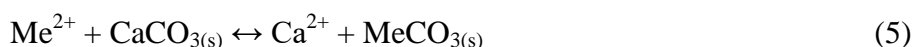
Kompleksi spoljašnje sfere se formiraju između funkcionalnih grupa čvrste faze i hidratiranih jona, pa je samim tim udaljenost jona od čvrste faze veća, a veze su slabije [109], [117].

Pri visokim koncentracijama jona metala u rastvoru može doći i do stvaranja nove čvrste faze (taloženja/precipitacije). Katjoni teških metala se najčešće talože kao oksidi, hidroksidi, karbonati, sulfidi ili fosfati [120], [121]. Međutim, samo u slučaju ekstremnog zagađenja vode ili zemljišnog rastvora teškim metalima, stepen zasićenja će se povećati do nivoa koji dovodi do direktnog taloženja čistih mineralnih faza. Kada se materijal organskog ili neorganskog porekla, u svojstvu sorbenta, doda u zemljišni rastvor, prirodnu ili otpadnu vodu, dolazi do smanjenja stepena zasićenja

koji je potreban da bi došlo do taloženja i na površini čvrste faze počinje formiranje kristala (nukleacija) [51]. Pored toga, specifična sorpcija na površini sorbenta može dovesti do prezasićenja u samom graničnom sloju, što dodatno favorizuje površinsko taloženje [109], [120]. Nasuprot dvodimenzionalnoj specifičnoj sorpciji, površinsko taloženje podrazumeva formiranje nove čvrste faze koja se širi u tri dimenzije i formira 3-D mrežu. Ovaj proces kontrolišu pH vrednost rastvora i količina prisutnih katjona i anjona [30], [120]. Specifična sorpcija i površinsko taloženje se često odigravaju konsekutivno. Najpre dolazi do specifične sorpcije jona metala na izolovanim mestima na površini sorbenta, a zatim sa porastom pokrivenosti, do grupisanja, rasta i/ili spajanja vezanih jonskih vrsta, i na kraju do formiranja taloga metala. Usled pojave taloženja, na visokim pH efikasnost sorpcije katjona može biti i do 100 %.

Kada se neorganski sorbenti sa promenljivim površinskim naelektrisanjem koriste za uklanjanje katjona metala iz zagađenog vodenog rastvora, sorpcija se najčešće odigrava kombinacijom specifične sorpcije i površinskog taloženja. Talozenje je favorizovano u uslovima kada je koncentracija jona metala visoka, a ukoliko i sam materijal ima visoku pH vrednost (leteći pepeo, šljaka, crveni mulj, krečnjak), na njegovoj površini će površinsko taloženje hidroksida/karbonata biti favorizovano.

Na primeru kalcita, koji je značajna komponenta mnogih materijala za uklanjanje teških metala iz vodenog rastvora, može se opisati mehanizam taloženja dvovalentnih metala. Početna reakcija metala sa površinom CaCO_3 uključuje izmenu Ca^{2+} sa površine $\text{CaCO}_{3(s)}$ jonom metala (Me^{2+}):



Sorpcija dvovalentnih katjona na površini kalcita prati sledeći redosled $\text{Cd} > \text{Zn} \geq \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni} \geq \text{Ba} = \text{Sr}$ [122]. Kalcit ima visoku rastvorljivost i nalazi se u dinamičkom stanju rastvaranja i ponovnog taloženja, zbog čega dolazi do koprecipitacije metala sličnog radijusa kao joni Ca^{2+} (npr. Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}), koji mogu lako da se uklope u kristalnu rešetku kalcita i formiraju površinske koprecipitate (za razliku od manjih jona, kao što su Cu^{2+} i Zn^{2+}) [120]. Anjoni kao što su SeO_4^{2-} i BeO_3^{3-} mogu da zamene CO_3^{2-} jon u kalcitu i takođe formiraju stabilne koprecipitate [120]. Sa porastom koncentracije metala u vodenoj fazi, talozi karbonata metala formiraju prevlake na površini čestica kalcita.

Na kapacitet sorpcije u nekom sistemu utiču svojstva sorbenta i sorbata, vreme njihovog kontakta, pH vrednosti rastvora, temperatura, početna koncentracija sorbata u tečnoj fazi, koncentracija drugih jonskih vrsta, brzina mešanja [117], [123]–[125].

Specifična površina i poroznost (dimenzije i raspored pora) sorbenta u velikoj meri određuju kapacitet sorpcije. Velika specifična površina je posledica razvijene unutrašnje površine zidova pora, a dimenzije pora moraju biti veće od dimenzija čestica koje se vezuju [123]. Na osnovu veličine prečnika (d), pore se mogu podeliti na makropore ($d > 50$ nm), mezopore (2 nm $< d < 50$ nm) i mikropore ($d < 2$ nm) [116]. Vrsta i broj funkcionalnih grupa i aktivnih mesta na površini samog sorbenta su važna hemijska svojstva koja utiču na selektivnost i kapacitet sorpcije. Kod sistema koji čine čvrst sorbent i rastvor, od velikog značaja su i površinska svojstva sorbenta, kao što su izoelektrična i tačka nultog naelektrisanja, velika aktivnost (mogućnost vezivanja sorbata pri niskim koncentracijama), hemijska i termička stabilnost, kao i mogućnost regeneracije (lako i efikasno uklanjanje jona sa iskorišćenog sorbenta je značajno sa aspekta zaštite životne sredine, a pošto postoji mogućnost ponovne upotrebe, značajno je i ekonomski) [117], [123].

Faktori koji utiču na sorpciju jona metala su kovalentni radijus, jonski radijus, elektronegativnost, naelektrisanje, kao i konstanta hidrolize. Sa porastom elektronegativnosti, jača je interakcija između jona i funkcionalnih grupa sa površine sorbenta, a sa porastom naelektrisanja raste i afinitet sorbenta prema jonu. Kapacitet sorpcije raste sa smanjenjem jonskog i kovalentnog radijusa i sa povećanjem konstante hidrolize [125]. Oblik i veličina čestica sorbata su takođe značajni faktori, povezani sa veličinom i rasporedom pora sorbenta i fizičke mogućnosti za odigravanje samog procesa [123], [126].

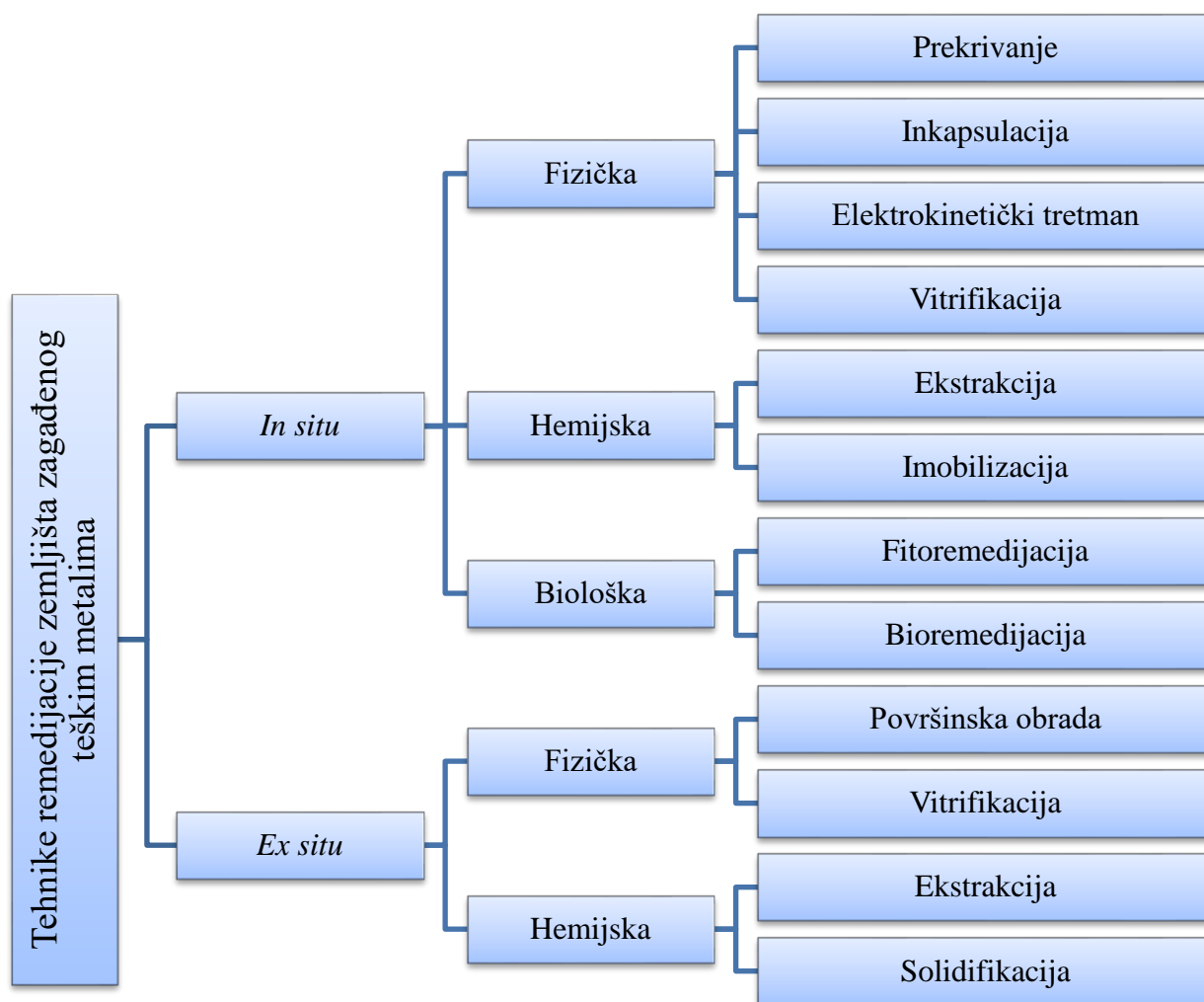
pH vrednost rastvora značajno utiče na efikasnost sorpcije. Da bi se postigla najveća efikasnost uklanjanja teških metala, potrebno je poznavanje i podešavanje optimalne pH vrednosti. Ovaj parametar utiče na stepen disocijacije funkcionalnih grupa na površini sorbenta, određuje naelektrisanje njegove površine, a utiče i na hemijski oblik i naelektrisanje samog jona metala [125]. Jon iz rastvora se efikasnije vezuje za površinu sorbenta koja ima suprotno naelektrisanje. Usled povećanja pH vrednosti dolazi do formiranja kompleksnih jona i taloženja jona metala u obliku hidroksida, karbonata ili oksida, dok se, nasuprot tome, usled smanjenja pH, karbonati, sulfidi, alumosilikati i hidroksidi rastvaraju, a desorpcija katjona metala je povećana i usled zamene sa H^+ jonima [125].

Temperatura na kojoj se odigrava reakcija utiče na rastvorljivost sorbata u rastvoru i na brzinu sorpcije (sa povećanjem temperature, obično raste i brzina sorpcije) [125]. U većini slučajeva (u zavisnosti od osobina sorbata i sorbenta), povećanje početne koncentracije sorbata doprinosi povećanju količine sorbovanog metala po jedinici površine sorbenta, do zasićenja svih aktivnih mesta na površini [125]. Sa porastom mase sorbenta raste i aktivna površina i broj aktivnih centara, pa u većini slučajeva raste efikasnost sorpcije jona metala, a opada količina jona metala vezana po jedinici mase sorbenta [125]. Prisustvo drugih jonskih vrsta može imati negativan uticaj na sorpciju određenog katjona, usled kompeticije za aktivna mesta na sorbentu [125], [127]. Mešanje suspenzije doprinosi povećanju stepena kontakta između sorbenta i sorbata, pa povećanje brzine mešanja ima pozitivan uticaj na brzinu procesa sorpcije, naročito u početnoj fazi [125]. Sorpcioni procesi se mogu odvijati u statičkim (šaržnim) i dinamičkim uslovima (kolone) [128].

Zavisnost količine sorbovane supstance na čvrstoj fazi, q_e (mmol/g ili mg/g) od ravnotežne koncentracije sorbata u rastvoru, c_e (mmol/L ili mg/L) pri konstantnoj temperaturi opisuje se sorpcionim izotermama [118], [129]. Izoterme se konstruišu na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih za različite početne koncentracije jona metala, u ravnotežnim uslovima. Sorpcione izoterme pružaju značajne informacije o efikasnosti sorbenta i njegovom maksimalnom kapacitetu [125].

2.4.2. Metode za remedijaciju zemljišta zagađenih teškim metalima

Zemljište kontaminirano teškim metalima podvrgava se različitim tretmanima u cilju sprečavanja širenja kontaminacije u dublje slojeve zemljišta i podzemne vode, smanjenja rizika po zdravlje ljudi, poboljšanja kvaliteta zemljišta i njegove ponovne upotrebe [130]. Generalno, metode za remedijaciju se prema mestu delovanja mogu podeliti na metode *in situ*, koje se izvode na samoj kontaminiranoj lokaciji, i *ex situ*, koje podrazumevaju transport zagađenog zemljišta na neku drugu lokaciju na kojoj se vrši tretman. Podela metoda remedijacije na osnovu mesta i vrste tretmana, je prikazana šematski na Slici 7.



Slika 7. Šematski prikaz metoda za remedijaciju zemljišta zagađenog teškim metalima [131]–[133].

Proces selekcije metode koja će biti primenjena na određenoj lokaciji, pored detaljnih analiza terena (vrsta i koncentracija zagađujućih materija, dubina kontaminiranog sloja, fizičko-hemijska svojstva zemljišta, klimatski faktori, hidrološke karakteristike, itd.), zahteva i analzu velikog broja drugih faktora kao što su pristupačnost terena za određenu mehanizaciju, buduća namena zemljišta, potreba za monitoringom efekata tretmana i cena tretmana.

Metode remedijacije zemljišta koje se izvode *ex situ* se baziraju na konceptima separacije zagađujućih materija iz zemljišta (hemijska ekstrakcija) i izolacije zagađenog zemljišta (vitrifikacija, solidifikacija, odlaganje) i sprečavanja njegovog kontakta sa biosferom. Iako postoji mogućnost bolje optimizacije uslova i kontrole procesa, ove metode su skupe s obzirom da uključuju iskopavanje i transport zemljišta, primenu tretmana, vraćanje tretiranog zemljišta na prvobitnu lokaciju ili odlaganje na odgovarajuće deponije [131], [133].

In situ metode mogu predstavljati efikasniju i jeftiniju alternativu, ali vremenski duže traju od *ex situ* metoda, a postoji i mogućnost sekundarne kontaminacije. Poređenje metoda koje se koriste u *in situ* remedijaciji zemljišta zagađenog teškim metalima i radionuklidima izvršeno je u Tabeli 3. Neke metode se mogu uspešno primeniti i u tretmanu drugih zagađujućih materija prisutnih u zemljištu, a ukratko su opisane u nastavku teksta.

Tabela 3. Poređenje *in situ* metoda za remedijaciju zemljišta [131]–[135]. Zagađujuće materije – ZM, Visok stepen zagađenja – VZ, Nizak stepen zagađenja – NZ, Umeren stepen zagađenja – UZ

Tehnika remedijacije	Primena	Mehanizam	Prednosti	Mane
Prekrivanje	<i>In situ</i> , Široka upotreba, VZ	Fizičko zadržavanje	<ul style="list-style-type: none"> • Bezbedna metoda • Jeftina i laka za primenu • Relativno lako dostupni materijali 	<ul style="list-style-type: none"> • Ograničeno na male površine i određene lokacije • Teški metali se ne uklanjaju i ne smanjuje se reaktivnost u zemljištu • Na tretiranom zemljištu se gubi mogućnost uzgajanja biljaka
Inkapsulacija	<i>In situ</i> , Različite vrste ZM i radionuklida, VZ	Fizičko zadržavanje i izolacija	<ul style="list-style-type: none"> • Bezbedna metoda • Laka za primenu • Relativno lako dostupni materijali 	<ul style="list-style-type: none"> • Ograničena na malu dubinu i površinu zemljišta • Visoka cena • Na tretiranom zemljištu se gubi mogućnost uzgajanja biljaka • Moguća je pojava toksičnih gasova
Reaktivne barijere	<i>In situ</i> , Široka upotreba, UZ, VZ	Fizičko zadržavanje u barijerama i izolacija, praćena procesima sorpcije i taloženjem	<ul style="list-style-type: none"> • Smanjeno izluživanje ZM • Stabilizacija ZM transformacijom u oblik koji redukuje njihovo potencijalno oslobađanje u životnu sredinu • Nema potrebe za iskopavanjem zemljišta (postoje samo bunari za monitoring) • Pasivan tretman • Smanjuje se mogućnost transporta ZM u nezagađeno zemljište i podzemne vode 	<ul style="list-style-type: none"> • Pogodna je samo za plitko zagađenje (< 15 m) • Postoji rizik da se koncentrovani metali otpuste u podzemne vode • Lokalitet mora biti dobro ispitan pre implementacije metode • Malo podataka sa terena o dugoročnim efektima i gubitku propustljivosti barijere • Ograničenja specifična za lokalitet (npr. podešavanje pH) • Nепristupačnost terena usled postojanja podzemnih instalacija/objekata • Biološka aktivnost može ograničiti efikasnost barijere
Elektrokinetička	<i>In situ</i> , Metoda u razvoju (pilot projekti), UZ, VZ	Uklanjanje ZM električnom energijom	<ul style="list-style-type: none"> • Uklanjanje ZM uz minimalno iskopavanje zemljišta • Mogućnost tretiranja tačno određene površine • Jeftinija i efikasnija od mnogih metoda remedijacije zemljišta • Mala potrošnja energije u odnosu <i>ex - situ</i> metode 	<ul style="list-style-type: none"> • Može biti dugotrajan proces, niska efikasnost • Najefikasnija kod zemljišta fine strukture sa niskom permeabilnošću (sa visokim sadržajem gline) • Efikasnost se smanjuje sa povećanjem vlažnosti i usled nepovoljnih uslova na lokalitetu (salinitet, sadržaj organske materije, kapacitet izmene katjona...) • Nije pogodna za mešovite ZM sa koncentracijama čije vrednosti variraju
Ekstrakcija	<i>In situ</i> , Široka upotreba, UZ, VZ	Uklanjanje ZM različitim hemijskim rastvorima i formiranje stabilnih i mobilnih kompleksa	<ul style="list-style-type: none"> • Uklanjanje ZM bez iskopavanja zemljišta • Jednostavna za primenu • Ekstrakcioni rastvori se mogu upotrebiti više puta 	<ul style="list-style-type: none"> • Najefikasnija kod zemljišta grublje teksture i sa visokom permeabilnošću (sa visokim sadržajem peska), • Nemogućnost tretmana zemljišta zagađenog mešovitim ZM • Potreban je tretman ekstrakcionog rastvora • Potencijalno zagađenje podzemnih voda • Mogućnost promene fizičkih i hemijskih osobina zemljišta

Imobilizacija/ stabilizacija	<i>In situ</i> , Široko prihvaćena metoda Primenjuje se na manjim i srednjim površinama NZ, UZ, VZ	Redukcija mobilnosti i biodostupnosti metala upotrebom različitih materijala koji menjaju hemijski oblik poltanata	<ul style="list-style-type: none"> • Relativno niska cena • Brza i laka za primenu • Veliki izbor materijala koji se mogu upotrebiti • Pogodna za veliki broj neorganskih ZM • U zavisnosti od tipa zemljišta, metala i materijala koji se koristi, može se biti efikasna za remedijaciju zemljišta zagađenog sa više vrsta metala • Remedijacija uz minimalno iskopavanje zemljišta • Moguća popravka agrohemijskih svojstava zemljišta (pH, količine nutrijenata) • Smanjuje se rizik od širenja zagađenja 	<ul style="list-style-type: none"> • Specifična za određene metale • Privremeno rešenje • Potreban je stalni monitoring • ZM ostaju u zemljištu • Materijali koji se dodaju mogu negativno da utiču na agrohemijska svojstva zemljišta • Materijali koji se dodaju mogu da sadrže ZM
Fitoremedijacija	<i>In situ</i> , Metoda u razvoju, Široko prihvaćena, NZ, UZ	Uklanjanje ZM i/ili stabilizacija uz pomoć biljaka	<ul style="list-style-type: none"> • Široko prihvaćena • Jednostavna • Pogodna za velike površine • Jeftinija od mnogih metoda • Zeleni pristup • Estetski prijatna • Nakon porasta biljaka, postoje velike šanse da se ekosistem vrati u stanje slično onom pre zagađenja • Monitoring lokaliteta je jednostavan 	<ul style="list-style-type: none"> • Potreban je stalni monitoring • Ograničena na površinski sloj zemljišta i dubinu korena upotrebljenih biljaka • Specifična za određene metale • Spora • Niska efikasnost • Potreban je dodatni tretman biljaka • Mogućnost zagađenja vazduha zbog spaljivanja ostataka biljaka koje su akumulirale ZM • Mogućnost da zbog bioakumulacije ZM uđu u lance ishrane • Mogućnost transfera ZM iz zemljišta u vazduh (biovolatilizacija) • Efikasnost zavisi od godišnjih doba
Bioremedijacija	<i>In situ</i> , Metoda u razvoju NZ, UZ	Uklanjanje ZM i/ili stabilizacija uz pomoć mikroorganizama	<ul style="list-style-type: none"> • Jednostavna • Jeftina, • Remedijacija uz minimalno iskopavanje zemljišta 	<ul style="list-style-type: none"> • Niska efikasnost • Dopunska metoda • Zagađenje utiče na rast MO
Vitrifikacija	<i>In situ i ex situ</i> , Razvijena primena, na manjim površinama, VZ	Termička redukcija biodostupnosti metala formiranjem materijala sa osobinama stakla	<ul style="list-style-type: none"> • Visoka efikasnost • Brza i laka za primenu • Proizvod vitrifikacije se može upotrebiti u praksi (npr. stakleni crep) • Kao inertan, nepropustljiv čvrst materijal smanjuje izlučivanje na duži vremenski period • Tretman velikog broja organskih i neorganskih ZM, čak i kada je prisutno mešovito zagađenje • Može se koristiti i u kombinaciji sa drugim tehnikama 	<ul style="list-style-type: none"> • Veoma visoki troškovi • Nije pogodno za tretiranje zagađenja koje je na većim dubinama, kao ni za velike zapremine • Visoka vlažnost smanjuje efikasnost • Prisustvo organskih jedinjenja smanjuje efikasnost • Efikasnost zavisi od osobina zemljišta • Potreban je monitoring • Potrebna je dobra karakterizacija lokaliteta • Tretirano zemljište gubi svoju prirodnu funkciju
Solidifikacija/ stabilizacija	<i>In situ i ex situ</i> , Razvijena primena, VZ	Stabilizacija ZM (teški metali, niže koncentracije) fizičkom solidifikacijom zemljišta	<ul style="list-style-type: none"> • Visoka efikasnost • Brza i laka za primenu • Aditivi i reagensi su dostupni i relativno jeftini • Pod pravim uslovima, solidifikovani materijal zahteva mali ili nikakav dodatni tretman • Smanjeno izlučivanje ZM • Pogodno za tretman opasnog otpada 	<ul style="list-style-type: none"> • Visoki troškovi • ZM mogu postati mobilne nakon određenog vremenskog perioda • Zapremina zagađenog zemljišta može da se poveća sa dodatkom reagenasa • Uniformo mešanje zemljišta i reagenasa može biti teško • Može doći do volatilizacije organskih jedinjenja tokom mešanja • Tretirano zemljište gubi svoju prirodnu funkciju • Potreban je monitoring

Prekrivanje (engl. *Surface capping*) zagađenog zemljišta je *in situ* fizička metoda remedijacije kod koje se jednoslojni ili višeslojni vodonepropusni materijal (glina, beton, asfalt, polietilen...) nanosi na površinski sloj zemljišta, pri čemu se formira stabilna zaštitna površina. Pošto se teški metali ne uklanjaju, niti se smanjuje njihova reaktivnost u zemljištu, ova metoda ne rezultira remedijacijom u pravom smislu reči, ali efikasno smanjuje mogućnost kontakta biosfere sa zagađenim zemljištem [131]. Sloj materijala kojim se zemljište prekriva predstavlja nepropusnu barijeru za površinske vode, čime se sprečava širenje zagađenja u dublje slojeve zemljišta i podzemne vode. Zemljište tretirano na ovaj način gubi svoju prirodnu funkciju, ali postoji mogućnost upotrebe prekrivene površine, na primer za parkinge ili sportske terene [131], [136].

Inkapsulacija je fizička *in situ* metoda, koja predstavlja mešanje zemljišta sa inertnim materijalima koji sprečavaju transport zagađenja u zemljištu i dalju kontaminaciju životne sredine [132]. Za inkapsulaciju se upotrebljavaju različiti materijali poput betona, krečnjaka ili asfalta [132]. Materijal koji se najčešće koristi za smanjenje mobilnosti teških metala je portland cement, zbog svog stabilnog sastava, netoksičnosti, relativno niske permeabilnosti, dostupnosti i ekonomičnosti [132], [137].

Namena **barijera** je fizička separacija zagađenog od nezagađenog zemljišta i podzemnih voda. Uobičajeno se sastoje od više materijala različitih svojstava koji u dužem vremenskom periodu sprečavaju kretanje zagađenja kroz slojeve zemljišta do podzemnih voda [134]. Efikasna je tehnologija za različite polutante – halogenovane organske materije, hlorovane rastvarače, ugljovodonike, pesticide, radionuklide i teške metale [134]. Efikasnost ovog sistema zavisi od svojstava materijala od kojih je izrađena sama barijera, dimenzija komponenti i konfiguracije sistema. Permeabilne reaktivne barijere (engl. *permeable reactive barriers – PRBs*) [138], omogućavaju protok podzemne vode, dok na samoj barijeri dolazi do pasivne degradacije ili imobilizacije zagađujućih materija. Ovakav sistem može trajno da ograniči njihovu migraciju u nezagađene delove ekosistema i smanjuje zapreminu materijala kome je neophodan naknadni tretman [138]. Materijali koji se koriste u izradi barijera su nula valentno gvožđe, kalcit/krečnjak, apatit, zeolit, oksidi metala, mikroorganizmi, polimeri i organski materijali (slama, seno, treset, različite vrste komposta, čvrsti komunalni otpad) [134], [139]. Radi bolje efikasnosti, ova metoda remedijacije se može kombinovati i sa drugim metodama [140].

Metoda **elektrokinetičke ekstrakcije** se koristiti za remedijaciju zemljišta zagađenih organskim i neorganskim supstancama – teškim metalima, radionuklidima i organskim jedinjenjima [132], [141]. Kod ove metode, teški metali se iz zagađenog zemljišta uklanjaju uz pomoć električne energije. Kroz elektrode zakopane u zemljište se propušta jednosmerna struja, zbog čega anjoni i katjoni, koji su prisutni u ovom medijumu, migriraju ka jednoj od elektroda. Joni metala se sa elektrode mogu ukloniti različitim postupcima [142].

In situ vitrifikacija predstavlja metodu remedijacije zemljišta kod koje se upotrebom električne energije kontaminirano zemljište zagreva do veoma visokih temperatura (1600–2000 °C), tako da dolazi do volatizacije organskih zagađujućih materija, dok se ostale (teški metali i radionuklidi) konvertuju u hemijski inertan oblik, odnosno u materijal koji ima osobine stakla [134]. Da bi došlo do ostakljivanja, potrebno je da zemljište ima odgovarajući sastav (SiO_2 , CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) i/ili se u zemljište dodaju aditivi [135]. Neki teški metali (Hg), zbog visokih temperatura postaju volatilni, što može zahtevati dodatan tretman [132]. Zagađujućim materijama je vitrifikacijom onemogućena dalja kontaminacija zemljišta, podzemne i površinske vode, ali zemljište gubi svoju prirodnu funkciju [131]. Iako veoma efikasna u stabilizaciji različitih vrsta kontaminanata, uključujući i teške metale i radionuklide [143], ova metoda nije u širokoj upotrebi zbog veoma visokih operativnih troškova, a pošto zagađujuće materije ostaju na mestu kontaminacije, potreban je stalni monitoring [132], [134].

Ekstrakcija (engl. *Soil Flushing*) je *in situ* tehnika za remedijaciju zemljišta kod koje se voda ili vodeni rastvori različitih hemikalija injektiraju u zemljište ili prelivaju preko kontaminirane površine, nakon čega se tečnost sakuplja u planski iskopanim bunarima ili kanalima, tretira i ponovo koristi ili odlaže [134], [144]. Tip ekstrakcionog rastvora koji se može upotrebiti zavisi od vrste zagađenja. Voda se koristi za ekstrakciju zagađujućih materija rastvornih u vodi, kiseli vodeni

rastvori za metale i neke fenole, rastvori kompleksanata za metale, a surfaktanti za hidrofobna organska jedinjenja [134], [144]. Efikasnost ovog procesa zavisi od pH vrednosti samog zemljišta i interakcija između zemljišta, zagađujućih materija i ekstrakcionog rastvora [134], [144]. Ova metoda se primenjuje kod homogenih zemljišta, krupne teksture i visoke permeabilnosti [131], [144]. Ako je u zemljištu prisutno više različitih metala, metoda se može kombinovati i sa metodom imobilizacije [145].

Solidifikacija/stabilizacija je metoda kod koje se mobilnost zagađujućih materija smanjuje fizičkom inkapsulacijom zagađujućih materija u čvrstom matriksu koji se sastoji od mešavine samog zemljišta i određenog materijala (solidifikacija), gde dolazi i do hemijskih reakcija koje dodatno utiču na smanjenje rastvorljivosti, mobilnosti i toksičnosti kontaminanata (stabilizacija) [133]. Dominantan mehanizam je taloženje hidroksida unutar čvrstog matriksa [146]. Veliki broj različitih materijala se koristi za ovaj način remedijacije zemljišta – karbonati (npr. krečnjak), fosfati (npr. koštano brašno, amonijum fosfat, apatiti i hidroksiapatit), alkalni materijali (npr. leteći pepeo ili kalcijum-hidroksid), minerali gline ili gvožđa (npr. crveni mulj, goetit, zeoliti) i materijali organskog porekla (npr. hitozan, skrob, kompost, đubrivo, aktivni ugalj, biočar) [147]–[155].

Imobilizacijom se teški metali i druge zagađujuće materije ne uklanjaju iz zemljišta, ali se njihova mobilnost i biodostupnost smanjuju dodavanjem aditiva koji menjaju hemijski oblik polutanata [132]. Reakcijama kompleksacije, taloženja i sorpcije dolazi do redistribucije teških metala iz mobilnijih u stabilnije frakcije zemljišta, što ograničava njihovu biodostupnost u zemljištu [16], [132]. Materijali koji se koriste u ovu svrhu su različitog porekla i sastava, a mogu biti materijali koji se koriste za kalcizaciju zemljišta, fosfatni, organski, minerali gline, gips i industrijski nusproizvodi (Tabela 4).

Tabela 4. Vrste aditiva koji se koriste za imobilizaciju teških metala i njihovo poređenje [16], [132], [156]. Adsorpcija – A, kompleksacija – K, taloženje – T; poljoprivredna – P, rudnička – R, industrijska – I

Vrsta aditiva	Metali	Mehanizam	Tip zemljišta	Primeri
Za kalcizaciju	Cd, Pb, Zn, Cu, Ni	K, T	P, R, I	Dolomit [157] Krečnjak [158] Gašen kreč [159]
Fosfatni	Cd, Pb, Zn, Cu, Sr	A, T	P, R, I	Apatiti [157] Hidroksiapatiti [149], [157], [160]–[162] Diamonijum fosfat [153] Fosfatna stena [157]
Organski	Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, Ni	A, K	P, R, I	Đubriva [16] Kompost [150], [152] Biočar [152], [160], [163] Piljevina [109] Mulj [155], [164] Pirinčana pleva [154] Ljuske jaja [159], [165], [166] Hitozan [158]
Minerali gline	Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, Ni	A, T	R, I	Zeoliti [158]
Gips	Cu, Pb, Cr, Cd, As	A, K, redukuje rastvoreni organski C	P, R, I	Gips [156]
Industrijski nusproizvodi	Cd, Pb, Zn, Cu, Ni	A, K, T	R, I	Crveni mulj [151], [167] Leteći pepeo [147], [168]–[170] Šljaka [164]

Primarni cilj kalcizacije je smanjenje kiselosti zemljišta, ali materijali koji se upotrebljavaju u ove svrhe ujedno utiču i na poboljšanje ostalih svojstava, kao što su smanjenje dostupnosti teških metala i bolji razvoj zemljišnih organizama, a Ca, koji je njihov sastavni deo, pospešuje stvaranje agregata i poboljšava strukturu zagađenog zemljišta [16], [156].

Upotreba fosfatnih aditiva utiče na imobilizaciju katjona metala (Cd, Pb, Zn, Cu), koji grade teško rastvorne fosfate [131]. U zavisnosti od vrste aditiva i zemljišta, može doći do mobilizacije (izluživanja) anjonskih vrsta (npr. As) [16]. Njihovo dodavanje u zemljište dovodi do povećanja koncentracije dostupnog P, koji je važan nutrijent i omogućava bolji rast biljaka, ali preteranom upotrebom može doći i do premašivanja optimalne koncentracije. Takođe, u mnogim fosfatnim đubrivima je prisutan Cd (nalazi se u fosfatnim stenama), koji se na ovaj način unosi u zemljište [16], [156].

Dodaci (aditivi) organskog porekla se široko upotrebljavaju za imobilizaciju teških metala. Velika prednost ovih materijala je njihova ekonomičnost i široka dostupnost (često predstavljaju nusproizvod neke čovekove aktivnosti). Aditivi organskog porekla pozitivno utiču i na revegetaciju zagađenih zemljišta. Međutim, u dužem vremenskom periodu može doći do razgradnje organske materije i ponovnog oslobađanja metala [16], [23], [156].

Ponovna upotreba industrijskih nusproizvoda u čijem sastavu preovlađuju oksidi Al, Fe i Mn, fosfati, silikati, i karbonati, osim uštede prirodnih resursa, opravdana je i sa stanovišta ekonomičnosti i smanjenje količina otpada na deponijama [164]. Zahvaljujući visokoj pH vrednosti, neki od ovih materijala su pogodni za remedijaciju kiselih zemljišta. Povoljno utiču na teksturu zemljišta i kapacitet zadržavanja vode, sadržaj Ca, Mg i CEC. Često se u njihovom sastavu mogu naći i makro (P, K, i S) i mikronutrijenti (B, Fe, Mn, Mo, Si, Zn). Poboljšavaju mikrobiološku aktivnost i proizvodnju biomase u zemljištima zagađenim teškim metalima [156]. Međutim, primena ovih materijala ima i svoja ograničenja. Zbog svog porekla, industrijski nusproizvodi mogu da sadrže povišene koncentracije rastvorljivih soli, kao i teških metala (As, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, V) [156].

Fitoremedijacija je širok pojam koji obuhvata upotrebu biljaka, mikroorganizama iz rizosfere i njihovih enzima za uklanjanje ili imobilizaciju različitih zagađujućih supstanci (policiklični aromatični ugljovodonici, polihlorovani bifenili, organofosfatni insekticidi, teški metali, radionuklidi...) iz zemljišta [134], [171]. **Fitovolatizacija** predstavlja usvajanje teških metala od strane biljaka i oslobađanje u atmosferu u obliku gasa [132], [171]. Smanjenje biodostupnosti i mobilnosti metala u zemljištu njihovim zadržavanjem u korenu biljaka, gde ne dolazi do smanjenja njihove ukupne koncentracije, naziva se **fitostabilizacija** [132], [169], [171]. **Fitoekstrakcijom** se teški metali iz zemljišta transportuju u nadzemne delove biljaka koje su hiperakumulatori; nadzemni delovi biljaka se spaljuju, a pepeo bogat teškim metalima skladišti [132], [171]. Da bi se povećao kapacitet fitoekstrakcije biljaka, mogu se upotrebiti i organski i neorganski ligandi i mikroorganizmi [132]. **Fitotransformacija** ili fitodegradacija, gde se zagađujuće materije i nutrijenti zahvaljujući enzimima uključuju u metabolizam biljaka i postaju neaktivni je karakteristična za uklanjanje organskih zagađujućih materija, dok se teški metali transformišu u manje toksičan oblik [171], [172]. Biljni pokrivač se može iskoristiti i kao prekrivka za različite vrste deponija [78], [134].

Bioremedijacija uključuje primenu mikroorganizama i nekih životinja iz zemljišta za remedijaciju [173]. Mikroorganizmi ne mogu svojim delovanjem da degradiraju teške metale, ali mogu da utiču na njihovu migraciju i transformaciju kroz promenu fizičkih i hemijskih karakteristika [173]. Mehanizmi remedijacije uključuju kompleksaciju, sorpciju, taloženje, oksidoredukciju i unutarćelijsku akumulaciju [174]. Taloženje uz pomoć mikroorganizama ima potencijala u remedijaciji zemljišta i sedimenata zagađenih teškim metalima [175]. Neke životinje iz zemljišta (npr. kišna glista) mogu da apsorbuju teške metale i inhibiraju njihovu toksičnost [173], [176].

2.5. Uzgoj morskih školjki, svojstva otpadnih ljuštura i značaj njihove valorizacije

2.5.1. Globalna produkcija i ekološki rizici

Na globalnom nivou, uzgajanje slatkovodnih i morskih mekušaca predstavlja granu industrije hrane koja se veoma brzo razvija [177], naročito u Australiji, Novom Zelandu, SAD-u, Kini, Južnoj Koreji, Velikoj Britaniji, Francuskoj, Španiji [177], [178]. Na Slici 8 je prikazano 10 država, najvećih proizvođača morskih i slatkovodnih mekušaca 2015. godine. Na ovom prostoru se uzgaja 95,7 % svetske proizvodnje koja je u tom periodu iznosila 15 miliona tona živih organizama.



Slika 8. Najveći proizvođači morskih i slatkovodnih mekušaca 2015. godine [179].

Uzgoj, berba i prerada morskih plodova su tipična grana prehrambene industrije koja stvara značajne količine otpadnih koprodukata. Ljuštura školjki čine i do 75 % težine organizama i predstavljaju glavni čvrsti otpad marikulture [179]. Samo u Kini se godišnje odloži oko 10 miliona t ljuštura godišnje, a nešto manje količine u zemljama širom sveta (npr. u Španiji i Peru u oko 25 000 t) [180].

Na ljušturama često zaostaju i delovi organizama, koji svojom dekompozicijom emituju neprijatne mirise i toksične materije (npr. H_2S , NH_3 , amini), zagađujući životnu sredinu [3], [181]. U priobalnim područjima, dugogodišnje deponovanje ljuštura izaziva oštećenje prirodnog pejzaža, zagađenje voda i ugrožavanje nativnih biljnih i životinjskih vrsta. Praksa deponovanja ili vraćanje ljuštura školjki u more je nepoželjna sa stanovišta akumulacije otpada, ekoloških problema u priobalnim područjima i zagađenja morskog ekosistema [4]. Zbog neželjenih efekata na životnu sredinu i zdravstvenih rizika, lokalni propisi od proizvođača često zahtevaju sprovođenje skupih mera za bezbedno odlaganje otpada [4], iako morske školjke predstavljaju bogat izvor kalcijum-karbonata, hitina, pigmenta i proteina [182].

Najbliža zemlja Republici Srbiji, koja će se suočiti sa problemom odlaganja ljuštura je Crna Gora, u kojoj je poslednjih godina došlo do ekspanzije veštačkih uzgajališta ostriga i dagnji za ljudsku ishranu [183]. Iako količine otpada koji se generišu nisu na nivou zemalja koje su vodeći proizvođači u svetu, zbog potencijala koji postoji u ovoj grani industrije potrebno je na vreme razmatrati načine za upravljanjem otpadom, da bi se sprečilo zagađenje životne sredine [183].

2.5.2. Svojstva ljuštura školjki

Ljuštura školjki predstavljaju zaštitni egzoskelet koji nastaje biomineralizacijom tokom njihovog rasta i razvoja. Ljuštura školjke se sastoji iz tri sloja različitog sastava i svojstava – spoljašnjeg sloja (periostrakum), srednjeg prizmatičnog i unutrašnjeg sedefastog [3]. Periostrakum je nemineralizovani proteinski sloj koji pokriva spoljnu površinu ljuštura, prvi se formira, a osim što predstavlja matricu za formiranje ostalih slojeva, njegova uloga je i zaštita ljuštura od spoljašnjih uticaja. Prizmatični sloj se formira nakon periostrakuma, sastoji se od prizmi CaCO_3 (obično kalcit, kod nekih vrsta aragonit) i hitina. Sedefasti sloj, koji se formira poslednji, predstavlja organsko-neorgansku mešavinu polisaharida, proteina i glikoproteina i CaCO_3 (aragonita).

Hemijski sastav ljuštura različitih vrsta školjki prikazan je u Tabeli 5. Najveći procenat, bez obzira na vrstu, čini CaCO_3 , zatim organska materija (< 5 %), dok su druga jedinjenja prisutna u malom procentu [3].

Tabela 5. Hemijski sastav ljuštura različitih vrsta školjki [4], [184]–[186]

		Sadržaj (%)					
CaCO_3	> 95,00	95,99	> 91,00	96,8	95,6	96,8	97,13
MgCO_3	<0,50	/	/	/	/	/	/
MgO	/	0,65	0,51	0,08	0,03	0,46	0,02
Fe_2O_3	< 0,10	/	0,20	0,06	0,05	0,07	0,06
K_2O	< 0,10	/	0,06	0,03	0,02	0,02	0,03
Na_2O	/	0,98	0,58	0,39	0,44	0,23	0,37
TiO_2	/	/	0,02	/	/	/	/
Mn_2O_3	/	/	0,02	/	/	/	/
P_2O_5	/	0,20	0,18	/	/	/	/
SiO_2	< 0,10	0,69	2,00	0,84	0,73	1,01	0,98
Al_2O_3	< 0,10	0,42	0,50	0,14	0,13	0,14	0,17
SO_3	0,724	/	0,60	0,16	0,34	0,75	0,13
SO_4	/	/	/	0,06	0,11	0,43	0,07
SrO	/	0,33	0,09	/	/	/	/
Vrsta školjke	Dagnja	Ostriga	Ostriga	„Short-necked”	Azijska zelena	Ostriga	Srčanka
Literatura	[4]	[184]	[185]	[186]	[186]	[186]	[186]

U ljušturama školjki CaCO_3 može biti prisutan u obliku kalcita, aragonita ili kao kombinacija oba polimorfa, što zavisi od vrste organizma. Fizička svojstva ljuštura (tekstura, poroznost, specifična površina), zavise kako od vrste školjki tako i od granulacije, koja se prilagođava specifičnoj primeni [184].

2.5.3. Glavna tržišta ljuštura školjki i potencijal njihove primene

U Tabeli 6 su prikazani primeri primene otpadnih ljuštura školjki u junu 2017. godine i cena u evrima po kg za svaku vrstu primene. Trenutno, najrazvijenije tržište je vezano za proizvodnju hrane za domaće životinje, a drugo po veličini tržište je poljoprivredni sektor, gde se ljuštura školjki koriste za neutralizaciju kiselih zemljišta [179].

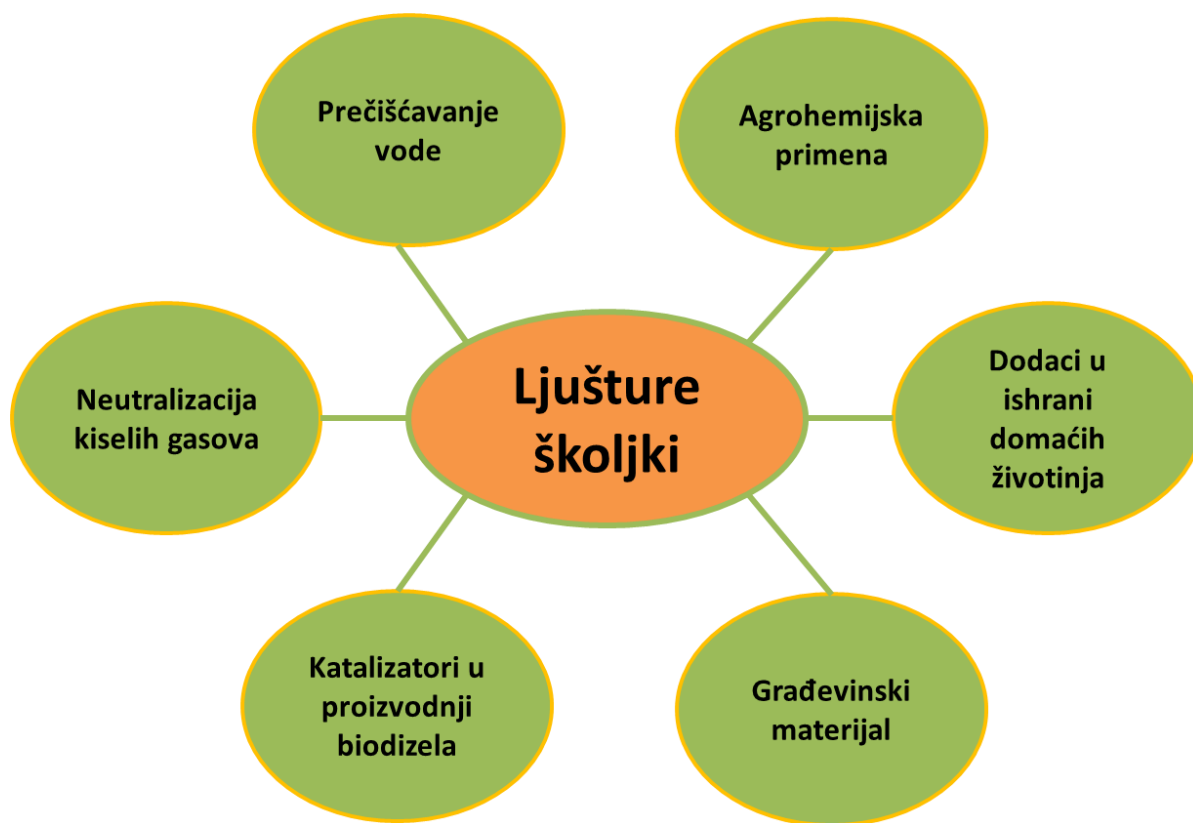
Tabela 6. Primeri primene otpadnih ljuštura školjki u junu 2017. godine, način procesuiranja i cena u evrima po kg za svaku vrstu primene [179]. Temperaturni tretman – TT, sušenje – S, usitnjavanje – U

Vrsta primene	Procesuiranje	Cena (€/kg)
Dodaci u ishrani domaćih životinja	TT, U	0,4 – 3
Ishrana kućnih ljubimaca (ptice)	TT, U	0,6 – 7
Biofilteri	TT, U	0,4 – 0,5
pH pufer za akvarijume i jezera	TT, U	4
Kalcizacija zemljišta	TT, U	0,4 – 0,6
Agregati	S	0,3 – 0,9
	S, U	0,3 – 3

Ovi primeri pokazuju da upotreba ljuštura predstavlja alternativu odlaganju i da se značajne količine ovog otpada mogu koristiti u različite svrhe. Upotreba ljuštura školjki je u Evropskoj uniji regulisana Regulativom o životinjskim nusproizvodima koji nisu namenjeni za ljudsku ishranu, 1069/2009 [187]. Prema ovoj Regulativi, ljuštura školjki su svrstane u otpad kategorije 3, najnižeg rizika. Ljuštura koje sadrže ostatke mesa moraju proći kroz određeni tretman (termički) da bi dalja upotreba bila moguća. Sa druge strane, regulativa se ne odnosi na ljuštura školjki bez mesa, koje se mogu dalje upotrebljavati bez ograničenja.

Potencijal primene otpadnih ljuštura zavisi od faktora kao što su: (i) neophodnost predtretmana ljuštura (uklanjanje ostataka vode, soli, mulja i mesa), (ii) udaljenost od mesta uzgajanja i prerade školjki (troškovi transporta), (iii) visoka temperatura i potrošnja energije za konverziju u kalcijum-oksidi (uz oslobađanje ugljen-dioksida, kao jednog od gasova koji utiču na efekat staklene bašte i globalno zagrevanje) [4], [179].

S obzirom da je prirodni krečnjak strateški značajan mineral sa izuzetno velikom i raznovrsnom primenom, upotreba otpadnih ljuštura školjki kao sekundarnog izvora kalcijum-karbonata privukla je pažnju istraživača širom sveta u istraživanjima koja imaju za cilj praktičnu primenu ovog otpada (Slika 9).



Slika 9. Grafički prikaz moguće primene otpadnih ljuštura školjki.

Primena ljuštura školjki u procesima prečišćavanja vode

Zahvaljujući svom sastavu koji je sličan prirodnom krečnjaku i dostupnosti usled razvoja akvakulture, ljuštura školjki i potencijal njihove primene u procesima prečišćavanja vode u kojoj su prisutne organske i neorganske zagađujuće materije je predmet mnogih istraživanja. Najviše pažnje je posvećeno vrstama školjki koje se komercijalno uzgajaju (ostrige i dagnje), zatim vrstama koje su karakteristične za određeni region, kao i invazivnim vrstama. Pre upotrebe, ljuštura školjki se usitnjavaju, a često i izlažu visokim temperaturama, da bi se uklonili tragovi mesa i mikroorganizama, kao i da bi došlo do kalcifikovanja i mogućeg povećanja kapaciteta za uklanjanje katjona (npr. teških metala) i anjona iz otpadne vode. Drugačiji tretmani ljuštura, kao što je, na primer tretman kiselinama ili bazama, se ređe primenjuju [188], [189].

Ljuštura školjki se zbog velikog kapaciteta i visoke efikasnosti mogu upotrebiti za uklanjanje teških metala, posebno Pb, Cu, Zn i Cd, iz jednokomponentnih i višekomponentnih vodenih rastvora [6]–[9], [190]–[195].

Netretirane ljuštura invazivne vrste školjke iz Crnog Mora, *Anadara inaequalis*, su upotrebljene kao biosorbent za uklanjanje jona Cu^{2+} i Pb^{2+} iz vodenog rastvora [6]. Maksimalni sorpcioni kapaciteti su iznosili 330,2 mg/g za jone Cu^{2+} i 621,1 mg/g za Pb^{2+} . Pošto je eksperimentalno pokazano da ovaj materijal može da akumulira veliku količinu jona ispitivanih teških metala iz jednokomponentnih vodenih rastvora, postoji mogućnost da se ljuštura ove vrste školjki upotrebe kao ekonomični sorbent, koji je koristan za životnu sredinu [6].

Usitnjene ljuštura aragonitnih (rod *Ensis*) i kalcitnih (ostrige) školjki mogu efikasno ukloniti Pb, Cd i Zn iz vodenog rastvora [191]. Iako su oba polimorfa efikasna u uklanjanju teških metala iz vode, mineraloški sastav može biti od značaja, pošto postoje razlike u efikasnosti uklanjanja određenih metala. Kalcitne ljuštura u odnosu na aragonitne imaju viši kapacitet za uklanjanje Pb, a niži za uklanjanje Cd, dok je kapacitet za Zn sličan kod oba polimorfa.

Ovaj materijal se može upotrebiti i za uklanjanje As^{5+} i Cr^{6+} iz sintetičke otpadne vode iz pojedinačnih vodenih rastvora ili iz njihove mešavine, kao i iz vodenog rastvora u kome su prisutni fosfati [193]–[195].

Ljuštore dagnji, posebno nakon kalcifikacije, pokazuju veliki potencijal za uklanjanje jona Hg iz otpadne vode zbog brze i ireverzibilne reakcije, efikasnosti sorpcije do 95 %, kao i manjeg stepena desorpcije u odnosu na neke druge materijale [9], [192].

U sušnim regionima, za navodnjavanje se često upotrebljava voda sakupljena posle kiše ili topljenja snega. Zagađujuće materije iz ove vode, kao što su teški metali, se mogu ukloniti primenom otpadnih ljuštura školjki, koje su dobra zamena za uobičajenu mešavinu peska i treseta. Na ovaj način se mogu izbeći problemi vezani za korišćenje ove mešavine (nedostupnost treseta dobrog kvaliteta, ne spada u obnovljive resurse) [196].

Ljuštore školjki se mogu primeniti i za regulaciju pH vrednosti i uklanjanje teških metala iz višekomponentnih, složenih rastvora, kakvi su i otpadne vode iz rudnika, u laboratorijskim uslovima, ali i u praksi [197], [198].

Usitnjene, netretirane ljuštore školjki primenjene su kao sorbent za tretman kisele rudničke vode (pH = 2,3) složenog sastava (joni Fe, Mn, Ni, Pb, Al, SO_4^{2-}), u laboratorijskim uslovima [197]. U zavisnosti od doze sorbenta, u šaržnom sistemu, došlo je do povećanja pH na vrednosti u opsegu 5,5 – 7,3, a efikasnost uklanjanja Al, Fe i Mn je bila značajna (Al: 91,4 % – 100 %; Fe: 54,7 % – 100 %; Mn: 12,1 % – 54,4 %).

Kisele rudničke vode su uspešno tretirane u bioreaktorima za redukciju sulfata u neprekidnom periodu od 5 meseci [199]. Voda poreklom iz aktivnog rudnika uglja sa Novog Zelanda je imala pH vrednost 3, i sadržala je veću koncentraciju sulfata, Fe, Al, Mn i Zn i niže koncentracije drugih zagađujućih materija. U ovom istraživanju je upotrebljena mešavina organskog otpada sa dva alkalna materijala (ljuštore dagnji i krečnjak) i praćen je uticaj vremena zadržavanja u reaktoru sa rudničkom vodom (3 i 10 dana). Obe mešavine su dovele do povećanja pH vrednosti otpadne vode na ≥ 6 . Efikasnost u uklanjanju teških metala u bioreaktoru gde su dodate usitnjene ljuštore dagnji je bila visoka (Al: ≥ 90 %; Fe: ≥ 86 %; Cu: ≥ 87 %; Zn: ≥ 99 %), za 3 – 5 % viša nego efikasnost mešavine sa krečnjakom. Međutim, oba materijala su imala slabu efikasnost kod uklanjanja sulfata. Dodatak alkalnog materijala omogućava i razvoj bakterija u reaktorima za prečišćavanje zagađene vode [198].

Osim za uklanjanje teških metala, otpadne ljuštore dagnji [177], [200], [201] i ostriga [178], [202], [203] se mogu upotrebiti i za uklanjanje fosfata. Nakon kalcifikacije ljuštura, efikasnost uklanjanja je bila visoka (preko 90 %), dok je kod netretiranih, po pravilu, uvek niža (maksimalno do 30 %). Takođe, primenom usitnjenih ljuštura dagnji (kalcifikovanih i nekalcifikovanih) i mešavine više otpadnih materijala u laboratorijskim uslovima, iz vodenog rastvora se mogu ukloniti i fluoridi [204], [205]. Visoka efikasnost uklanjanja (i do 90 %) je dobar indikator da se ljuštore školjki mogu iskoristiti za uklanjanje fluorida iz zemljišta, deponija i otpadnih voda. Kalcifikovane ljuštore ostriga se mogu primeniti i za izdvajanje (do 95 %) bora iz koncentrovane otpadne vode [206], a kalcifikovane [207] i osušene [208] usitnjene otpadne ljuštore dagnji mogu se upotrebiti za efikasno uklanjanje boja iz otpadne vode.

Ljuštore školjki se u praksi koriste i za filtraciju i održavanje pH vrednosti u ukrasnim jezerima i akvarijumima, zahvaljujući sposobnosti za biofiltraciju i puferskim svojstvima. U ovim sistemima pH vrednost varira u zavisnosti od doba dana zbog prisustva algi, biljaka i drugih organizama i rastvorenog ugljen-dioksida [179]. Usitnjene ljuštore školjki se osim kao materijal za sprečavanje acidifikacije vode koriste i za uklanjanje zagađujućih materija, poput teških metala, koji mogu biti prisutni u ovim sistemima [179].

Upotreba sirovih ljuštura školjki za prečišćavanje vode od teških metala, nitrata, sulfata i fosfata nije široka i ograničena je na manja postrojenja i farme, osim u slučaju Novog Zelanda, gde je deo javne infrastrukture [196], [198]. Međutim, pošto upotreba ovog materijala uglavnom ne zahteva veliku potrošnju energije za dobijanje krajnjeg proizvoda, otpadne ljuštore školjki predstavljaju sirovinu koja ima potencijala za široku upotrebu u prečišćavanju otpadnih voda.

Kalcizacija, odnosno dodavanje materijala bogatih kalcijumom (engl. *Liming*) je univerzalni način upravljanja zemljištem kojim se reguliše pH vrednost, smanjuje rastvorljivost i fitotoksičnost Al i Mn, povećava rastvorljivost P, povećava brzina razgradnje organske materije i dovodi do oslobađanja nutrijenata [61]. Uobičajeno se koristi krečnjak geološkog porekla, negašeni ili gašeni kreč, a ljuštore mekušaca iz industrije proizvodnje morske hrane mogu biti održiva zamena [179]. Najčešće se koriste otpadne ljuštore ostriga i dagnji (vrsta koje se komercijalno uzgajaju), i to u oblastima gde je ova industrijska grana razvijena, a mogu se koristiti i ljuštore invazivnih vrsta. Iako su koristi od ovog materijala značajne, upotreba u poljoprivredi može biti ograničena visokim sadržajem NaCl u ljušturama [209]. U zemljište se dodaju usitnjene ljuštore, najčešće kalcifikovane.

Usitnjene ljuštore ostriga, nastale kao nusproizvod gajenja školjki u Južnoj Koreji, su značajno uticale na poboljšanje hemijskih i bioloških karakteristika zemljišta i prinos kineskog kupusa i drugih gajenih biljaka [209]. Dodavanje 8 t/ha dovelo je do porasta pH vrednosti zemljišta, povećan je procenat organske materije, dostupan P, kao i CEC, što je imalo značajan uticaj na mikroorganizme i koncentraciju C i N u zemljištu [209]. Dodavanje 10 – 30 % usitnjenih ljuštura ostriga u kanalizacioni mulj, od koga se pravi glistenjak, uticalo je na stabilizaciju pH vrednosti, omogućivši bolje uslove za razvoj glista, a takođe je došlo i do imobilizacije nekih zagađujućih materija [210]. U Španiji, otpadne ljuštore dagnji, žarene na 500 °C i pomešane sa stajskim đubrivom su takođe doprinele poboljšanju pH vrednosti zemljišta i smanjenju koncentracije Al u izmenljivoj frakciji, što je dovelo do povećane mikrobiološke aktivnosti i plodnosti zemljišta [211].

Ok i saradnici su pokazali da je primenom 1 – 5 % netretiranih i termički tretiranih ljuštura ostriga posle 30 dana inkubacije u zemljištu došlo do smanjenja koncentracije mobilnih oblika Cd i Pb, povećanja pH vrednosti i koncentracije izmenljivog Ca [11]. Efekti su bili veći posle upotrebe kalcifikovanih ljuštura, koje su takođe sadržale i manju koncentraciju Na od netretiranih [11], [56]. Ispitan je i uticaj ljuštura ostriga na imobilizaciju Cd i Pb i biodostupnost ovih metala uz pomoć biljaka kukuruza (*Zea mays L.*), u zagađenom zemljištu (pot-eksperimenti) [159]. Nakon 420 dana inkubacije, pH vrednost zemljišta je postepeno porasla što je dovelo do imobilizacije Cd i Pb, a sekvencijalnom ekstrakcijom je pokazano da je došlo do redistribucije metala iz izmenljive u stabilnije frakcije, u odnosu na netretirano zemljište. Koncentracija Cd i Pb u stabiljkama kukuruza je takođe bila niža nakon dodavanja ljuštura školjki, što je veoma značajno sa aspekta upotrebe ovog materijala za poboljšanje agrohemijskih svojstava zemljišta.

Galicija u Španiji je veći evropski region gde se otpadne ljuštore dagnji (*Mytilus galloprovincialis*) godinama upotrebljavaju za popravljavanje agrohemijskih svojstava poljoprivrednog zemljišta, zahvaljujući blizini pogona za proizvodnju i preradu školjki [4], [179]. Dodavanje 9 t/ha je imalo kratkoročni efekat na pH zemljišta kao i nakon uobičajenog dodavanja krečnjaka, ali je dugoročni efekat na plodnost zemljišta bio manji [212]. Alvarez i saradnici [10] su 2012. godine *in situ* ispitivali uticaj fino i grubo mlevenih osušenih i kalcifikovanih otpadnih ljuštura dagnji iz ove oblasti na hemijske osobine kiselog zemljišta i kvalitet biljaka. Nakon 15 meseci inkubacije, uz povremeno dodavanje N i K đubriva, efekat je bio sličan efektima primene krečnjaka geološkog porekla. Kvalitet zemljišta se popravio, a najbolji efekat je imala upotreba fino mlevenih kalcifikovanih ljuštura školjki (pH vrednost, koncentracija izmenljivog Ca u zemljištu i koncentracija Ca u biljkama su porasli, a koncentracija dostupnog Al u zemljištu je snižena, naročito u zoni rizosfere). Ovakav tretman nije uticao na ukupan prinos suve materije, najverovatnije zbog velikog broja vrsta biljaka koje su adaptirane na kiselo zemljište. Primena otpadnih ljuštura dagnji na kiselom rudničkom i zemljištu iz vinograda je doprinela povećanju pH vrednosti, a sekvencijalnom ekstrakcijom je pokazano da je došlo do promene distribucije Cu, što je uticalo na smanjenu biodostupnost ovog metala [213], [214]. U istraživanja je uključeno i praćenje distribucije drugih metala – Zn, Pb, Cd i Ni [13]. Nakon dodavanja 12 i 48 t ljuštura dagnji po ha zemljišta i inkubacije od 1, 7 i 30 dana, došlo je do porasta pH vrednosti, smanjenja izluživanja i redistribucije svih ispitivanih metala iz rastvorljive u ostale frakcije [13]. Takođe, na istim tipovima zemljišta, dodavanje 24 t/ha ljuštura je dovelo do povećanja sorpcije i smanjenja desorpcije As i smanjenja rizika od zagađenja [215].

Za stabilizaciju zemljišta zagađenog As, Pb i Cu upotrebljeni su čelična šljaka, ljuštura školjki i njihova mešavina. Nakon jednomesečne inkubacije, mešavina u koju su dodate ljuštura školjki je imala bolji efekat na stabilizaciju zemljišta i smanjenje izluživanja As, Pb i Cu [12].

Ljuštura školjki se mogu upotrebiti za stabilizaciju teških metala u zemljištima za testiranje municije, koja predstavljaju rizik za životnu sredinu. Kod različitih istraživanja praćen je uticaj ljuštura školjki ili smese koja sadrži ovaj materijal na određenu grupu teških metala: Pb^{2+} , Cu^{2+} i Sb^{2+} . Nakon primene otpadnih materijala bogatih $CaCO_3$, među kojima i usitnjenih ljuštura ostriga i dagnji, došlo je do povećanja pH vrednosti, poboljšanja drugih svojstava zemljišta i imobilizacije Pb, ali i do izluživanja Cu [216]. Mešavina kalcifikovanih ljuštura ostriga i usitnjenih žarenih govedih kostiju je uspešno upotrebljena za imobilizaciju jona Pb^{2+} i Cu^{2+} , uspešnije nego kada su se ovi materijali pojedinačno koristili [170]. Posle 75 dana inkubacije u zemljištu poligona za testiranje municije, 5 % dodatih ljuštura dagnji je uticalo na efikasno povećanje pH vrednosti. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije, kao i merenja sadržaja metala u biljkama kukuruza (*Zea mays L.*), pokazali su da je ovaj materijal doprineo smanjenju koncentracije dostupnog Pb i povećanju koncentracije dostupnog Sb [163].

Kao dodatak kiselom zemljištu, ljuštura školjki povoljno utiču i na organizme u zemljištu, koji su bitni za pravilno funkcionisanje ovog ekosistema. Usitnjene ljuštura dagnji pospešile su brzinu bakterijskog rasta [217]. Takođe, usitnjene ljuštura ostriga se pored prethodno opisanog pozitivnog uticaja na zemljište, inhibirale razvoj gljivične bolesti duvana bolje od geološkog krečnjaka ili biočara [218].

Mešanje usitnjenih ljuštura ostriga sa kiselim sulfatnim zemljištem [219] i sedimentima [220] dovelo je do postepenog povećanja pH vrednosti i smanjenja organskog zagađenja.

U manjem obimu, ljuštura školjki se mogu upotrebiti kao dekoracija u baštovanstvu, gde istovremeno služe i kao stabilizatori pH vrednosti [179].

Ostale primene

• **Ljuštura školjki kao dodaci u ishrani domaćih životinja**

Dodatak kalcijuma ishrani domaćih životinja u cilju jačanja kostiju ili ojačanja ljuske jaja [221], je obično geološkog porekla. U prethodnih nekoliko decenija, sprovedeno je više istraživanja, gde su na farmama živine korišćene samlevene ljuštura ostriga i to kao delimična zamena za krečnjak. Mlevene ljuštura školjki, kao potencijalno jeftiniji materijal, u optimalnoj dozi mogu da imaju isti uticaj kao i $CaCO_3$ geološkog porekla na više testiranih parametara, između ostalog i na ojačanje, povećanje težine i debljine ljuske jaja, povećanje njihove proizvodnje, kao i na povećanje telesne težine tovnih pilića [222], [223]. U nekim slučajevima, nakon ishrane živine ljušturama različitih vrsta školjki, krečnjakom, aragonitom ili ljuskama jaja nije postojala značajna razlika u uticaju na kvalitet jaja, procenat iskorišćenja kalcijuma i druge ispitivane parametre [224], [225]. Danas je najveće tržište ljuštura školjki upravo ishrana domaćih životinja, ali njihova šira upotreba može biti ograničena cenom sakupljanja i skladištenja ljuštura na jednu lokaciju u dovoljnoj količini za redovnu upotrebu velikih proizvođača domaćih životinja i njihovih proizvoda [179].

• **Neutralizacija kiselih gasova**

Alkalni sorbenti, a među njima i $CaCO_3$, CaO , i $Ca(OH)_2$ se mogu upotrebiti za neutralizaciju različitih vrsta kiselih gasova [226]. Otpadne ljuštura školjki, konvertovane u CaO ili $Ca(OH)_2$, mogu rešiti probleme deponovanja i visoke cene uobičajenih sredstava za prečišćavanje vazduha [3]. Nakon kalcinacije/hidratacije, ljuštura ostriga uklanjaju SO_2/NO_x gasove iz reaktora, pokazujući nešto veću efikasnost u odnosu na krečnjak tretiran na isti način [227].

• **Katalizatori u proizvodnji biodizela**

Ulja i masti koje nisu pogodne za ishranu ljudi se mogu iskoristiti za proizvodnju biodizela, ali zbog negativnih svojstava (visoka viskoznost, loše sagorevanje i atomizacija), nije moguća njihova direktna upotreba u motoru jer ga mogu oštetiti [182]. Proizvod koji je bezbedan za upotrebu se najčešće dobija procesom transesterifikacije koji zahteva prisustvo katalizatora [182], [183].

Najbolji katalizator u ovom procesu je kalcijum-oksidi [228], te su se ljuštore školjki pokazale kao adekvatna zamena za kalcijum-oksidi u proizvodnji biodizela [3], [229].

- **Građevinski materijal**

Pomešane sa peskom, vodom i pepelom, ljuštore školjki su korišćene kao građevinski materijal u priobalnim oblastima širom sveta [183]. Zbog karakteristika sličnih krečnjaku geološkog porekla, mogu se upotrebiti prilikom pravljenja betona kao zamena za konvencionalne materijale – cement, pesak i šljunak [180], [186], [230].

Ljuštore školjki se mogu vratiti u morski ekosistem izgradnjom veštačkih grebena koji štite obalu od jakih udara talasa i smanjuju stepen erozije. Na njima i u njihovoj blizini se stvaraju uslovi pogodni za razvoj mnogobrojnih morskih organizama [183].

- **Ostale mogućnosti za primenu**

Ljuštore školjki se mogu upotrebiti i na druge načine, koji nisu ispitani u dovoljnoj meri, ali su preliminarni rezultati obećavajući. Na primer, mogu se koristiti kao punioci u proizvodnji polimera kao alternativa za CaCO_3 geološkog porekla [231]. Kalcijum-oksidi dobijeni žarenjem ljuštura na temperaturi višoj od $700\text{ }^\circ\text{C}$ ima izraženu antibakterijsku aktivnost [3], [232]. Ljuštore školjki se mogu upotrebiti umesto soli kao agens protiv stvaranja leda na putevima, koji nije štetan za životnu sredinu [179]. Zeleni krovovi, popularni u urbanim oblastima usled smanjenja efekata toplotnih ostrva u gradovima, obezbeđuju izolaciju zgrada, predstavljaju staništa za brojne vrste i utiču na distribuciju atmosferske vode. Ljuštore školjki su idealne za formiranje slojeva za drenažu viška vode sa ovih krovova, dok u isto vreme služe kao biofilter za uklanjanje teških metala koji se mogu naći u njoj [179]. Neorganska komponenta ljuštura školjki se može iskoristiti i u kozmetičkoj industriji ili u medicini za proizvodnju veštačkih kostiju [3], [179].

3. Eksperimentalni deo

U narednim poglavljima dati su podaci o korišćenim materijalima, tretmanima, metodama i instrumentima za fizičko-hemijsku karakterizaciju, eksperimentalnim metodama za ispitivanje separacije/stabilizacije odabranih jona teških metala ljušturama školjki u vodenim rastvorima i zemljištu pod različitim uslovima, kao i statističkim metodama korišćenim u planiranju eksperimenata i obradi i tumačenju rezultata.

3.1. Priprema, modifikacija i karakterizacija otpadnih ljuštura morskih školjki

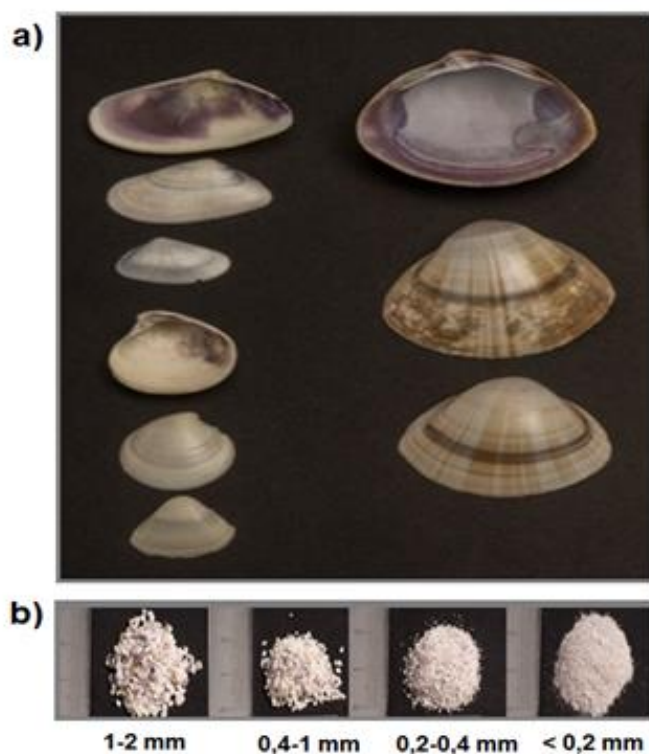
3.1.1. Uzorkovanje i priprema

Za separaciju i stabilizaciju odabranih teških metala iz vode i zemljišta upotrebljene su ljuštore školjki prikupljene na obali Egejskog mora u severnoj Grčkoj 2016. godine. Ljuštore su bile potpuno oslobođene ostataka mesa, pa kao takve predstavljaju materijal biološkog porekla koji se može koristiti bez ograničenja i rizika.

Vrste ovih morskih organizama su identifikovane uz pomoć internet baze podataka „Školjke u grčkim morima“ (<http://greekseashells.com/index.php/bivalvia.html>) [233] i većinom pripadaju rodu *Donax spp.* i vrstama *Donacilla cornea* i *Mactra stultorum*, koje su uobičajene za mesto uzorkovanja, kao i za druge delove Grčke (obale Jonskog mora, mora oko ostrva Kitera i južnog Egejskog mora) [234]. Izgled ljuštura prikazan je na Slici 10 (a).

S obzirom da u praktičnoj primeni izdvajanje pojedinačnih vrsta školjki ne bi bilo izvodljivo, u eksperimentalnom radu je korišćen kompozitni uzorak. Približno 5 kg ljuštura je oprano u toploj vodi da bi se uklonile čestice peska i druge nečistoće, osušeno na 50 °C u sušnici, a zatim samleveno u laboratorijskom mlinu i prosejano kroz sita različite veličine otvora (Slika 10 (b)).

Materijal pripremljen na ovaj način označen je sa SW, kao skraćenica engleskog izraza *Seashell Waste*.



Slika 10. Izgled korišćenih ljuštura školjki (a) i kompozitnog uzorka različitih granulacija (b).

3.1.2. Termički tretmani

Uticaj termičkih tretmana na efikasnost otpadnih ljuštura školjki kao adsorbenta za separaciju odabranih jona metala ispitan je u širokom opsegu temperature (300 °C – 900 °C). Precizno izmerene mase SW (10,000 g), veličine čestica od 0,4 – 1 mm, su žarene u električnoj peći u atmosferi vazduha, tokom 4 h, na konstantnoj temperaturi (300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C i 900 °C). Nakon hlađenja u eksikatoru, uzorci su ponovo izmereni i izračunat je procenat gubitka mase na svakoj temperaturi. Eksperimenti su rađeni u duplikatu. Tretirani uzorci su obeleženi oznakama SW300 – SW900.

3.1.3. Karakterizacija (XRD i FT-IR)

Mineraloški sastav polaznih, termički tretiranih uzoraka, kao i uzoraka nakon reakcije sa vodenim rastvorima odabranih jona metala, određen je rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) pomoću *Rigaku Smartlab SAXS* difraktometra u 2θ opsegu od 10 – 60° sa korakom skeniranja od 0,05° i brzini od 2° min⁻¹.

Funkcionalne grupe na površini SW su identifikovane tehnikom infracrvene spektroskopije sa Furijeovom (*Fourier*) transformacijom (FT-IR). FT-IR spektar je snimljen na sobnoj temperaturi na *Nicolet IS 50 FT-IR* spektrometru u ATR modu, srednjof IR oblasti od 400 do 4000 cm⁻¹ i rezoluciji od 4 cm⁻¹ sa 32 skena.

3.2. Separacija odabranih jona metala iz sintetičkih rastvora primenom otpadnih ljuštura školjki

U prvoj fazi eksperimenata ispitan je potencijal netretiranih i tretiranih ljuštura otpadnih morskih školjki za uklanjanje katjona teških metala iz vodenih rastvora, korišćenjem sintetičkih rastvora jona Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺. Takođe, ispitivana je i mogućnost separacije jona stroncijuma (Sr²⁺). Iako po nekim kriterijumima odgovara definiciji teških metala, u koncentracijama u kojima se obično nalazi u životnoj sredini ne ispoljava toksične efekte tipične za teške metale [235]. Sastavni je deo minerala zemljine kore, a u površinske i podzemne vode najčešće dospeva izluživanjem iz krečnjaka [235]. Sa druge strane, veštački radioaktivni izotopi Sr, ⁸⁹Sr ($t_{1/2}$ 52 dana) i ⁹⁰Sr ($t_{1/2}$ 28,1 god.), koji nastaju kao produkti fisije urana u nuklearnim reaktorima, veoma su značajni sa aspekta uticaja na životnu sredinu i zdravstvenih rizika izazvanih jonizujućim zračenjem [235]. Kao posledica regularnog rada, havarija u nuklearnim elektranama, i testiranja nuklearnog naoružanja tokom 50-tih i 60-tih godina prošlog veka, ⁹⁰Sr se može naći u otpadnim vodama iz nuklearnih postrojenja, površinskim i podzemnim vodama, te je njegovo uklanjanje iz vodene sredine od vitalnog značaja za očuvanje kvaliteta životne sredine i zdravlja [236], [237].

Za pripremu rastvora korišćene su nitratne soli p.a. čistoće Cu(NO₃)₂×3H₂O i Zn(NO₃)₂×6H₂O (*Across Organics*), Pb(NO₃)₂ (*Fisher Scientific*) i Sr(NO₃)₂ (*Merck*). Rastvaranjem ovih soli u dejonizovanoj vodi u odgovarajućem odnosu, dobijeni su radni rastvori različitih koncentracija.

Svi eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi (21 ± 2 °C) u šaržnom sistemu, mešanjem ljuštura školjki (granulacija < 0,2 mm) sa rastvorima jona metala određene koncentracije i pH vrednosti u kivetama za centrifugu zapremine 50 mL. Polazne pH vrednosti su podešavane dodavanjem potrebnih količina rastvora 0,01 mol/L NaOH i HNO₃. Ljuštura školjki su dodavane u rastvore u dozi od 5 g/L (0,1 g u 20 mL rastvora). Uzorci su mešani na rotacionom šejkeru (*Reax 20, Heidolph Instruments*), pri konstantnoj brzini od 10 obrtaja u minuti (rpm).

Ispitan je uticaj različitih parametara procesa na efikasnost i mehanizam separacije jona teških metala iz sintetičkih rastvora.

Nakon šaržnih eksperimenata, separacija čvrste i tečne faze izvršena je centrifugiranjem (*Hareaus Megafuge 16*), 10 minuta na 9000 rpm. Početne i krajnje pH vrednosti merene su pomoću *InoLab WTW* pH metra, koji je redovno kalibrisan standardnim puferskim rastvorima (pH 4, 7 i 10).

Koncentracije katjona metala pre i posle kontakta sa sorbentom, kao i koncentracija Ca^{2+} jona oslobođenih iz ljuštura u tečnu fazu, merene su metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije na uređaju *Perkin Elmer 3100*.

Eksperimenti su urađeni u duplikatu i prikazane su srednje vrednosti merenja.

Sorbovana količina jona metala po gramu sorbenta (q , mol/g) računata je primenom jednačine:

$$q = (C_0 - C_f) \times V/m \quad (6)$$

gde C_0 predstavlja polaznu koncentraciju (mol/L), C_f završnu koncentraciju (mol/L), V je zapremina uzorka (L), a m je masa sorbenta (g).

Efikasnost procesa separacije (E , %) računata je prema jednačini:

$$E(\%) = 100 \times (C_0 - C_f)/C_0 \quad (7)$$

3.2.1. Uticaj vremena kontakta

Uticaj vremena kontakta na količinu metala sorbovanih pomoću SW ispitan je pri polaznoj koncentraciji rastvora Cu, Zn, Pb i Sr od 10^{-2} mol/L. Posebne probe su uravnotežavane sa uzorkom SW u toku 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h, 18 h i 24 h. Polazna pH vrednost svih rastvora bila je podešena na $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$.

3.2.2. Uticaj početne koncentracije jona metala

Uticaj početne koncentracije jona metala ispitan je u opsegu $10^{-4} - 10^{-2}$ mol/L za jone Cu, $10^{-4} - 1,5 \times 10^{-2}$ mol/L za jone Pb, i $10^{-4} - 3 \times 10^{-2}$ mol/L za jone Zn i Sr. Polazna pH vrednost svih rastvora bila je podešena na $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$, a vreme kontakta od 24 h izabrano je na osnovu prethodnih kinetičkih eksperimenata kao dovoljno za postizanje ravnotežnih uslova u svim sistemima.

3.2.3. Uticaj početne pH vrednosti rastvora

Uticaj početne pH vrednosti rastvora jona metala na njihovu sorpciju pomoću SW ispitan je u opsegu $\text{pH } 2 - 6$. Opseg pH je odabran kako bi se sa jedne strane sprečilo značajno rastvaranje kalcijum-karbonata iz ljuštura pri $\text{pH} < 2$ [238], a sa druge strane hidroliza jona Cu^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} pri vrednostima $\text{pH} > 6$ [239]. U ovim eksperimentima, koncentracija jona metala je bila 10^{-2} mol/L, a vreme kontakta 24 h.

3.2.4. Uticaj kompeticije između katjona

Efekat kompeticije između odabranih jona metala ispitan je pri ekvimolarnoj koncentraciji jona Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+} u smeši, pri čemu je varirana ukupna koncentracija smeše u opsegu $5 \times 10^{-4} - 10^{-2}$ mol/L. Početna pH vrednost rastvora je podešena na $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$, a vreme kontakta je bilo 24 h.

3.2.5. Uticaj termičkih tretmana otpadnih ljuštura školjki

Netretirani (SW, granulacija 0,4 – 1 mm) i termički tretirani uzorci (SW300 – SW900) su pomešani sa rastvorima jona Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+} početne koncentracije 10^{-2} mol/L, a dodatna serija eksperimenata je urađena sa rastvorima jona Cu^{2+} koncentracija 10^{-4} mol/L i 10^{-3} mol/L. Početna pH vrednost svih rastvora je podešena na $5,0 \pm 0,2$, a vreme kontakta je bilo konstantno (24 h). Pod istim eksperimentalnim uslovima urađena je i serija eksperimenata uz upotrebu dejonizovane vode umesto rastvora metala, u cilju određivanja i upoređivanja pH vrednosti različito tretiranih uzoraka u vodenom rastvoru.

3.2.6. Modelovanje procesa sorpcije primenom neuronskih mreža sa opštom regresijom (GRNN)

Rezultati dobijeni u eksperimentima sorpcije jona odabranih metala iz jednokomponentnih rastvora ukazivali su na postojanje nelinearnih interakcija između različitih faktora sistema, pa su za modelovanje izučavanih procesa primenjene veštačke neuronske mreže (engl. *Artificial Neural Network*, ANN). Prednost ovog pristupa u odnosu na tradicionalne kinetičke i izotermske modele je mogućnost povezivanja svih eksperimentalno dobijenih podataka, kao i fizičko-hemijskih svojstava katjona, na osnovu čega je moguće predviđanje odgovora sistema.

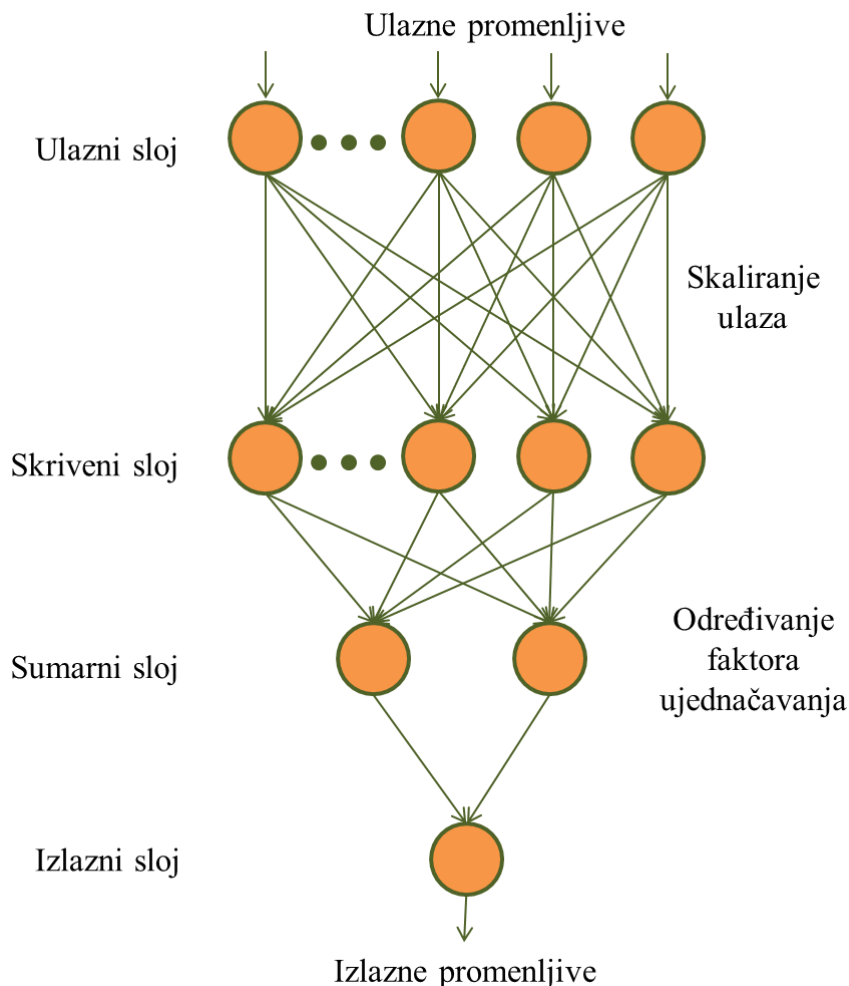
Veštačke neuronske mreže su matematički modeli u kojima mnoštvo povezanih elemenata za obradu podataka (neurona) simulira ljudski nervni sistem, te je njihova najvažnija karakteristika sposobnost učenja, koje se postiže različitim postupcima [240], [241]. Modeli uvek imaju jedan ulazni i jedan izlazni sloj neurona, kao i jedan ili više skrivenih slojeva, koji modelu omogućavaju opisivanja nelinearnih sistema i procesa. Različitim pristupima u arhitekturi mreže i u algoritmima učenja razvijeni su brojni ANN modeli. Zbog svoje specifične strukture, prilagodljivosti, sposobnosti davanja kontinuiranih ulaznih ili izlaznih podataka i mogućnosti primene u složenim sistemima, ANN se izuzetno široko koriste u klasifikaciji, mapiranju i modelovanju [242]–[246].

ANN su omogućile analizu i razumevanje složenih sorpcionih procesa u zaštiti životne sredine i tretmanu otpadnih voda. Korišćene su za predviđanje efikasnosti sorpcije teških metala iz vodenog rastvora uz pomoć različitih vrsta materijala [247]–[249]. Nag i saradnici [240] su nakon ispitivanja efikasnosti različitih prirodnih materijala za uklanjanje jona Cr^{6+} iz vodenih rastvora razvili model ANN koji se pokazao uspešnim u detektovanju složenih međusobnih zavisnosti između metala i sorpcionih parametara, kao i predviđanju efikasnosti sorpcije. ANN su takođe upotrebljene za modelovanje procesa sorpcije, da bi se odredio uticaj karakteristika sorbenata i metala na kinetiku sorpcije prilikom ispitivanja efikasnosti više vrsta lignoceluloznih materijala u uklanjanju jona teških metala (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+}) iz vodenih rastvora [248]. Rezultati su pokazali značaj prisustva kiselih funkcionalnih grupa, procenta lignina u sorbentima i molekulske mase metala u procesu sorpcije, pa su tako ANN pokazale sposobnost za analizu i razumevanje složenih, ali važnih sorpcionih procesa u zaštiti životne sredine i tretmanu otpadnih voda.

Neuronske mreže sa opštom regresijom (engl. *General Regression Neural Network*, GRNN) su posebno efikasne ako je dostupan mali i nepotpun broj podataka [250], spadaju u nepovratne mreže sa nadgledanim obučavanjem i jednom iteracijom tokom obučavanja i korisne su za razumevanje nelinearnih zavisnosti [251]. Arhitektura ove neuronske mreže je relativno jednostavna i sastoji se od 4 sloja [252]:

1. Ulazni sloj – sadrži neurone koji skaliraju ulazne podatke na određen opseg vrednosti (najčešće na vrednosti 0 – 1),
2. Skriveni sloj – skladišti ulazne vektore,
3. Sloj za sumiranje (ili sumarni sloj) – sastoji se od neurona koji preračunavaju težinske odnose između ulaznih vektora i određuju faktor ujednačavanja,
4. Izlazni sloj – sadrži neurone koji daju rezultate, tj. predviđaju rezultate podelom izlaznih podataka iz neurona iz prethodnog sloja.

Slojevi neuronske mreže i njihove veze se mogu predstaviti kao na Slici 11. Od broja ulaznih, izlaznih promenljivih i broja serija podataka u grupi podataka za obučavanje, zavisi broj neurona u svakom sloju GRNN mreže.



Slika 11. Ilustracija arhitekture neuronske mreže sa opštom regresijom (GRNN) [253].

Za vreme obučavanja GRNN, određuje se faktor ujednačavanja (engl. *smoothing factor*, SF). Ovaj faktor određuje u kom se stepenu vrednosti podataka koje je mreža predvidela poklapaju sa podacima upotrebljenim za njeno obučavanje [254]. Manje vrednosti rezultuju mrežom koja ima ujednačenije odgovore, jer više neurona doprinosi predviđanjima [255]. Određivanje optimalnog faktora ujednačavanja se efikasno izvodi primenom različitih algoritama optimizacije, kao što su iterativni, evolucionarni ili algoritmi inspirisani prirodom.

Za modelovanje sorpcije u ovom radu je razvijena GRNN, u cilju uspostavljanja veza između faktora sistema, selekcije najvažnijih faktora, predviđanje efikasnosti uklanjanja metalnih katjona i krajnjih pH vrednosti rastvora nakon upotrebe otpadnih ljuštura školjki.

U ovom istraživanju je upotrebljen genetski algoritam, kojim se pored optimalnih SF, dobijaju i individualni SF (*ISF*), karakteristični za svaku od ulaznih promenljivih i koji se mogu iskoristiti za analizu značajnosti ulaznih faktora [256]. Optimizacija podataka u ovom algoritmu zasnovanom na Darvinovoj teoriji evolucije, počinje grupom nasumičnih rešenja i nakon sprovođenja serije genetičkih operacija, (ukrštanje, mutacija i selekcija), broj mogućih rešenja se redukuje na jedno koje je optimalno [257], [258]. Genetski algoritmi istovremeno analiziraju više rešenja, što smanjuje verovatnoću da se proces traženja zaustavi pre nego što je selektovano optimalno rešenje [258].

Odabrani ulazni parametri, kao i procedure obučavanja, validacije i testiranja modela opisani su u okviru Poglavlja 4.2.4. Za razvijanje GRNN modela upotrebljen je softverski paket *NeuroShell 2* (Ward Systems Group, Inc., MD, USA, 2007).

3.3. Separacija odabranih jona metala iz otpadne vode

U drugoj fazi istraživanja, ispitivana je efikasnost primene otpadnih ljuštura školjki u separaciji jona teških metala iz realne otpadne vode. Uzorak otpadne vode nastale u toku procesa dobijanja bakra preuzet je iz Rudarsko-topioničarskog basena (RTB) Bor. Efluente generisane u metalurškom pogonu karakteriše niska pH vrednost i visoke koncentracije jona teških metala, posebno Cu, Zn i Fe [259].

Efikasnost procesa prečišćavanja otpadne vode primenom otpadnih ljuštura zavisi od više nezavisno promenljivih parametara (faktora) procesa, kao i od vrednosti (nivoa) datih faktora. U odnosu na tradicionalni pristup u ispitivanju performansi nekog procesa ili sistema, koji podrazumeva variranje jednog faktora pri konstantnom nivou drugih faktora, metod eksperimentalnog dizajna u planiranju eksperimenata predstavlja efikasniju alternativu [260]. Razvoj računarstva i odgovarajućih softverskih paketa doprineli su intenzivnoj primeni ovih metoda u gotovo svim oblastima nauke i tehnologije, kao i u privredi [261]–[265].

U eksperimentima koji su planirani dizajnom, variranje svih odabranih faktora vrši se istovremeno, a statistička analiza rezultata omogućava poređenje efekata različitih faktora, selekciju faktora koji imaju najveći uticaj na odgovore sistema, detekciju sinergizma između faktora i određivanje optimalnih uslova funkcionisanja sistema [266].

Uspešno planiranje i primena dizajna eksperimenata u praksi uključuje nekoliko koraka [267], [268]:

- Utvrđivanje ciljeva eksperimenta;
- Određivanje faktora čiji će se uticaj analizirati, definisanje opsega unutar koga će njihove vrednosti varirati i određivanje nivoa faktora;
- Određivanje izlazne karakteristike (odgovora) sistema;
- Izbor odgovarajućeg tipa eksperimentalnog dizajna;
- Izvođenje eksperimenata uz kontrolu svih faktora na osnovu odabranog dizajna;
- Analiza dobijenih rezultata statističkim metodama i
- Izvođenje odgovarajućih zaključaka.

Izbor odgovarajućeg dizajna zavisi od broja faktora čiji se uticaj razmatra. U ovom istraživanju je razmatran uticaj četiri nezavisna faktora procesa: tip ljuštura školjki (netretirane/termički tretirane), granulacija i doza ljuštura školjki, kao i vreme kontakta sa otpadnom vodom. U cilju efikasnije analize odabranih faktora koji utiču na uklanjanje jona metala iz otpadne vode, poređenja njihovih efekata i optimizacije uslova odvijanja procesa, primenjena je metodologija eksperimentalnog dizajna [269]. Potpun faktorski dizajn je pogodan ukoliko performansa sistema zavisi od manjeg broja kontinualnih ili diskretnih faktora (n). Selekcijom dva nivoa svakog faktora (niski i visoki nivo u opsegu vrednosti od interesa za proces), broj eksperimenata za potpun faktorski dizajn iznosi 2^n . Ovim dizajnom obuhvaćeno je ispitivanje svih kombinacija faktora, pri svim odabranim nivoima, a dobijeni rezultati služe kako za procenu uticaja pojedinih faktora, tako i za detekciju interakcija između faktora [267], [268].

Svaki faktor variran je između nižeg (nivo -1) i višeg nivoa (nivo 1), kao što je prikazano u Tabeli 7. Nivoi faktora su simultano varirani prema matrici potpunog faktorskog dizajna koja je dobijena primenom statističkog softvera *MINITAB*. U Tabeli 8 su sumirani uslovi za svaki eksperiment.

Tabela 7. Analizirani faktori procesa i njihovi nivoi

	Faktor	Nivo -1	Nivo 1
A	Tip ljuštura školjki	SW	SW900
B	Veličina čestica (mm)	< 0,2	0,4 – 1
C	Vreme reakcije (h)	1	5
D	Doza ljuštura (g/L)	15	50

Tabela 8. Kodirani nivoi faktora u svakom eksperimentu, prema matrici potpunog faktorskog dizajna

	Eksperiment	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Faktor	A	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1
	B	-1	1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1
	C	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
	D	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1

Na osnovu rezultata prethodne karakterizacije, netretirane ljuštore karbonatnog sastava (SW) i ljuštore potpuno konvertovane u kalcijum-oksidi žarenjem na 900 °C (SW900) su odabrane kao karakteristički tipovi ljuštura. Odgovarajuća količina SW ili SW900 je pomešana sa po 20 mL otpadne vode u erlenmajerima zapremine 50 mL, a zatim su suspenzije mućkane na horizontalnom laboratorijskom šejkeru (LT2, Czechoslovakia) konstantnom brzinom od 120 rpm.

Razdvajanje tečne i čvrste faze, merenje polaznih i završnih koncentracija jona metala, kao i pH vrednosti, urađeno je na način opisan u Poglavlju 3.2.

Stepen uklanjanja metala (%) i pH vrednosti na kraju svakog eksperimenta su analizirani kao odgovori sistema.

3.4. Primena otpadnih ljuštura školjki kao aditiva za stabilizaciju jona teških metala u zemljištu i popravku agrohemijskih svojstava zemljišta

3.4.1. Izbor lokaliteta, uzorkovanje i priprema zemljišta

Zemljište u centralnoj Srbiji je generalno kiselog karaktera (preko 60 % obradivog zemljišta) kao posledica geoloških i klimatskih specifičnosti [270]. Međutim, štetni uticaj čoveka na ekosistem, uključujući i kvalitet zemljišta, najevidentniji je u okolini Rudarsko-topioničarskog kompleksa u gradu Boru [271], [272]. Naselje se razvilo uz rudnik bakra koji je počeo sa radom 1903. godine. Celokupna privredna aktivnost regiona se zasniva na rudarstvu i preradi rude, čineći ga ekološkom “crnom tačkom” Srbije.

Cu se u borskoj topionici proizvodi pirometalurškim postupkom iz sulfidnih ruda. Nakon flotacionog koncentrovanja rude, zaostaju enormne količine jalovine koja se sastoji od peska, mulja, pirita, ostatka metalnih sulfida i reagensa. Jalovinu karakterišu visoke koncentracije teških metala, niska moć zadržavanja vode i visoka kiselost, te su jalovišta izvor mineralne prašine i zagađenja okolnog zemljišta, površinskih i podzemnih voda.

Izveštaji o stanju životne sredine u Republici Srbiji pokazuju da je, nakon termoelektrana, RTB Bor Topionica najveći emiter oksida sumpora [272], [273]. Topionica RTB Bor, kao i površinski kop Veliki Krivelj, se nalaze i među glavnim identifikovanim emiterima suspendovanih čestica (prašine, dima i smoga), pa je godinama unazad kvalitet vazduha u Boru i okolini odgovarao trećoj kategoriji (prekomerno zagađen vazduh u kome su prekoračene tolerantne vrednosti za jednu ili više zagađujućih materija) [272].

Teški metali dospevaju u zemljište putem izlivanja otpadnih voda, taloženja čestica aerosola i izluživanja iz jalovine. Ispitivanjem koncentracija metala u biljkama i zemljištu u neposrednoj blizini flotacionog bazena RTB Bor, utvrđeno je da je zemljište u velikoj meri kontaminirano Cu, Fe i As [274]. Analiza sadržaja metala u samoniklim biljkama pokazala je akumulaciju metala u koncentracijama koje su za Pb i As bile u opsegu kritičnih i fitotoksičnih vrednosti, za Zn veće, a za Cu i Fe značajno veće i od fitotoksičnih vrednosti. Kao posledica dugogodišnjeg rada rudarsko-metalurškog kompleksa, zemljište je i u široj okolini grada Bora kontaminirano bakrom [275], a vetrovi koji dominantno duvaju iz pravca zapada [276] i pogoduju kvalitetu vazduha u samoj gradskoj zoni Bora, doprinose transportu zagađujućih materija u pravcu sela Slatina.

Za potrebe ovog rada, zemljište je uzorkovano u oktobru 2016. godine, sa privatnog poljoprivrednog poseda (44°01'31.2"N+22°11'00.2"E) u okolini grada Bora i sela Slatina (Slika 12).



Slika 12. Prikaz mesta uzorkovanja zemljišta u odnosu na gradsko i industrijsko jezgro grada Bora.

Uzorkovanje zemljišta je sprovedeno u skladu sa preporukama IUPAC-a [277]. Uzorci su uzimani do 20 cm dubine, a kompozitni uzorak zemljišta, težine oko 30 kg, je transportovan do laboratorije u plastičnim kontejnerima.

Iz uzorka su odstranjeni ostaci biljnog materijala i sitno kamenje, a zemljište je zatim sušeno na listovima filter papira, na sobnoj temperaturi, tokom dve nedelje. Nakon toga, zemljište je usitnjeno u avanu, homogenizovano i prosejano kroz sito sa otvorima veličine 2 mm.

3.4.2. Primenjeni tretmani zemljišta

Uticaj ljuštura školjki, kao aditiva, na promene pH vrednosti zemljišta, distribuciju jona Cu, makro i mikro elemenata zemljišta i na druga esencijalna fizičko-hemijska svojstva, ispitan je zamešavanjem spršenih ljuštura (frakcija čestica < 0,2 mm) sa prethodno usitnjenim, osušenim i homogenizovanim zemljištem.

Preporučene doze sredstava za popravljavanje kvaliteta zemljišta izražavaju se u kg (ili t) po hektaru zemljišta. Uobičajene doze krečnjaka koje se dodaju kiselom zemljištu tipa glinaste ilovače iznose 5 – 6 t/ha [22]. Količina krečnjaka od 3 – 6 t/ha se pokazala kao efikasna za podizanje pH vrednosti kiselog zemljišta različitih tipova [278]. Doze kalcijum-karbonata koje se preporučuju za određeni tip zemljišta rezultat su dugogodišnjih ispitivanja i prakse u postizanju optimalnih pH vrednosti i podrazumevaju periodično ponavljanje tretmana. Uzimajući u obzir približnu masu jednog hektara površinskog zemljišta (oko 3000 t), može se izračunati da doza od 6 t/ha iznosi oko 1,5 g/kg zemljišta (0,15 %). S obzirom da hemijski sastav SW odgovara kalcijum-karbonatu, efekat

njegove primene ispitan je pri uobičajenoj, kao i pri većim dozama od 0,3 %, 2 % i 5 % dodatim odjednom.

Zemljište i aditivi su zamešavani na suvo u odgovarajućem odnosu, tako da je ukupna masa uzoraka iznosila 1000,0 g. Uzorci su u plastičnim posudama veće zapremine homogenizovani mešanjem na rotacionom šejkeru u toku 2 sata, kako bi se postigla što ravnomernija distribucija aditiva. U Tabeli 9 prikazani su sastav i oznake pripremljenih uzoraka. Svi uzorci su pripremljeni u triplikatu.

Nakon zamešavanja, uzorci su prenešeni u saksije i periodično im je dodavana samo destilovana voda u količini koja omogućava održavanje kapaciteta zadržavanja vode na oko 60 %. Na osnovu prethodnog istraživanja koje je pokazalo da se nakon dodavanja kalcijum-karbonata najveće promene pH vrednosti zemljišta u odnosu na kontrolni uzorak odigravaju u toku 35 – 70 dana [279], izabran je period inkubacije od 2 meseca.

Tabela 9. Doze aditiva i oznake tretmana

Doza aditiva	0 %	0,15 % (~ 5 t/ha)	0,3 % (~ 10 t/ha)	2 % (~ 60 t/ha)	5 % (~ 150 t/ha)
Oznaka	S	SW0,15	SW0,3	SW2	SW5

3.4.3. Karakterizacija otpadnih ljuštura školjki i zemljišta pre i nakon tretmana

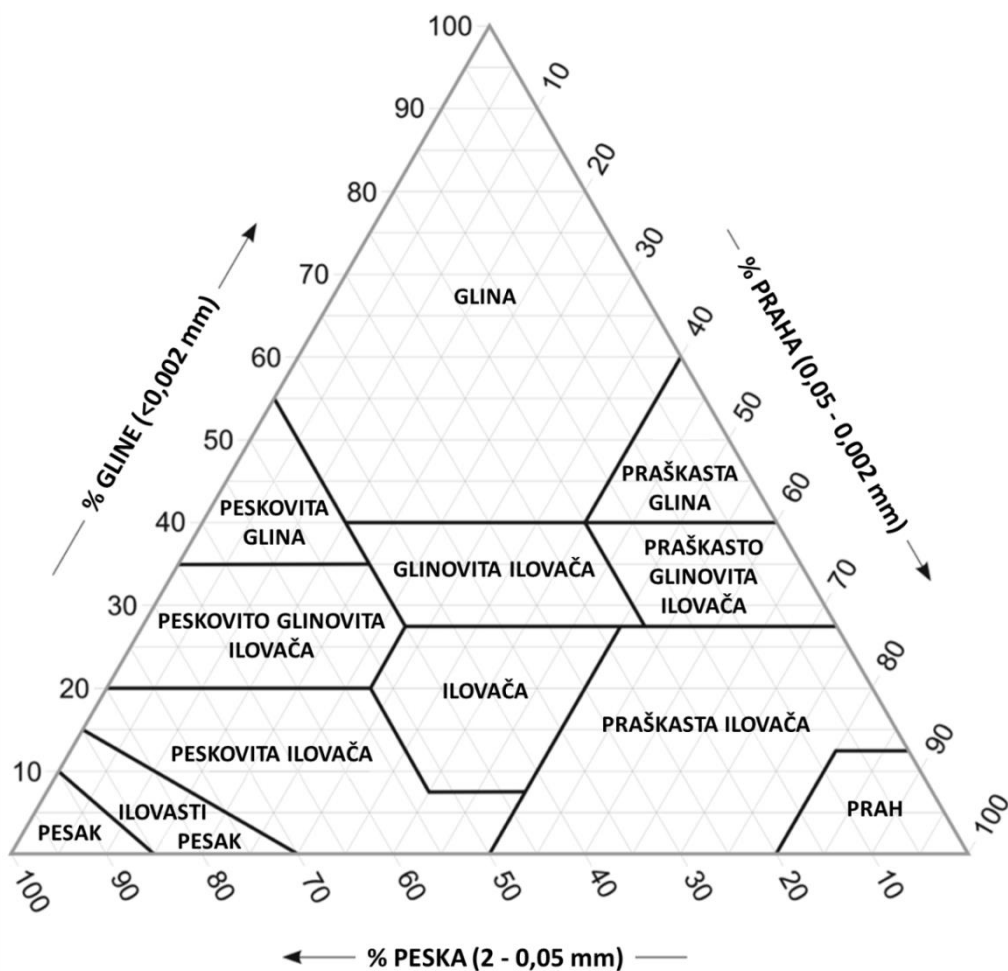
Raspodela veličina čestica

Veličine čestica kod ispitivanog zemljišta i mešavine sa SW u različitim procentima je određena kombinovanom metodom prosejavanja i pipetiranja [65], [280]. Metoda prosejavanja podrazumeva primenu sita za razdvajanje krupnijih frakcija (kamen (> 20 mm) i šljunak (> 2 mm)), od sitne zemlje. Metoda pipetiranja se upotrebljava da bi se iz frakcije sitne zemlje izdvojile frakcije krupnog i sitnog peska, praha i gline. Osnovni princip ove metode je da se na osnovu različite brzine taloženja čestica zemljišta u tečnosti može odrediti njihova veličina [65], [281]. Brzina taloženja čestica se izračunava primenom jednačine izvedene iz Stoksovog zakona o brzini kretanja čestica loptastog oblika u ujednačenoj sredini pod uticajem konstantne sile [65], [282].

Nakon pipetiranja i proračuna [65], dobija se procentualna zastupljenost krupnog i sitnog peska, praha i gline u zemljištu. Klasifikacija mehaničkih elementa izvršena je po *Atterberg-u* [283].

Tekstura zemljišta

Tekstura ili mehanički sastav zemljišta predstavlja procentualnu zastupljenost mehaničkih elemenata (peska, gline i praha) koji utiču na plodnost, pa sa agronomске tačke gledišta najbolja zemljišta imaju odnos frakcija pesak – prah – glina 35-40 % – 35-40 % – 20-30 % [65]. U ovom radu, tekstura ispitivanog zemljišta, kao i zemljišta tretiranog dodatkom SW u različitim dozama, određena je na osnovu klasifikacije Ministarstva poljoprivrede SAD-a (Slika 13), unošenjem procentualne zastupljenosti različitih frakcija veličina čestica u kalkulator dizajniran za tu svrhu [284].



Slika 13. Grafički prikaz klasifikacije zemljišta prema teksturi [284].

pH zemljišta i ljuštura školjki

Metoda EPA 9045D je procedura za merenje pH vrednosti zemljišta i otpadnih materijala koji sadrže manje od 20 % vode (čvrste supstance, muljevi ili nevodene tečnosti) [285]. Po metodi, u čašu zapremine 50 mL potrebno je odmeriti 20 grama uzorka, dodati 20 mL dejonizovane vode, poklopiti i suspenziju neprestano mešati 5 minuta. Nakon toga, rastvor, u kome se meri pH vrednost, se može izdvojiti taloženjem (oko 1 sat), centrifugiranjem ili filtriranjem. Merenje pH se odvija na konstantnoj temperaturi. S obzirom da metoda obuhvata rad sa uzorcima različitih svojstava, dozvoljene su određene modifikacije, pre svega u pogledu odnosa čvrsto/tečno.

U ovom radu primenjena je modifikovana metoda EPA 9045D. pH vrednost je određena pri odnosu čvrsto/tečno 1:2 (10 g uzorka je pomešano sa 20 mL dejonizovane vode), a nakon 5 minuta mešanja na rotacionom šejkeru pri brzini od 10 rpm, čvrsta i tečna faze razdvojene su centrifugiranjem (10 minuta na 9000 rpm). pH vrednosti su merene na *InoLab WTW* pH metru. Ista procedura je primenjena za merenje pH vrednosti ljuštura školjki, kao i zemljišta u koje je ovaj materijal dodat u određenom procentu.

Elektroprovodljivost

Elektroprovodljivost (engl. *electrical conductivity*, EC) predstavlja sposobnost zemljišta da usled prisustva rastvorenih soli provodi električnu struju. Najčešće se upotrebljava za određivanje stepena saliniteta zemljišta, pošto prisustvo različitih vrsta soli može da ima negativan uticaj na razvoj i rast biljaka [22], [281], [286].

U ovom radu elektroprovodljivost (konduktivitet) ($\mu\text{S}/\text{cm}$) uzoraka je određena u vodenoj frakciji dobijenoj nakon uravnotežavanja uzoraka i dejonizovane vode u odnosu 1:2, prema prethodno opisanoj metodi za određivanje pH (EPA 9045D). Za merenje elektroprovodljivosti korišćen je konduktometar *InoLab Cond 7110*.

Kapacitet katjonske izmene

Za određivanje CEC vrednosti polaznog zemljišta i uzorka zemljišta nakon tretmana sa SW, primenjena je modifikovana amonijum-acetatna metoda [73], koja se sastoji iz 3 koraka, a svaki se ponavlja 3 puta. (1) U kivetu za centrifugu odmereno je 4,000 g zemljišta i dodato 33 mL natrijum-acetata ($\text{pH } 8 \pm 0,2$), a suspenzija je mešana 5 min. Separacija čvrste i tečne faze izvršena je centrifugiranjem (*Sanyo Harrier 15/80*) 10 minuta na 1500 rpm, nakon čega se rastvor odbacuje. Cilj prvog dela eksperimenta je istiskivanje svih katjona u adsorptivnom kompleksu zemljišta i zasićenje zemljišta jonima Na. (2) Da bi se isprale zaostale soli u zemljištu, u uzorak se, u drugom delu eksperimenta, dodaje 33 mL 96 % etanola, meša 5 min, centrifugira 10 min na 1500 rpm i odbacuje rastvor. (3) U trećem koraku se u zemljište dodaje 33 mL 1M amonijum-acetata ($\text{pH } 7 \pm 0,2$), uzorak se mućka 5 minuta, centrifugira 10 minuta na 1500 rpm, a rastvor filtrira u normalni sud zapremine 100 mL i čuva za dalju analizu. Amonijum-acetat se jače vezuje u adsorptivnom kompleksu zemljišta i potiskuje jone Na u zemljišni rastvor. Nakon trećeg filtriranja, normalni sud se dopunjava čistim amonijum-acetatom do crte, iz čega se koncentracija Na^{2+} jona određuje metodom plamene fotometrije, a CEC izračunava preko formule:

$$CEC = \frac{[Na] \times 10}{m} \quad (8)$$

gde m označava masu odmerenog zemljišta.

Dostupan fosfor i kalijum

Količine fosfora i kalijuma dostupnih biljkama u polaznom i tretiranom zemljištu određene su ekstrakcijom ovih esencijalnih elemenata pomoću amonijum laktatne (AL) metode [287]. Amonijum laktatni rastvor, koji se sastoji od od 0,1 M amonijum-laktata ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) i 0,4 M sirćetne kiseline (CH_3COOH), čija je pH vrednost podešena na 3,75, koristi se od 1958. godine za ekstrakciju dostupnog fosfora iz zemljišta [288], a kasnije je ova metoda upotrebljavana i za ekstrakciju kalijuma i magnezijuma lako dostupnih biljkama [287].

Prema ovoj metodi, 5 g prethodno pripremljenog zemljišta je pomešano sa 100 mL ekstrakcionog AL rastvora u erlenmajeru zapremine 200 mL, zatim 120 minuta mućkano na šejkeru, a nakon filtriranja, sadržaj fosfora u ekstraktu je određen kolorimetrijski, a sadržaj kalijuma spektrofotometrijski. Rezultati su izraženi u mg P_2O_5 i K_2O na 100 g zemljišta.

Ukupan sadržaj ugljenika i azota

Ukupni sadržaj ugljenika i azota u ispitivanim uzorcima određen je simultano, primenom elementarnog analizatora Vario EL III CHNOS (*Elementar Analysensysteme GmbH*, Hanau, Germany). Nakon suvog sagorevanja ispitivanih uzoraka na 1150 °C [289] u atmosferi kiseonika i redukcije azotovih oksida, ispitivani elementi (u obliku gasova ugljen-dioksida i azota) se pomoću inertnog nosećeg gasa (He) prenose do kolona za separaciju, a njihove koncentracije se određuju primenom termoprovodljivog detektora (TCD, *thermal conductivity detector*) [290].

Sadržaj karbonata

Sadržaj karbonata u uzorcima određen je volumetrijski, primenom kalcimetra po Scheibler-u [291]. Karbonati prisutni u uzorcima konvertuju se u ugljen-dioksid dodavanjem hlorovodonične kiseline, čime se povećava pritisak i dolazi do promene nivoa tečnosti u graduisanjoj bireti koja je povezana sa reakcionim sudom. Spuštanje nivoa tečnosti u graduisanjoj cevi odgovara zapremini (cm^3) ugljen-dioksida oslobođenog iz uzorka na datoj temperaturi i pritisku vazduha. Masa 1 cm^3 ugljen-dioksida obračunava se za date vrednosti temperature i pritiska primenom posebnih tablica, a zatim se konvertuje u sadržaj karbonata [65].

Sadržaj ukupnog organskog ugljenika

Sadržaj ukupnog organskog ugljenika je izračunat iz razlike ukupnog i neorganskog ugljenika.

Ukupna koncentracija ispitivanih elemenata

Za pripremu uzoraka za određivanje pseudo-ukupne koncentracije odabranih elemenata (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, V, Zn) korišćena je mikrotalasna digestija uzoraka po metodi US EPA 3051A [292]. Razaranje uzoraka urađeno je po sledećoj proceduri: oko 0,5 g (sa tačnošću $\pm 0,0001$ g) prethodno pripremljenog uzorka razarano je u smeši 9 mL 10 M HNO_3 (Merck, Germany, Suprapur) i 3 mL 10 M HCl (Merck, Germany, Suprapur) u mikrotalasnoj peći (CEM Mars 5). Uzorci sa dodatkom 10 M HNO_3 ostavljeni su oko 1h na sobnoj temperaturi u cilju predigestije, a zatim je dodavana 10 M HCl . Teflonske kivete sa uzorcima i smešom kiselina smeštene su u mikrotalasnu peć gde su uzorci razarani pod povišenom pritiskom i temperaturom, a potom razblaživani do 25 mL sa 18 M Ω Milli-Q deionizovanom vodom (Thermo Scientific Barnstead GenPure UV TOC).

Osnovni parametri vezani za primenjenu proceduru mikrotalasnog razaranja uzoraka dati su u Tabeli 10.

Tabela 10. Parametri uređaja CEM Mars 5 pri kojima je vršeno mikrotalasno razaranje uzoraka po metodi US EPA 3051A

Korak	Max snaga (W)	% snage	Vreme zadato za postizanje zadatih parametara (min)	Pritisak (psi)	T (°C)	Vreme zadržavanja pod zadatim uslovima (min)
1	1600	100	5	350	120	0
2	1600	100	5	350	175	5

Nakon filtriranja ekstrakta kroz membranski filter (0,45 μm), koncentracije odabranih elemenata određene su metodom optičke emisije spektroskopije sa indukovano spregnutom plazmom (engl. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES; Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP).

Distribucija odabranih elemenata u različitim frakcijama zemljišta

Joni metala u zemljištu i sedimentima mogu da budu prisutni u različitim hemijskim oblicima koji utiču na njihovu mobilnost, a samim tim i na biodostupnost i toksičnost [293]. Sekvencijalna ekstrakcija se u velikoj meri koristi za određivanje distribucije teških metala u uzorcima zemljišta, sedimenta, muljeva i sličnih uzoraka. Metoda se sastoji u sukcesivnoj primeni hemijskih reagenasa koji se biraju na osnovu selektivne rasvorljivosti različitih minerala ili organskih faza [294], a od cilja istraživanja, tipa materijala i elemenata koji se određuju zavise i primenjeni reagensi.

Informacije o ukupnoj koncentraciji metala nisu dovoljne da bi se utvrdio uticaj kontaminiranog uzorka na okolinu, s obzirom da je najčešće samo deo ukupnog sadržaja mobilan, biodostupan, odnosno učestvuje u kratkotrajnim geohemijskim procesima [295]. Sekvencijalna ekstrakcija metala daje uvid u hemijske veze metala sa specifičnim frakcijama zemljišta i sedimenta, na osnovu čega se može proceniti biodostupnost i mobilnost metala. Uzimajući u obzir da se razdvajanje frakcija odvija u kontrolisanim laboratorijskim uslovima (kakvi se ne sreću u prirodi), kao i činjenicu da neki ekstrakcioni rastvori nisu dovoljno selektivni, metode sekvencijalne ekstrakcije su pogodne za procenu mobilnosti metala, poređenje distribucije različitih metala, kao i za verifikaciju i poređenje uspešnosti različitih tretmana zemljišta [293]. Relativno jednostavno izvođenje sekvencijalne ekstrakcije u laboratoriji, dobijanje velike baze podataka i informacija o uslovima pod kojim se teški metali spiraju ili ekstrahuju iz zemljišta, navode se kao osnovne prednosti sekvencijalne ekstrakcije [38].

pH vrednost, struktura zemljišta i sedimenta, vrsta polutanta i nivo kontaminacije utiču na raspodelu metala u različitim frakcijama. Među ovim faktorima, najvažniji faktor koji reguliše mobilnost katjona je pH, pri čemu sa porastom pH vrednosti zemljišta mobilnost katjona metala opada i obrnuto [296].

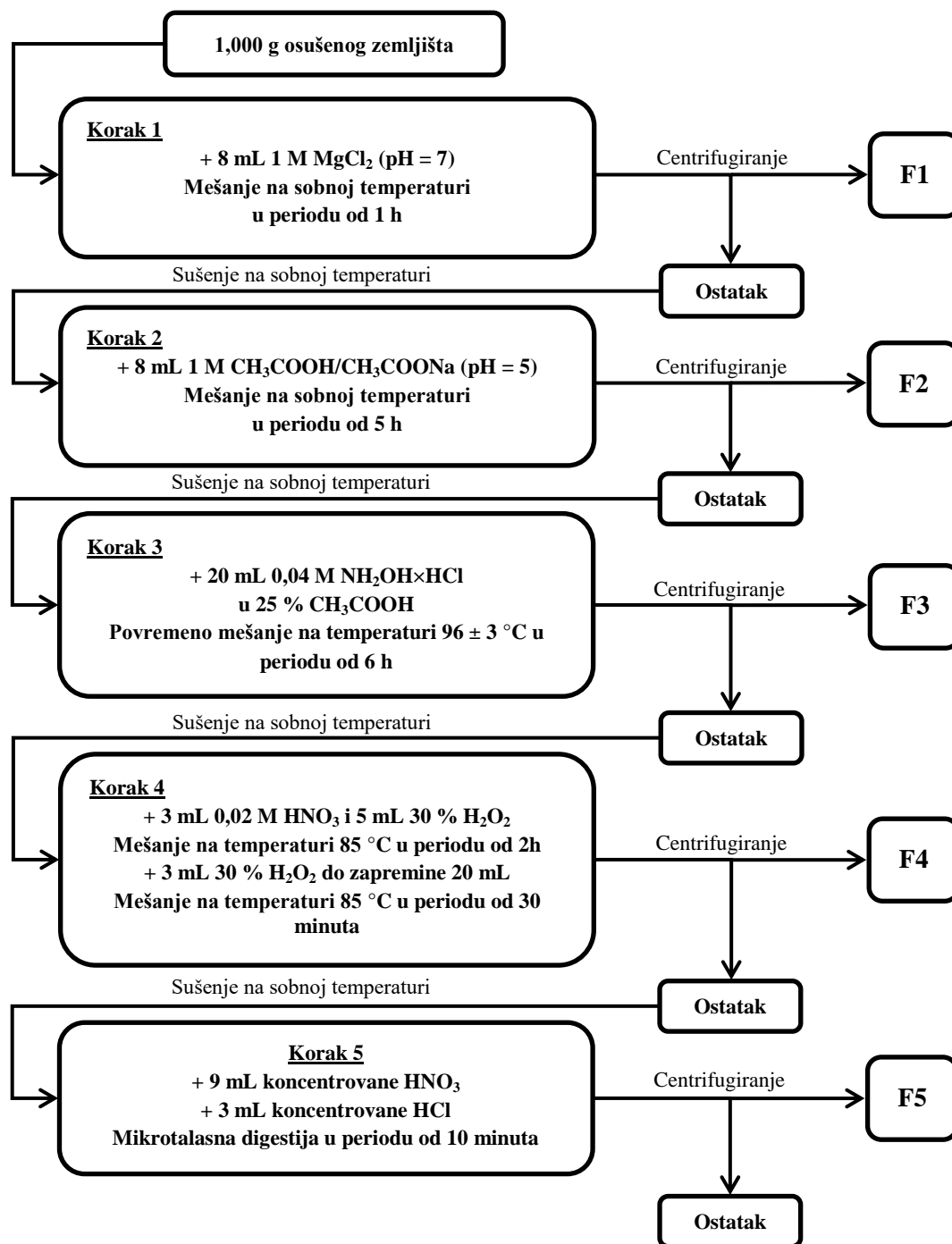
U ovom radu, distribucija metala u različitim frakcijama zemljišta i promene nastale primenom otpadnih ljuštura školjki kao aditiva, praćeni su primenom modifikovanog Tessier-ovog protokola koji se sastoji iz pet sukcesivnih koraka [297]. Primenom odgovarajućih selektivnih reagenasa, kao i uslova ekstrakcije, ovom metodom izdvajaju se sledeće frakcije metala:

1. Izmenljiva frakcija (F1);
2. Karbonatna/rastvorljiva u kiseloj sredini (F2);
3. Frakcija vezana za okside Fe i Mn/reduktabilna (F3);
4. Frakcija vezana za organsku materiju/oksidabilna (F4);
5. Rezidualna frakcija (F5).

Koraci u proceduri, kao i primenjeni reagensi i uslovi, grafički su prikazani na Slici 14.

U odnosu na originalnu proceduru [297], modifikovan je postupak za izdvajanje rezidualne frakcije (F5), koja je u ovom radu ekstrahovana na isti način kao i pseudo-ukupni sadržaj metala (mikrotalasna digestija, metoda US EPA 3051A).

Nakon svake ekstrakcije, uzorci su najpre centrifugirani (9000 rpm, 15 min), zatim filtrirani kroz membranske filtere (0,45 µm), a sadržaj metala analiziran je ICP-OES metodom.



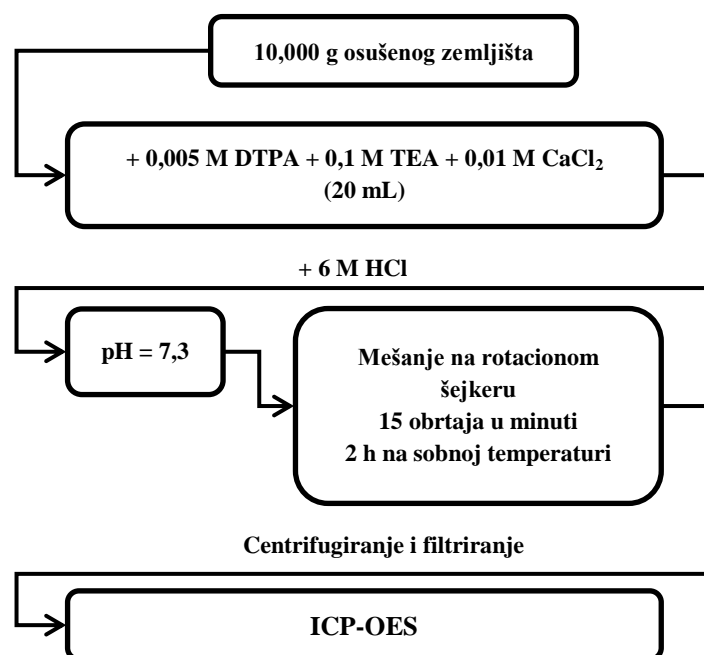
Slika 14. Grafički prikaz koraka u modifikovanoj proceduri Tessier-ove sekvencijalne ekstrakcije [297]. Frakcije su označene kao F1 – izmenljiva, F2 – karbonatna/rastvorljiva u kiselini, F3 – frakcija vezana za okside Fe i Mn/reduktabilna, F4 – vezana za organsku materiju i F5 – rezidualna frakcija.

Biodostupnost metala – DTPA ekstrakcija

DTPA (dietilentriaminpentasilicetna kiselina) ekstrakcija mikronutrijenata iz zemljišta je metoda koja se koristi za procenu dostupnosti Zn, Cu, Mn i Fe biljkama, a može se koristiti i za druge metale kao što su Cd, Ni i Pb [298]. Ova metoda je pokazala dobru korelaciju sa reakcijom biljaka na đubriva koja sadrže Zn i Cu [298]. Na količinu izdvojenih mikronutrijenata i metala koji

se mogu naći u tragovima utiče pH vrednost ekstrakcionog rastvora, temperatura na kojoj se odvija ekstrakcija, vreme mešanja, vreme ekstrakcije i njihova koncentracija u ekstraktu [298].

Biodostupnost odabranih elemenata u zemljištu je u ovom radu određena metodom ISO14870 [299], na način prikazan na Slici 15.



Slika 15. Grafički prikaz koraka u proceduri DTPA ekstrakcije. DTPA – dietilentriaminpentasilčetna kiselina, TEA – trietanolamin.

Određivanje koncentracije odabranih elemenata u ekstraktima metodom ICP-OES

Optička emisiona spektroskopija sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-OES) je brza i osetljiva tehnika, pogodna za simultano određivanje koncentracija različitih elemenata [300]. Tečni uzorak se konvertuje u aerosol i usmerava na plazmu argona. Kvalitativni i kvantitativni podaci se dobijaju na osnovu specifičnog emitovanog zračenja i njegovog intenziteta. Visoka temperatura plazme (oko 10000 °C) dovodi do isparavanja uzorka i pobuđivanja atoma i jona, koji pri povratku u osnovno stanje emituju fotone određene talasne dužine. Ukupan broj fotona je direktno proporcionalan koncentraciji određenog elementa u uzorku [300].

Filtrati iz prethodnih eksperimenata su po potrebi zakišeljani, a za merenje koncentracija odabranih elemenata korišćen je *Thermo Scientific iCAP 6500 Duo* (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, United Kingdom) spektrometar i iTEVA softver. Radijalno posmatranje plazme je odabrano zbog visoke tolerancije na složeni matriks uzoraka.

Za pripremu kalibracionih rastvora su upotrebljeni multikomponentni standardi (*Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure*[®], 1000 µg/mL (Alfa Aesar GmbH & Co KG, Germany) i *SS-Low Level Elements ICV Stock* (VHG Labs, Inc-Part of LGC Standards, Manchester, NH 03103 USA).

Obezbeđivanje kvaliteta (QA) i kontrola kvaliteta (QC) je obezbeđena primenom odgovarajućih slepih proba, standardnih referentnih materijala, multi-elementarnih rastvora i standarda, kao i pripremom standardnih rastvora u matriksu koji odgovara matriksu uzoraka. Svaki uzorak je meren u triplikatu (n = 3). Pouzdanost merenja je pokazana relativnom standardnom devijacijom nižom od 3 %.

Koncentracije svih ispitivanih elemenata izražene su po kg suve materije.

3.4.4. Statistička analiza

Srednje vrednosti rezultata (tri replikata) su podvrgnute jednofaktorskoj analizi varijanse (ANOVA) i *Fisher-ov* test najmanje značajnih razlika (LSD) je odabran za utvrđivanje razlika između svojstava različito tretiranih uzoraka. Odabrani nivo pouzdanosti je bio 95 %.

Korelacije između različitih fizičko-hemijskih svojstava kontrolnog zemljišta i tretiranih uzoraka, kao i između esencijalnih svojstava zemljišta, distribucije i biodostupnosti metala ispitivane su korišćenjem korelacione analize (CA). Izračunati su *Pearson-ovi* koeficijenti (r) i diskutovani su rezultati dobijeni pri nivou značajnosti $\alpha = 0,01$ ($p < 0,01$) i $\alpha = 0,05$ ($p < 0,05$).

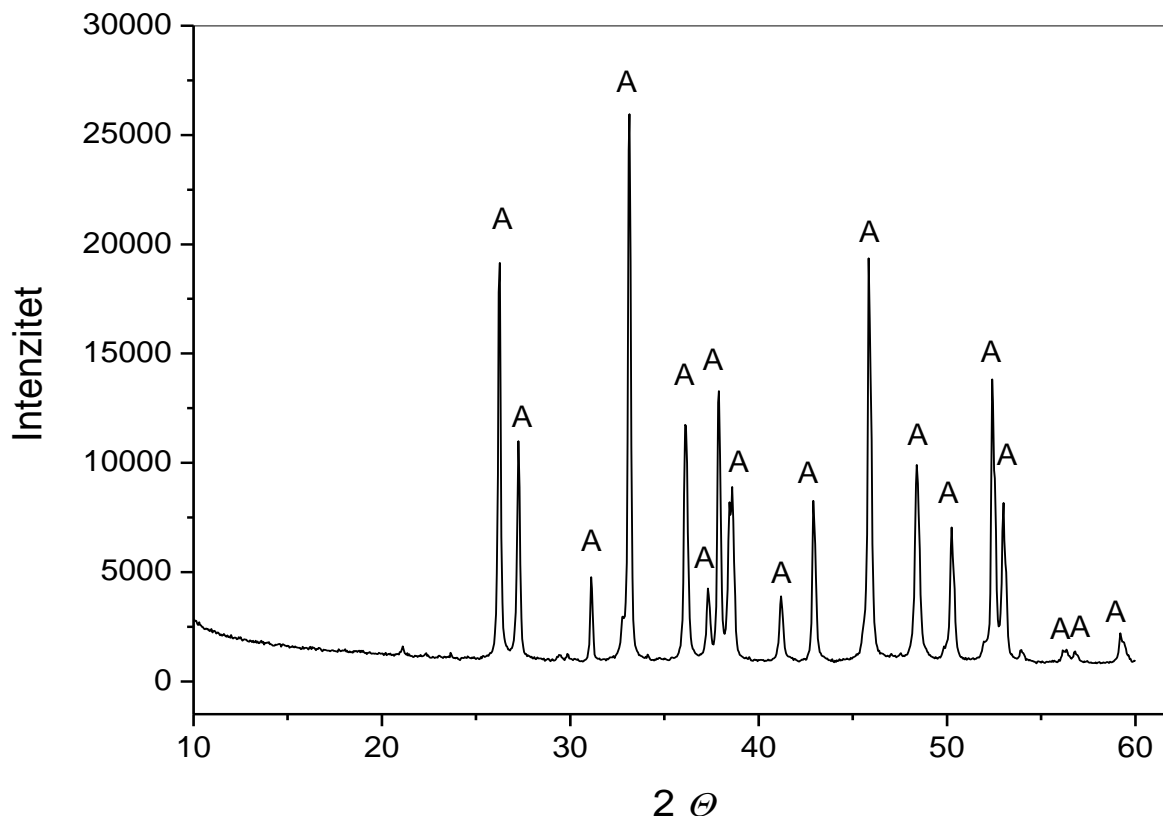
Statistička analiza je urađena primenom statističkog softvera (*MINITAB*).

4. Rezultati i diskusija

U narednim poglavljima su dati rezultati eksperimentalnih istraživanja, statističke analize i matematičkog modelovanja, poređenje sa postojećom literaturom i naučna diskusija rezultata.

4.1. Mineraloški sastav netretiranih i termički tretiranih otpadnih ljuštura školjki

Identifikacija kristalnih faza u ljušturama školjki je prikazana na Slici 16. Svi pikovi u XRD spektru uzorka SW se poklapaju sa difrakcionim maksimumima aragonitne faze, koja kristališe u ortorombičnom kristalnom sistemu ($P m n c$).



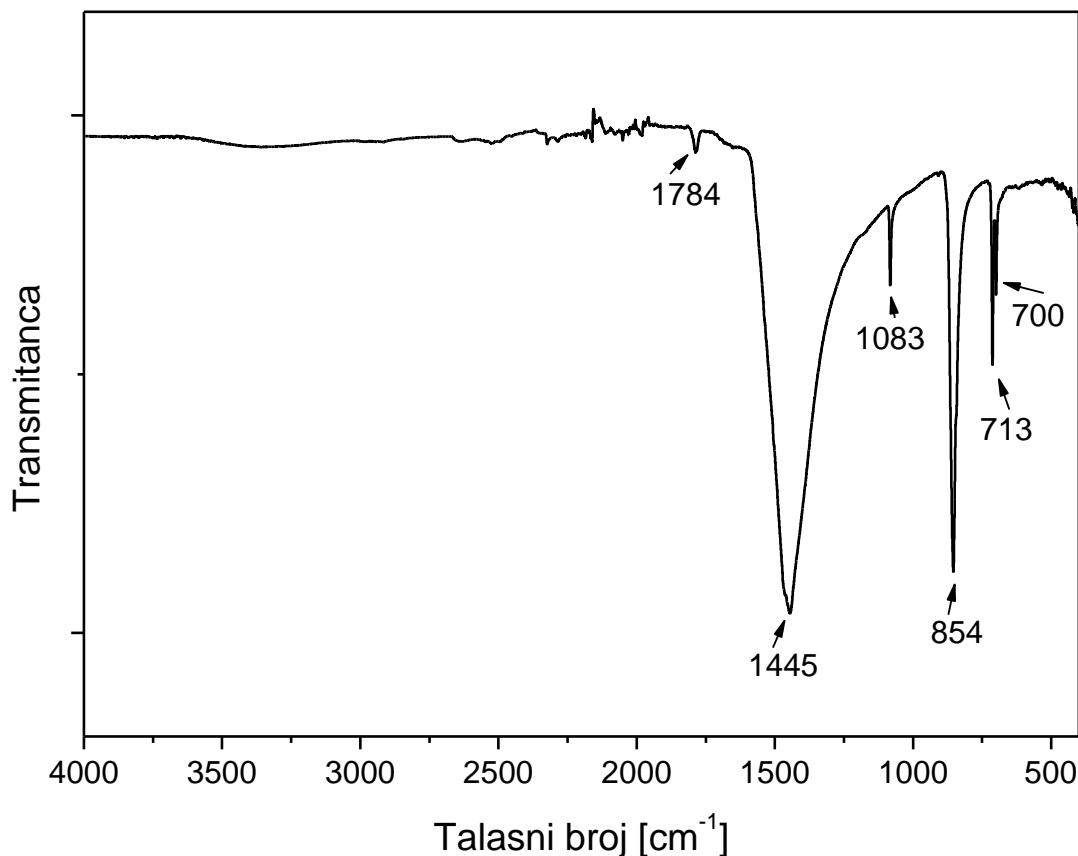
Slika 16. XRD spektar uzorka SW. Identifikovana kristalna faza: aragonit (A – CaCO_3).

Aragonitna struktura je potvrđena FT-IR analizom (Slika 17). Trake na 1445 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} , 854 cm^{-1} , kao i one na 700 cm^{-1} i 713 cm^{-1} su karakteristične za vibracije CO_3^{2-} anjona [301]. Traka na 1083 cm^{-1} je karakteristična samo za aragonitni polimorf i nije detektovana u spektru kalcita [301]. Takođe, u uzorku SW su detektovane dve vibracione trake na bliskim talasnim brojevima od 713 i 700 cm^{-1} . Razlike u kristalnoj strukturi kalcita (trigonalna/romboedalna) i aragonita (ortorombična), ogledaju se u cepanju apsorpcione trake koja potiče od ν_4 vibracija jona CO_3^{2-} na dve trake u spektru aragonitnog polimorfa [302].

Pik malog intenziteta na 1784 cm^{-1} najverovatnije potiče od organske faze [14], što praktično znači da su organske funkcionalne grupe u maloj meri prisutne na površini kao aktivni centri. Prethodna istraživanja su pokazala da vibracioni pikovi polisaharida i proteina sadržanih u ljušturama školjki postaju vidljiviji u FT-IR spektru tek nakon delimičnog rastvaranja karbonatne frakcije u kiselinoj sredini [238].

Mineraloški sastav ljuštura različitih morskih školjki fluktuiraju od gotovo čistog aragonita do kalcita, a postoje i vrste kod kojih su oba polimorfa kalcijum karbonata prisutna u određenom

procentu [9]. S obzirom da SW predstavlja kompozitni uzorak, XRD i FT-IR analiza pokazuju da su ispitivane ljuštore uniformne u pogledu mineraloškog sastava i da je aragonit jedina kristalna faza prisutna u kompozitu.

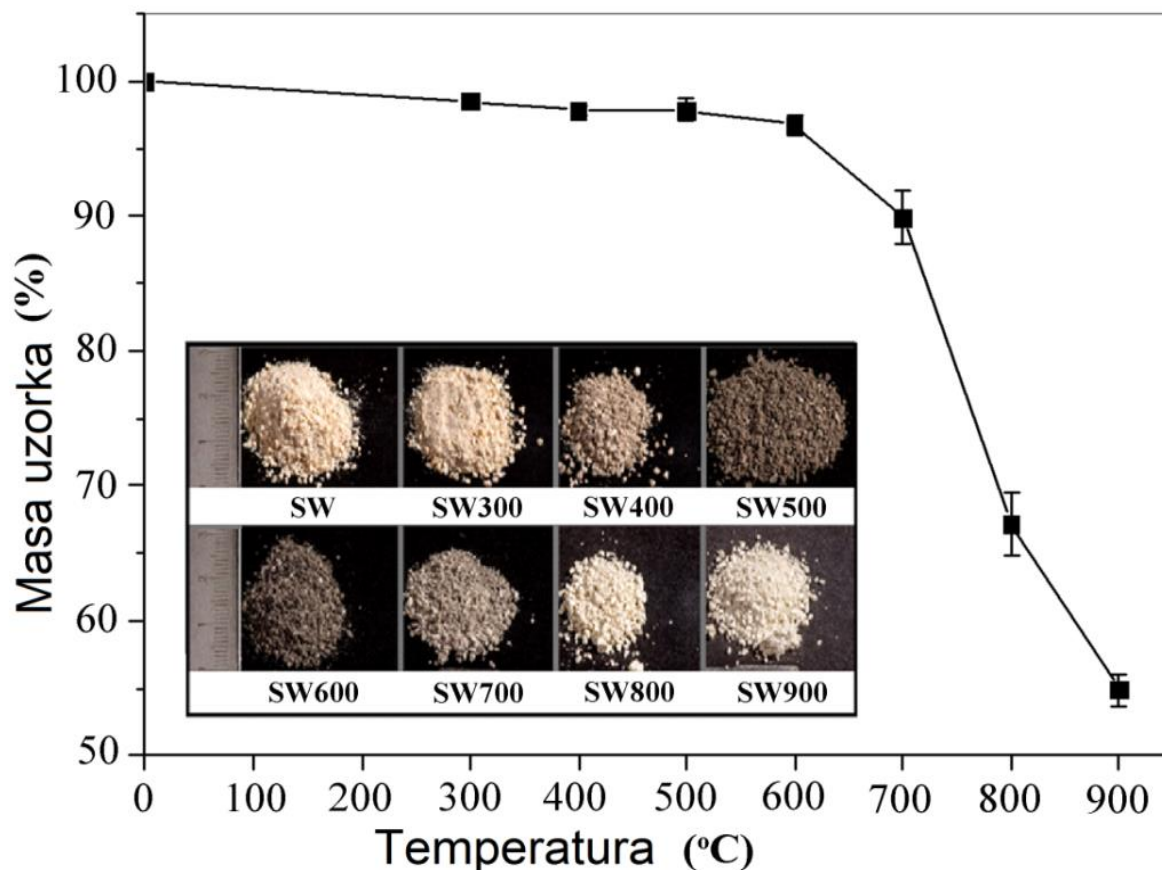


Slika 17. FT-IR spektar uzorka SW.

Gubitak mase uzorka SW nakon žarenja na različitim temperaturama prikazan je na Slici 18. Mali gubitak mase ($3,3 \pm 0,1$ %) koji je detektovan do 600 °C, može se pripisati gubitku vode i termo-oksidativnoj degradaciji organske materije sadržane u ljušturama [303]. Tamna boja uzorka žarenih na 500 °C i 600 °C (uzorci SW500 i SW600) ukazuje na karbonizaciju organskih komponenti (Slika 18). Sa porastom temperature žarenja preko 600 °C dolazi do naglog gubitka mase, kao rezultat dekompozicije karbonatne faze ljuštura na kalcijum-oksidi (CaO) i ugljen-dioksid (CO₂) prema jednačini:



Ukupni gubitak mase uzorka na 900 °C iznosi $45,1 \pm 1,2$ %. Dobijeni podaci su u skladu sa rezultatima termičke dekompozicije kalcijum-karbonata geološkog porekla [304] i drugih vrsta otpadnih ljuštura školjki [181], [303], s tim što temperatura razlaganja nije konstantna za različite uzorke, zbog različite veličine čestica i prisustva nečistoća.

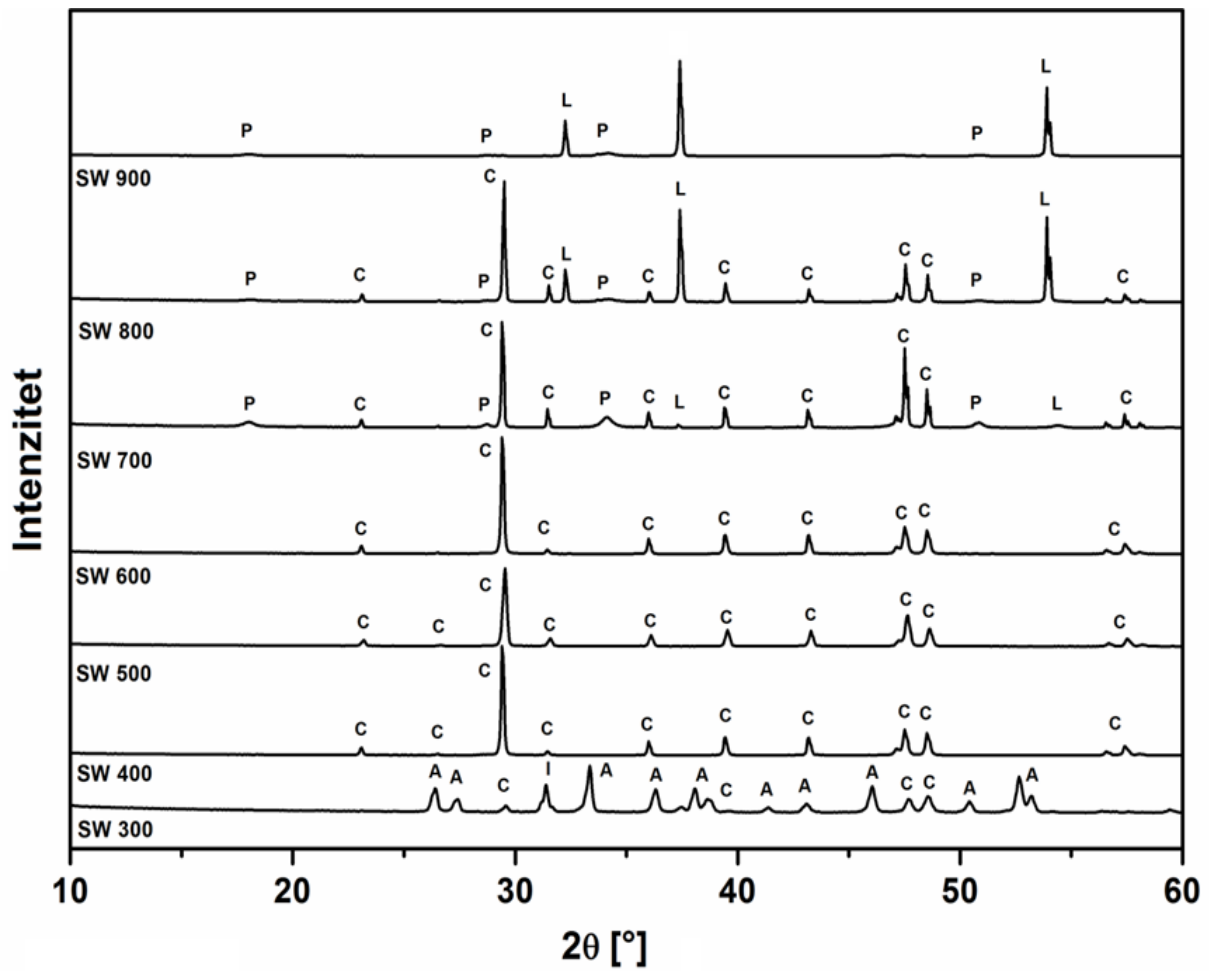


Slika 18. Gubitak mase uzorka SW na različitim temperaturama i izgled termički tretiranih prahova.

Na Slici 19 su prikazani XRD spektri uzoraka žarenih na različitim temperaturama. Na 300 °C identifikovano je simultano prisustvo dva polimorfa kalcijum-karbonata, aragonita i kalcita. Između 300 °C i 400 °C dolazi do potpune transformacije metastabilnog aragonita u termodinamički stabilniji kalcit. Temperatura na kojoj se odigrava ova fazna transformacija zavisi od prirode uzorka i eksperimentalnih uslova, pa se u literaturi mogu naći vrednosti u opsegu 387 – 488 °C [304].

Između 400 °C i 600 °C u uzorcima je identifikovana samo kalcitna faza, dok se u uzorku žarenom na 700 °C pojavljuju i difrakcioni maksimumi karakteristični za kalcijum-oksida (CaO). Pri temperaturi od 800 °C naglo opada intenzitet difrakcionih pikova kalcita uz istovremeni porast intenziteta pikova kalcijum-oksida (CaO). Potpuna dekompozicija karbonata do oksidne faze detektovana je nakon žarenja na 900 °C. Tragovi portlandita (kalcijum-hidroksid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) su najverovatnije posledica površinske interakcije uzorka sa atmosferskom vlagom prilikom hlađenja i skladištenja materijala [305].

Ispitivane ljuštore morskih školjki predstavljaju veoma bogat izvor CaCO_3 , a procentni sadržaj karbonata je uporediv sa sadržajem u komercijalnom krečnjaku [306], [307].

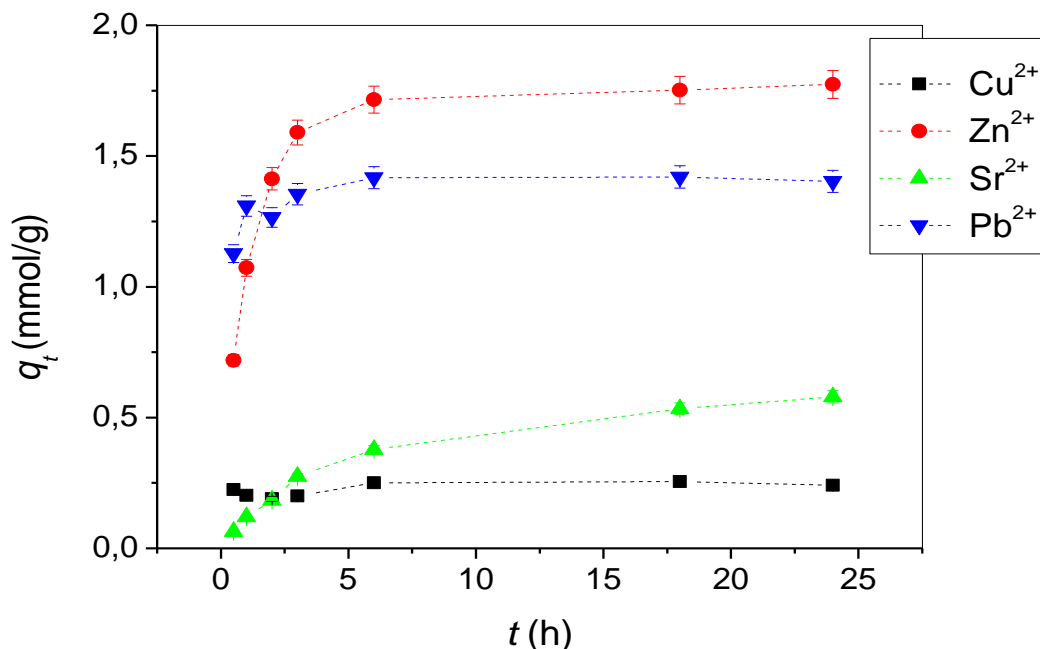


Slika 19. XRD spektri uzoraka SW nakon tretmana na različitim temperaturama. Identifikovane kristalne faze: aragonit (A – CaCO_3), kalцит (C – CaCO_3), kalcijum-oksidi (L – CaO), portlandit (P – Ca(OH)_2).

4.2. Separacija odabranih jona teških metala iz jednokomponentnih sintetičkih rastvora primenom otpadnih ljuštura školjki (SW)

4.2.1. Kinetika sorpcije

Kinetika procesa sorpcije odabranih jona metala iz vodenih rastvora primenom SW ispitivana je u vremenskom opsegu od 30 min do 24 h, pri konstantnoj početnoj koncentraciji metala od 10^{-2} mol/L. Na Slici 20 su prikazane sorbovane količine katjona u funkciji vremena.



Slika 20. Sorbovane količine katjona Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} i Sr^{2+} u funkciji vremena kontakta sa SW.

Brzina reakcije, kao i sorbovana količina, zavisile su od tipa katjona. Proces separacije jona Cu^{2+} je dostigao ravnotežu u toku prvih 30 min. Za uravnotežavanje sistema sa jonima Pb^{2+} i Zn^{2+} bilo je neophodno oko 6 h, dok je količina sorbovanih Sr^{2+} jona bila u porastu do 24 h.

Kinetika sorpcije dvovalentnih i jednovalentnih katjona ispitivana primenom ljuštura morskih školjki takođe je pokazala različitu početnu brzinu sorpcije za pojedine katjone [8]. U toku prvih sat vremena kontakta detektovan je najveći procenat sorpcije jona Co^{2+} (60 %), zatim Pb^{2+} (50 %), a zatim Cs^+ (46 %), Cu^{2+} (30 %) i Ni^{2+} (28 %), dok je vreme potrebno za uspostavljenje ravnoteže variralo između 3 h za jone Co^{2+} i Cs^+ , 4 h za jone Pb^{2+} i oko 5 h za jone Cu^{2+} i Ni^{2+} .

Da bi se stekao uvid u procese koji kontrolišu brzinu sorpcije jona metala i uporedile opisane promene, na eksperimentalne podatke primenjeni su kinetički modeli. Model pseudo-drugog reda [308] se koristi za modelovanje sorpcije u sistemima čvrsto/tečno u kojima kinetika procesa istovremeno zavisi i od koncentracije sorbata u rastvoru i od broja slobodnih aktivnih centara na površini sorbenta, a može se predstaviti u sledećem linearnom obliku:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (10)$$

gde q_t i q_e (mmol/g) označavaju količine jona metala sorbovanih u vremenu t i pri ravnoteži, a konstanta brzine pseudo-drugog reda je označena kao k_2 (g/mmol min). Početna brzina sorpcionog procesa h (mmol/g min) se može izračunati pomoću jednačine:

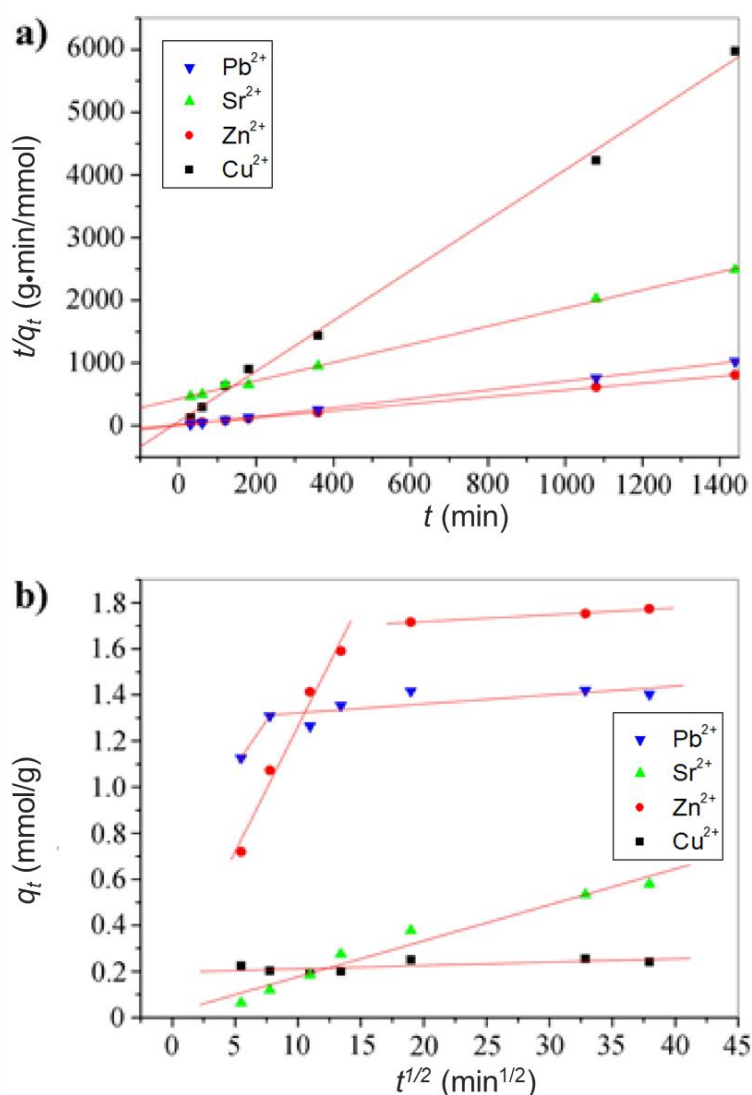
$$h = \frac{k_2}{q_e^2} \quad (11)$$

Na eksperimentalne podatke primenjen je i Weber-Morris-ov model unutar-čestične difuzije, u sledećem linearnom oblik [309]:

$$q_t = K_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (12)$$

gde je K_{int} konstanta brzine difuzije unutar čestica sorbenta ($\text{mmol/g}\cdot\text{min}^{-1/2}$), a konstanta C predstavlja odsečak prave na y-osi i povezana je sa debljinom graničnog sloja. Veća vrednost konstante C odgovara većem efektu graničnog sloja i uticaju površinske sorpcije u kontroli brzine procesa. Prema modelu, unutar-čestična difuzija kontroliše brzinu sorpcionog procesa ukoliko postoji linearna zavisnost između q_t i $t^{1/2}$, a dobijena prava sa nagibom K_{int} prolazi kroz koordinantni početak. Ukoliko prava ne prolazi kroz koordinantni početak, smatra se da je brzina sorpcije kontrolisana i difuzijom kroz granični sloj i/ili sorpcijom na površini. Na transfer sorbata može da utiče i više difuzionih procesa (difuzija kroz film, površinska difuzija, difuzija unutar pora), što se na grafiku zavisnosti q_t i $t^{1/2}$ reflektuje pojavom više linearnih segmenata različitog nagiba.

Rezultati dobijeni primenom kinetičkih modela i proračuna kinetičkih parametara su prikazani na Slici 21 i u Tabeli 11.



Slika 21. Primena modela pseudo-drugog reda (a) i unutar-čestične difuzije (b) na eksperimentalne rezultate kinetike sorpcije Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} i Sr^{2+} .

Primenom modela pseudo-drugog reda dobijeni su visoki koeficijenti korelacije sa eksperimentalnim podacima za sve katjone ($R^2 \geq 0,996$) (Slika 21 (a)). Takođe, q_e vrednosti dobijene računskim putem u dobroj su saglasnosti sa vrednostima dobijenim u eksperimentu (Tabela 11).

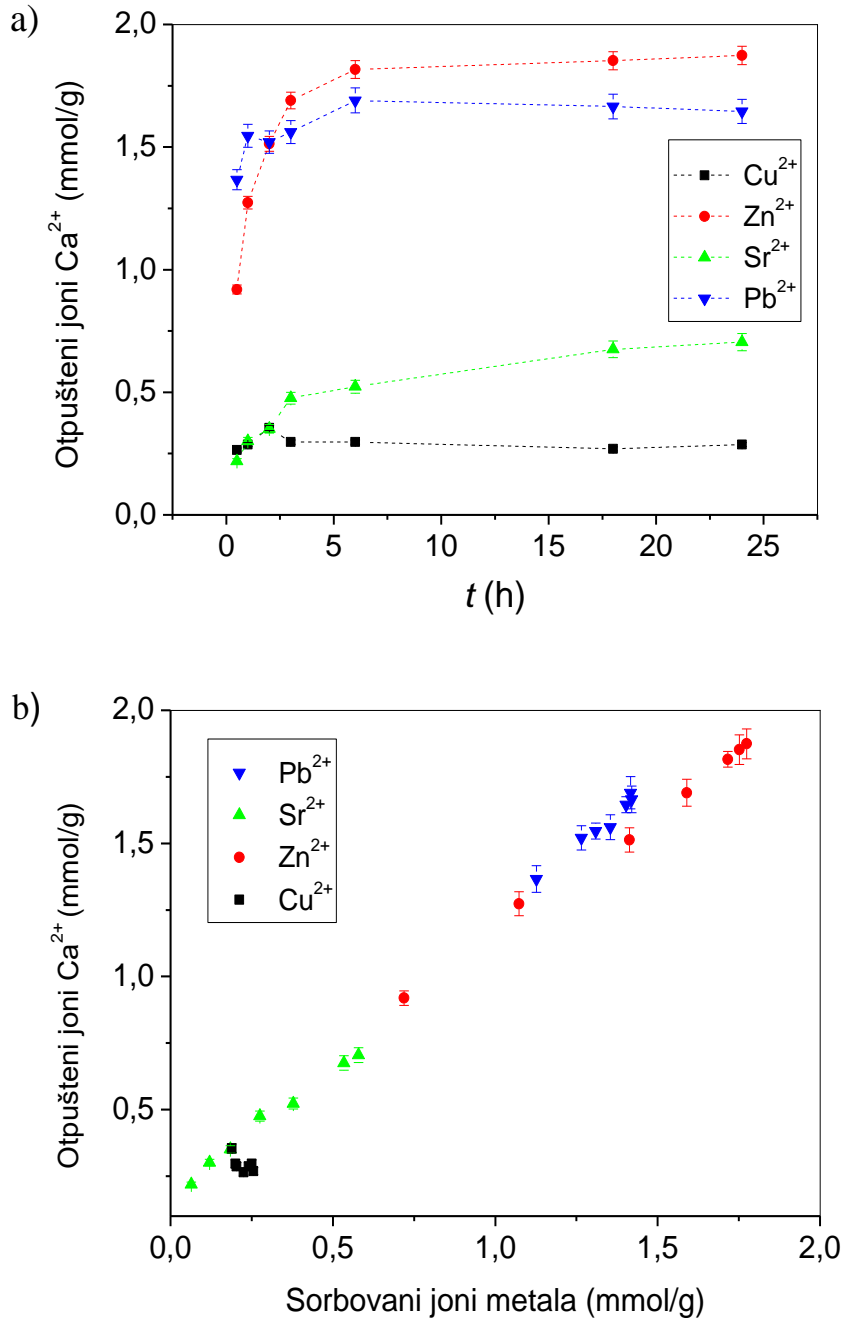
Tabela 11. Kinetički parametri sorpcije katjona odabranih metala pomoću SW dobijeni primenom modela pseudo-drugog reda i unutar-čestične difuzije

Katjon	$q_{e,exp}$ (mmol/g)	Model pseudo-drugog reda				Model unutar-čestične difuzije		
		k_2 (g/mmol min)	$q_{e,cal.}$ (mmol/g)	h (mmol/g min)	R^2	k_{int} (mmol/g min ^{1/2})	C	R^2
Zn ²⁺	1,77	0,015	1,82	0,049	0,999	0,109 (I)	0,17	0,978
Pb ²⁺	1,42	0,103	1,42	0,206	0,999	0,080 (I)	0,69	1,000
Sr ²⁺	0,58	0,005	0,69	0,002	0,998	0,015	0,00	0,961
Cu ²⁺	0,24	0,229	0,25	0,014	0,996	/	/	/

Model unutar-čestične difuzije (Slika 21 (b)) je u ispitivanom vremenskom opsegu pokazao dobro slaganje samo sa eksperimentalnim podacima za jone Sr²⁺ (Tabela 11). U ovom slučaju zavisnost između q_t i $t^{1/2}$ je prava linija ($R^2 = 0,961$) koja prolazi kroz koordinatni početak, što sugeriše da difuzija jona Sr²⁺ unutar čestica SW kontroliše brzinu sorpcije. Grafički podaci dobijeni za sorpciju Zn²⁺ i Pb²⁺ pokazuju dva linearna segmenta različitog nagiba. Prvi linearni segment (I) odgovara fazi unutar-čestične difuzije, za koju su kinetički parametri izračunati i prikazani u Tabeli 11, dok drugi (II) odgovara ravnoteži procesa. Preseci prvog linearnog segmenta i y ose izračunati za Zn²⁺ ($C = 0,17$) i Pb²⁺ ($C = 0,69$) ukazuju na to da je unutar-čestična difuzija praćena drugim mehanizmima koji kontrolišu brzinu reakcije. Usled velike brzine sorpcije, prava konstruisana za jone Cu²⁺ opisuje samo fazu ravnoteže.

Poređenjem konstanti brzine pseudo-drugog reda k_2 , uočen je sledeći opadajući trend Cu²⁺ > Pb²⁺ > Zn²⁺ > Sr²⁺. Velika brzina uspostavljanja ravnotežnog stanja i najmanja sorbovana količina jona Cu²⁺ mogu se objasniti sorpcijom na spoljašnjoj površini materijala, dok kinetika sorpcije jona Zn²⁺, Pb²⁺ i Sr²⁺ ukazuje da se nakon brze faze površinske sorpcije (do 30 min) uključuju i sporiji mehanizmi, kao što su unutar-čestična difuzija i procesi rastvaranja/taloženja [310], [7].

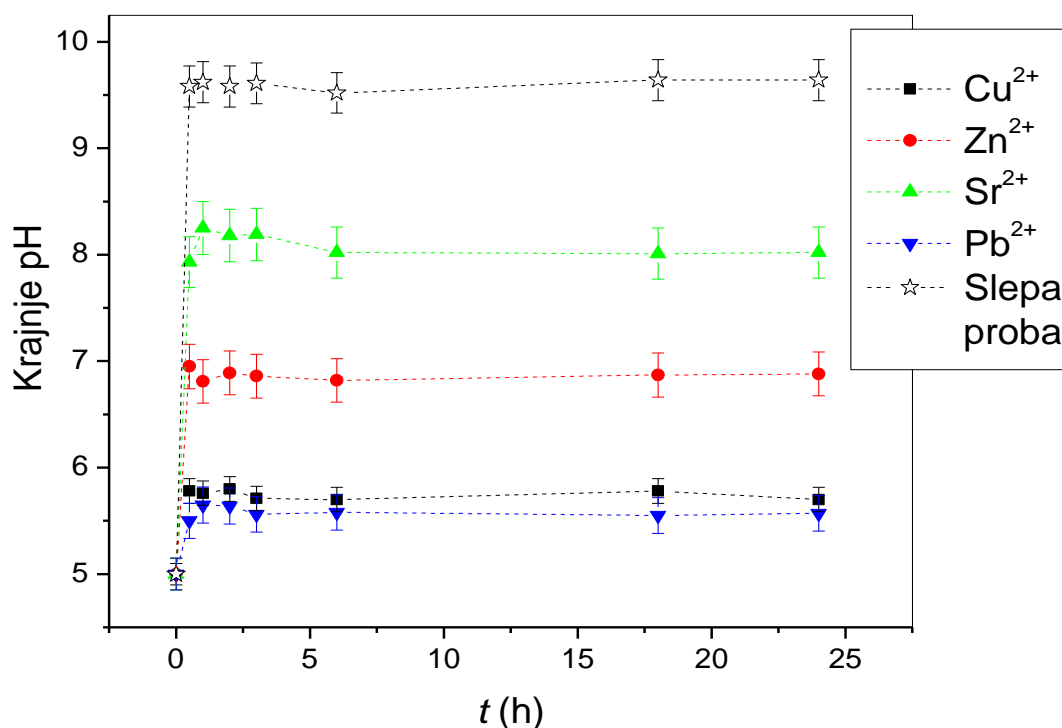
Na Slici 22 (a), predstavljene su količine Ca²⁺ jona otpuštenih iz matriksa SW tokom reakcije sa rastvorima jona metala. Trend porasta količina otpuštenih jona Ca²⁺ u funkciji vremena prati trend porasta sorbovanih količina jona metala (Slika 22), te je molski odnos sorbovanih i otpuštenih jona praktično ekvivalentan u celokupnom ispitivanom vremenskom okviru (Slika 22 (b)). Rezultati pokazuju da se supstitucija jona Ca²⁺ odabranim jonom divalentnog metala odigrava i tokom početne brze faze površinske sorpcije i tokom sporije faze koju karakterišu unutar-čestična difuzija i procesi rastvaranja/taloženja.



Slika 22. Količine otpuštenih Ca²⁺ jona u zavisnosti od vremena kontakta sa rastvorima jona metala (a) i molski odnosi otpuštenih i sorbovanih jona (b).

Promene krajnjih pH vrednosti rastvora jona metala nakon određenog vremena reakcije sa SW prikazane su na Slici 23, kao i rezultati dobijeni za slepu probu (dejonizovana voda). Ljuštore školjki pokazuju alkalnu reakciju sa vodenim rastvorom. pH vrednost slepe probe je porasla sa početnih pH 5,0 na pH 9,5 odmah nakon kontakta sa SW i ostala konstantna do kraja eksperimenta.

Brzi porast pH vrednosti u odnosu na početnu je zabeležen i u rastvorima jona metala, ali su ove vrednosti bile značajno niže u poređenju sa slepom probom i zavisile su od vrste katjona u sistemu. Krajnje vrednosti nakon sorpcije jone Sr²⁺ su bile pH ~ 8, nakon sorpcije jona Zn²⁺ su bile pH ~ 7, dok je krajnje pH 5,6 – 5,7 izmereno nakon sorpcije Cu²⁺ i Pb²⁺ jona. Sorpcija različitih katjona iste početne molarne koncentracije i iste početne pH vrednosti dovela je do različitih pH vrednosti na kraju ovog procesa.



Slika 23. Krajnje pH vrednosti slepe probe i rastvora jona metala u zavisnosti od vremena kontakta sa SW.

Važno je uočiti da je pH ravnoteža dostignuta mnogo brže nego sorpciona ravnoteža u rastvorima Zn²⁺, Pb²⁺ i Sr²⁺ jona, dok su se procesi sorpcije jona metala i oslobađanja jona Ca²⁺ odvijali paralelno. Rezultati pokazuju da reakcija SW sa vodenim rastvorima odabranih jona metala predstavlja kombinaciju nekoliko procesa koji se odvijaju različitim brzinama.

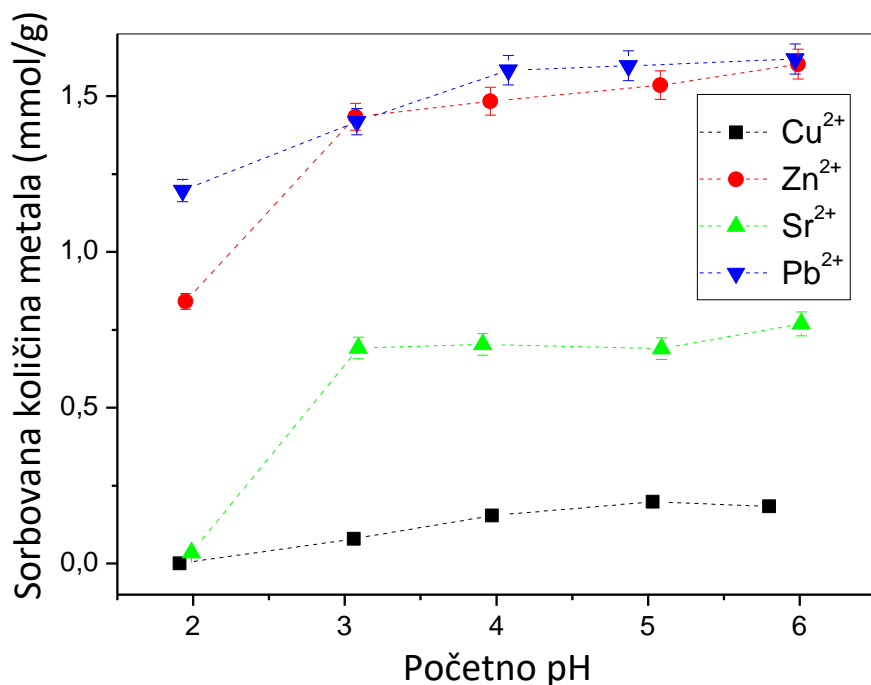
Fluktuacije u pH vrednostima su retko merene i publikovane u istraživanjima sorpcionih procesa na ljušturama školjki. Ispitivanje kinetike separacije jona metala uz pomoć ljuštura različitih vrsta školjki su pokazala da se pH vrednosti nakon sorpcije Pb²⁺ i Cd²⁺ značajno menjaju u zavisnosti od katjona, početne koncentracije metala i vrste školjki [7].

4.2.2. Uticaj pH vrednosti rastvora

S obzirom da joni Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ podležu hidrolizi pri pH > 6 [239], početne pH vrednosti jednokomponentnih rastvora svih metala su podešene u opsegu pH 2 – pH 6, a kao odgovori sistema praćene su sorbovane količine metala (Slika 24), ravnotežne pH vrednosti (Slika 25) i količine oslobođenih jona Ca²⁺ (Slika 26). Uzorak SW je uravnotežen i sa dejonizivanom vodom čija je početna pH vrednost podešena u istom opsegu (slepe probe).

Pri svim početnim pH vrednostima rastvora, sorpcija na SW je bila najefikasnija za jone Pb²⁺ (1,20 – 1,62 mmol/g) i Zn²⁺ (0,84 – 1,60 mmol/g), zatim za jone Sr²⁺ (0,03 – 0,77 mmol/g), i najmanja za jone Cu²⁺ (0 – 0,18 mmol/g) (Slika 24).

Sorbovana količina ispitivanih katjona bila je najmanja pri početnoj vrednosti pH 2,0. Značajni porast sorbovanih količina Pb²⁺, Zn²⁺ i Sr²⁺ jona se primećuje sa povećanjem početnog pH od 2,0 do 3,0, dok je dalji porast pH bio praćen veoma malim promenama. Rezultati pokazuju da visoka koncentracija H⁺ jona u rastvorima polaznog pH 2 inhibira proces sorpcije jona metala.

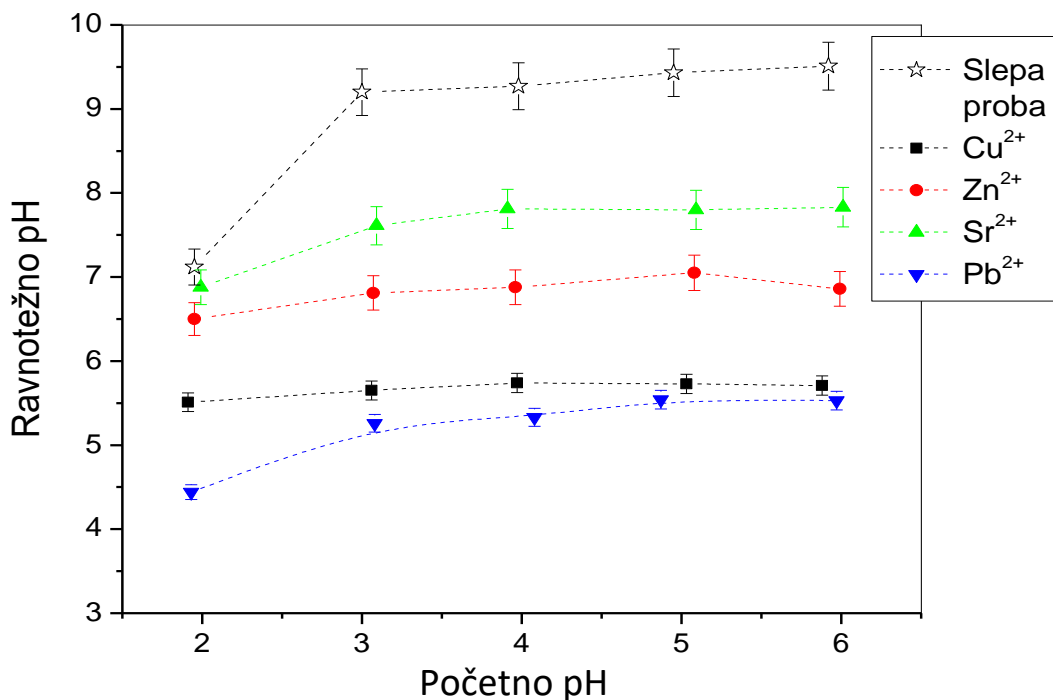


Slika 24. Efekat početne pH vrednosti rastvora na količine Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ i Sr²⁺ jona sorbovanih primenom SW.

Promena pH vrednosti slepih proba i rastvora jona metala je prikazana na Slici 25. Nakon kontakta SW sa slepom probom najznačajnije promene su uočene kod kiselih rastvora (pH 2,0 i pH 3,0) gde su ravnotežne vrednosti porasle na 7,0, odnosno 9,2. Sa daljim povećanjem početne pH vrednosti, krajnje pH vrednosti su puferovane dodatkom sorbenta na konstantnu vrednost od 9,5. Slično ponašanje je primećeno i kod prirodnog minerala kalcita, gde je pH vrednost rastvora bila konstantna bez obzira na početnu pH vrednost u opsegu pH 3 do pH 7 [139].

Za opseg početnih pH vrednosti od pH 3,0 do pH 6,0 neznatne promene količina sorbovanih jona posledica su konstantnih ravnotežnih pH vrednosti. Poređenjem rezultata prikazanih na Slikama 24 i 25, očigledno je da puferi kapacitet SW ima značajan efekat na sorpciju jona metala, čineći proces nezavisnim od početnih pH vrednosti u datom opsegu.

Bez obzira na ispitivane početne vrednosti pH, rastvori katjona karakterišu niže ravnotežne pH vrednosti u poređenju sa slepim probama (Slika 25). Ovakvo ponašanje sistema koji sadrži jone metala može biti posledica fenomena povezanih sa mehanizmom sorpcije katjona i hemijskim ponašanjem nesorbiranih katjona u rastvoru.



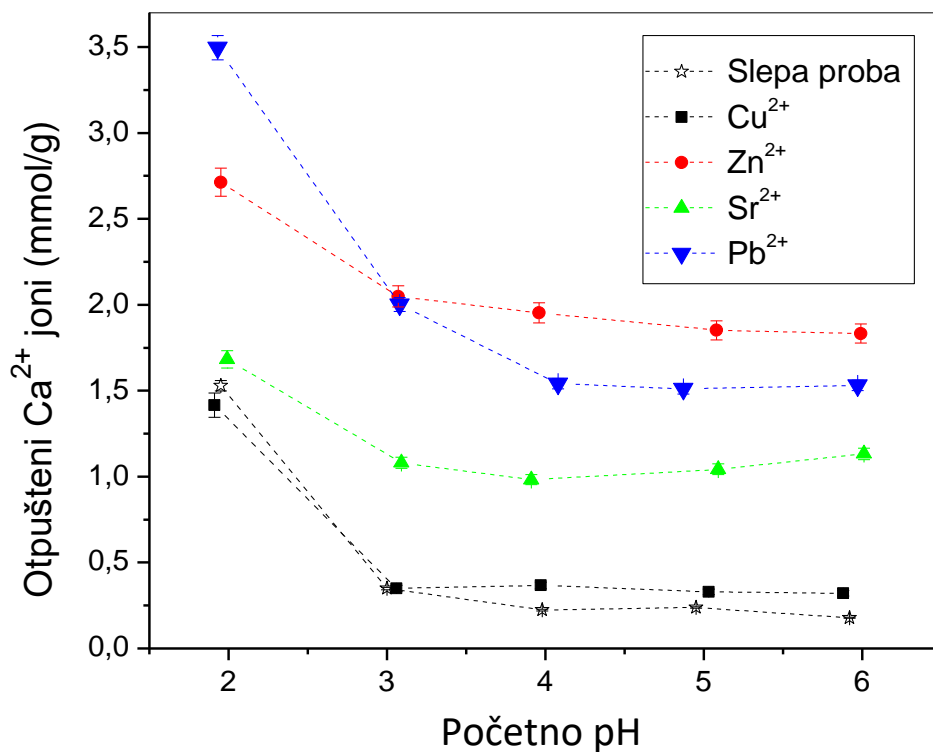
Slika 25. Efekat početne pH vrednosti na pH vrednosti slepih proba i rastvora jona Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ i Sr²⁺ nakon kontakta sa SW.

In situ spektroskopska istraživanja površine kalcijum-karbonata u kontaktu sa vodenim rastvorom pokazala su prisustvo $-\text{CO}_3\text{H}^0$ i $-\text{CaOH}^0$ grupa kao primarnih aktivnih centara za reakciju sa molekulima vode i jonima iz rastvora [311]. Tačka nultog naelektrisanja kalcijum-karbonata se nalazi u opsegu pH vrednosti 8 – 9,5 [312], pa se sorpcija katjona generalno odvija na pozitivno naelektrisanj površini. Kompleksiranje katjona preko protonovanih površinskih centara ($=\text{OH}_2^+$), jedan je od uzroka opadanja pH vrednosti nakon reakcije SW sa rastvorima metala:



Međutim, pad pH vrednosti nakon sorpcije nije u proporciji sa količinom sorbovanih katjona. Ravnatežne pH vrednosti su bliske za rastvore jona Cu²⁺ i Pb²⁺ iako je sorbovana količina Pb²⁺ višestruko veća od količine sorbovanih Cu²⁺ jona (Slike 24 i 25). Rezultati ukazuju na najveći doprinos reakcija površinskog kompleksiranja u ukupnom mehanizmu vezivanja jona Cu²⁺.

Smanjena sorpcija katjona pri početnoj vrednosti pH 2 nije posledica samo kompeticije sa H⁺ jonima iz rastvora, već i povećane rastvorljivosti karbonatne faze sorbenta SW (Slika 26). U slepoj probi, količina Ca²⁺ jona otpuštenih po gramu SW iznosila je 1,5 mmol/g pri početnom pH 2,0, a pri daljem porastu pH smanjena je na 0,3 – 0,2 mmol/g. Isti trend se primećuje i nakon interakcije SW sa rastvorima jona metala, s tim što je apsolutna količina otpuštenih Ca²⁺ jona bila veća u poređenju sa slepom probom i u korelaciji sa sorbovanom količinom datog katjona.

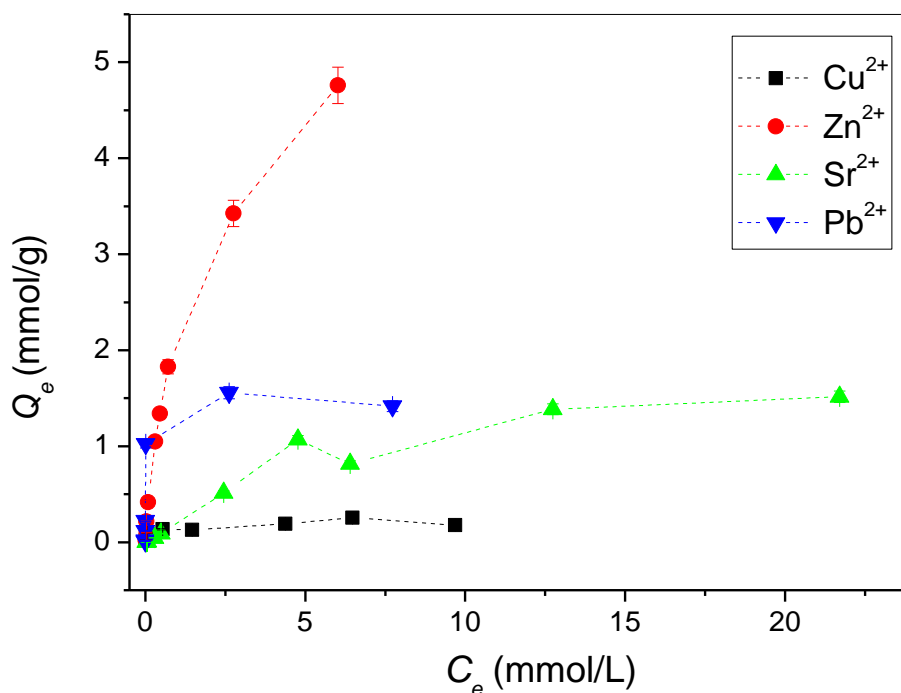


Slika 26. Efekat početne pH vrednosti na količinu jona Ca^{2+} otpuštenih iz SW u slepim probama i rastvorima jona metala.

Korišćenjem otpadnih ljuštura školjki iz porodice *Arcidae* (arca shell) kao sorbenta, primećen je porast sorpcije katjona metala pri porastu početnih vrednosti pH u opsegu 1 – 4 [8], dok je porast količina Cu^{2+} jona sorbovanih ljušturama ostriga registrovan i pri porastu pH vrednosti rastvora u opsegu 4 – 6 [313]. Takođe, navedeno je da upotreba školjki vrste *Anadara inaequalvis* nije dovela do promene pH vrednosti rastvora za vreme sorpcije jona Cu^{2+} i Pb^{2+} [6]. Neslaganja između pH vrednosti optimalnih za uklanjanje katjona se mogu javiti zbog različitog sastava ljuštura školjki, različite veličine čestica i odnosa čvrsto/tečno korišćenih u eksperimentima, što rezultira različitim ravnotežnim pH vrednostima. Nažalost, poređenje rezultata nije moguće zbog nedostatka podataka o ravnotežnim pH vrednostima u navedenoj literaturi.

4.2.3. Sorpcione izoterme

Sorpcioni kapacitet SW prema različitim jonima metala ispitan je u širokim opsezima njihovih početnih koncentracija, u uslovima ravnoteže. Dobijeni rezultati su prikazani u obliku sorpcionih izoterma, kao zavisnost sorbovanih količina jona metala (Q_e) od njihovih ravnotežnih koncentracija u tečnoj fazi (C_e) (Slika 27).



Slika 27. Sorpcione izoterme jona Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+} na SW.

Oblik dobijenih izoterma ukazuje na različiti afinitet sorbenta SW prema ispitivanim jonima. Prema klasifikaciji koju su predložili Gilles i saradnici [129], izoterme koje opisuju sorpciju iz tečne faze se na osnovu početnog nagiba dele na različite tipove. Izoterme za jone Cu^{2+} i Zn^{2+} imaju oblik „L“ tipa, koji ukazuje na opadanje odnosa između koncentracija metala u rastvoru i količine sorbovane pri ravnoteži, sa porastom polazne koncentracije. Oblik ovih izoterma je indicacija za mehanizam površinske sorpcije, ali i kompleksnije mehanizme [314]. Sa porastom koncentracije sorbata, izoterma za jone Cu^{2+} ima jasno izražen plato koji odgovara limitiranom kapacitetu SW prema ovim jonima. Sa druge strane, izoterma za Zn^{2+} jone nastavlja da raste pod smanjenim nagibom ukazujući na postepeno zasićenje sorbenta.

Početni deo izoterme dobijene za jone Sr^{2+} odgovara tipu „C“ koga odlikuje pravolinijska zavisnost Q_e od C_e , kao rezultat konstantne raspodele sorbata između sorbenta i rastvora. U opsegu polaznih koncentracija 10^{-4} mol/L do 7×10^{-3} mol/L zavisnost između Q_e i C_e je linearna ($R^2=0,999$), a sa daljim povećanjem koncentracije dobija konkavan oblik.

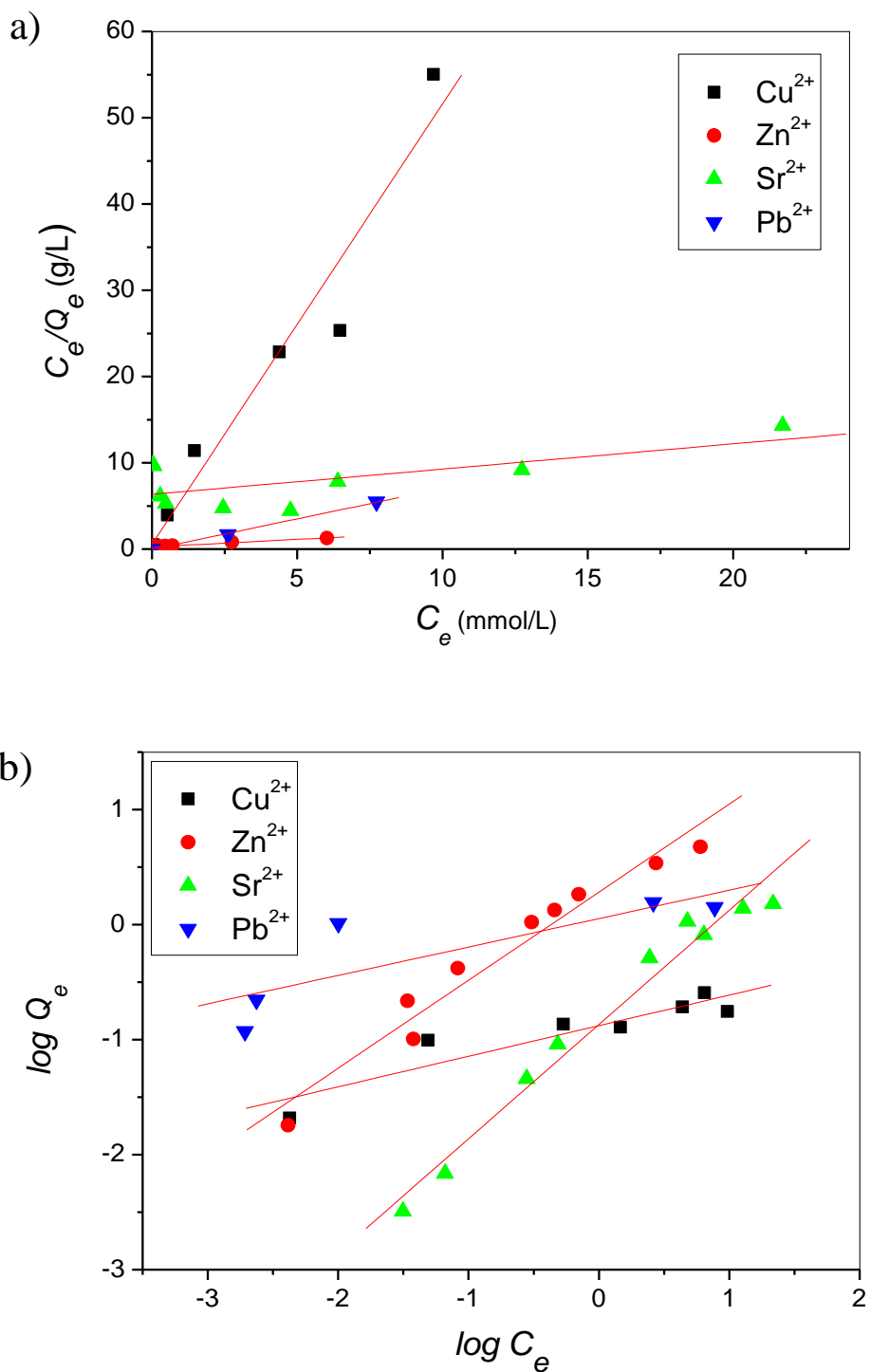
Sorpciona izoterma za jone Pb^{2+} odgovara tipu „H“ (*high affinity*), za koji je karakteristična početna pravolinijska zavisnost velikog nagiba, uz naglo postizanje saturacionog platoa pri daljem povećanju koncentracije sorbata u rastvoru. Izoterme ovog tipa se pripisuju postojanju jakih interakcija između sorbenta i sorbata [118]. Početni deo izoterme za Pb^{2+} praktično leži na y-osi, a ravnotežne koncentracije su jednake nuli u širokom opsegu početnih koncentracija (10^{-4} mol/L – 2×10^{-3} mol/L).

Na eksperimentalne podatke je primenjen Langmuir-ov [315] i Freundlich-ov [316] model izoterma, u sledećim linearnim oblicima:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (14)$$

$$\log Q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (15)$$

gde Q_e i Q_{max} (mmol/g) označavaju ravnotežno sorbovane količine i maksimalni sorpcioni kapacitet, C_e (mmol/L) je ravnotežna koncentracija katjona u tečnoj fazi, K_L (L/g) je Langmuir-ova konstanta, povezana sa energijom adsorpcije, dok su K (mmol^{1-1/n}L^{1/n}g⁻¹) i n empirijske Freundlich-ove konstante povezane sa kapacitetom i afinitetom sorbenta. Rezultati dobijeni nakon primene ovih modela izoterma su predstavljeni na Slici 28 i u Tabeli 12.



Slika 28. Primena Langmuir-ovog (a) i Freundlich-ovog modela (b) na eksperimentalne rezultate sorpcije u ravnotežnim uslovima.

Tabela 12. Parametri sorpcije jona metala pomoću SW izračunati korišćenjem Langmuir-ovog i Freundlich-ovog modela izoterme

Katjon	Langmuir-ov model				Freundlich-ov model		
	$Q_{max,exp}$ (mmol/g)	Q_{max} (mmol/g)	K_L (L/mmol)	R^2	K (mmol ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	$1/n$	R^2
Zn ²⁺	4,77	5,71	0,708	0,964	1,915	0,765	0,954
Pb ²⁺	1,55	1,43	71,42	0,998	1,127	0,247	0,695
Sr ²⁺	1,53	3,42	0,046	0,432	0,155	1,010	0,972
Cu ²⁺	0,21	0,19	9,259	0,965	0,132	0,265	0,851

Poređenjem koeficijenata determinacije (R^2), Langmuir-ov model bolje opisuje sorpciju jona Zn²⁺, Cu²⁺ i Pb²⁺ u odnosu na Freundlich-ov. Izračunata vrednost Q_{max} za Zn²⁺ jone, koja je veća u poređenju sa vrednošću dobijenom eksperimentalno ($Q_{max,exp}$), ukazuje na to da stvarni maksimalni kapacitet nije dostignut u ispitivanom koncentracionom opsegu. Izoterma sorpcije jona Sr²⁺ ne odgovara Langmuir-ovom modelu ($R^2 = 0,432$), pa je kao rezultat neslaganja izračunati maksimalni kapacitet za jone Sr²⁺ precenjen. Sa druge strane, eksperimentalni podaci sorpcije Sr²⁺ su pokazali dobro slaganje sa Freundlich-ovom jednačinom ($R^2 = 0,972$).

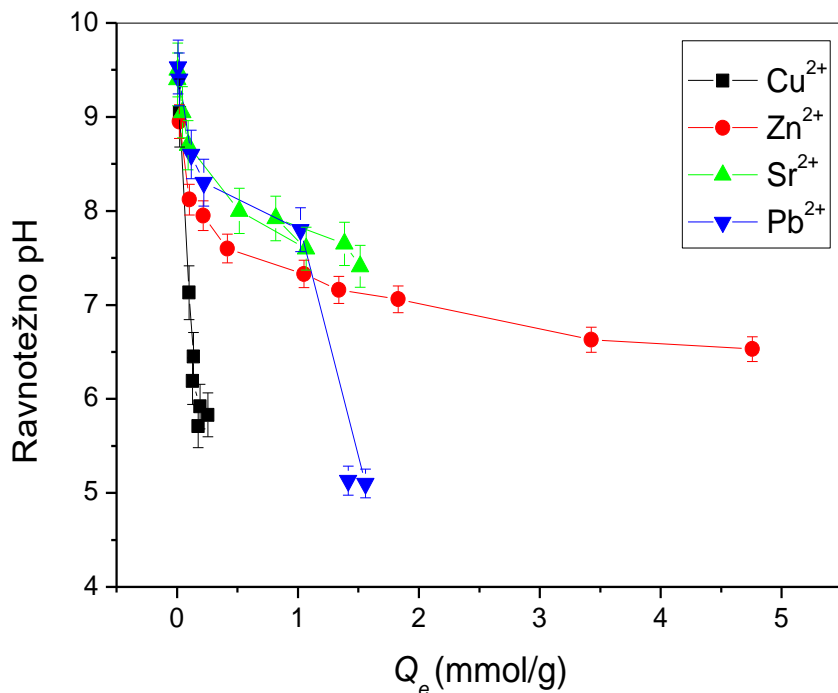
Maksimalni sorpcioni kapacitet SW za ispitivane jone metala opada sledećim redosledom Zn²⁺ > Pb²⁺ ≈ Sr²⁺ > Cu²⁺, u skladu sa promenama u Freundlich-ovoj konstanti K . Međutim, redosled selektivnosti je drugačiji pri nižem zasićenju sorbenta SW (tj. pri nižim početnim koncentracijama metala), što se može videti poređenjem početnih nagiba izoterme i Langmuir-ovih konstanti K_L koje su povezane sa intenzitetom sorpcionih procesa. Izračunate vrednosti K_L opadaju redosledom Pb²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Sr²⁺, koji prati promene u prvoj konstanti hidrolize (pK_a) ispitivanih jona metala: Pb²⁺ (7,7) > Cu²⁺ (7,9) > Zn²⁺ (9,0) > Sr²⁺ (13,3) [317], i ukazuju na to da katjoni metala koji su podložniji hidrolizi pokazuju veći afinitet za površinu SW, dok maksimalni sorpcioni kapaciteti zavise i od drugih faktora u sistemu.

Radi poređenja, dostupni podaci o kapacitetima različitih otpadnih ljuštura školjki su preračunati u mmol sorbovanog katjona po gramu materijala. Sa izuzetkom vrste *A. inaequivalvis* (5,19 mmol/g sorbovanog Cu²⁺) [6], netretirane ljuštore su pokazale relativno nizak kapacitet za sorpciju Cu²⁺ jona, u skladu sa rezultatima ovog istraživanja. Maksimalno uklanjanje Cu²⁺ jona od 0,14 i 0,04 mmol/g je zabeleženo primenom prizmatičnog i sedefastog sloja ljuštore ostrige [313] i 0,61 mmol/g primenom ljuštura školjki nedefinisane vrste [188]. Kapacitet ljuštura prstaca i ostriga za uklanjanje jona Pb²⁺ (3,17 mmol/g i 7,68 mmol/g) i Zn²⁺ (8,46 mmol/g i 8,62 mmol/g) [191] bio je veći nego kapacitet ispitivanog SW. S obzirom da je veličina čestica ljuštura korišćenih u navedenom radu bila značajno manja (0,038 – 0,075 mm) nego u ovom istraživanju (0,4 – 1 mm), njihova veća specifična površina i hemijska reaktivnost su mogli doprineti povećanom kapacitetu.

U svim dosadašnjim istraživanjima, joni Zn²⁺ su uz pomoć ljuštura školjki bili efikasnije uklonjeni u odnosu na ostale ispitivane dvovalentne metale. Treba pomenuti i to da kapacitet SW prema jonima Zn²⁺ u velikoj meri premašuje kapacitete različitih biosorbenata koji su bili predmet dosadašnjih istraživanja [318], dok je maksimalni kapacitet SW za Sr²⁺ skoro 6 puta veći u odnosu na kapacitet kalcijum-hidroksiapatita koji se smatra efikasnim materijalom za uklanjanje radioaktivnog ⁹⁰Sr [319].

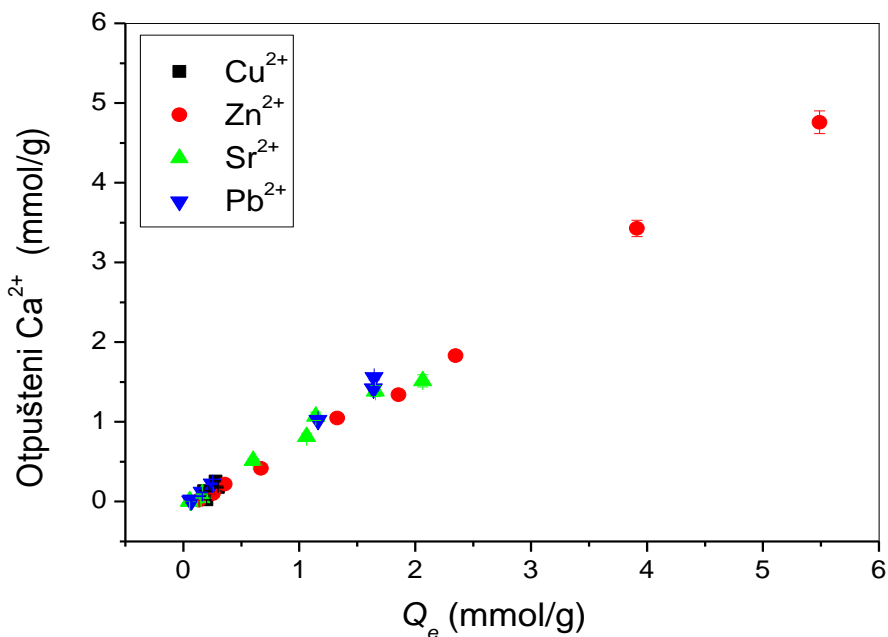
Nakon reakcije sa SW, pH vrednosti rastvora su opadale sa porastom koncentracije metala (Slika 29). Ravnotežne pH vrednosti karakteristične za niže početne koncentracije sorbata bile su u opsegu 9 – 9,5. Bazna sredina pogoduje hidrolizi i taloženju jona Pb²⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ [239]. Dok se sorpcija jona Sr²⁺ odvijala u baznoj sredini bez obzira na početnu koncentraciju, pH vrednost je opala do neutralne i blago kisele kod viših koncentracija teških metala. Sorpcija jona Cu²⁺ je bila praćena najvećim opadanjem pH u odnosu na količinu sorbovanog katjona. U jednom ranijem

istraživanju je primećeno da opadanje pH vrednosti sa povećanjem koncentracije Cu^{2+} zavisi od strukture ljuštore ostriga, ali ti podaci nisu prikazani u radu [313].



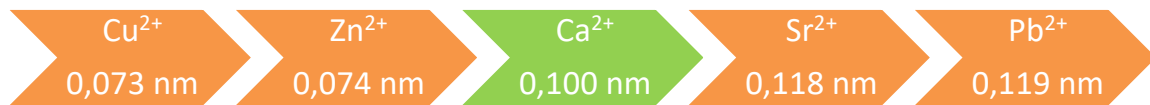
Slika 29. Zavisnost između količine sorbovanih katjona (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+}) i ravnotežnih pH vrednosti.

Sorpcija katjona metala na SW izazvala je otpuštanje jona Ca^{2+} u vodeni rastvor (Slika 30). Linearna zavisnost između sorbovanih i otpuštenih jona može biti rezultat kako jonske izmene u aragonitnoj strukturi, tako i mehanizama rastvaranja aragonita i taloženja novih čvrstih faza.



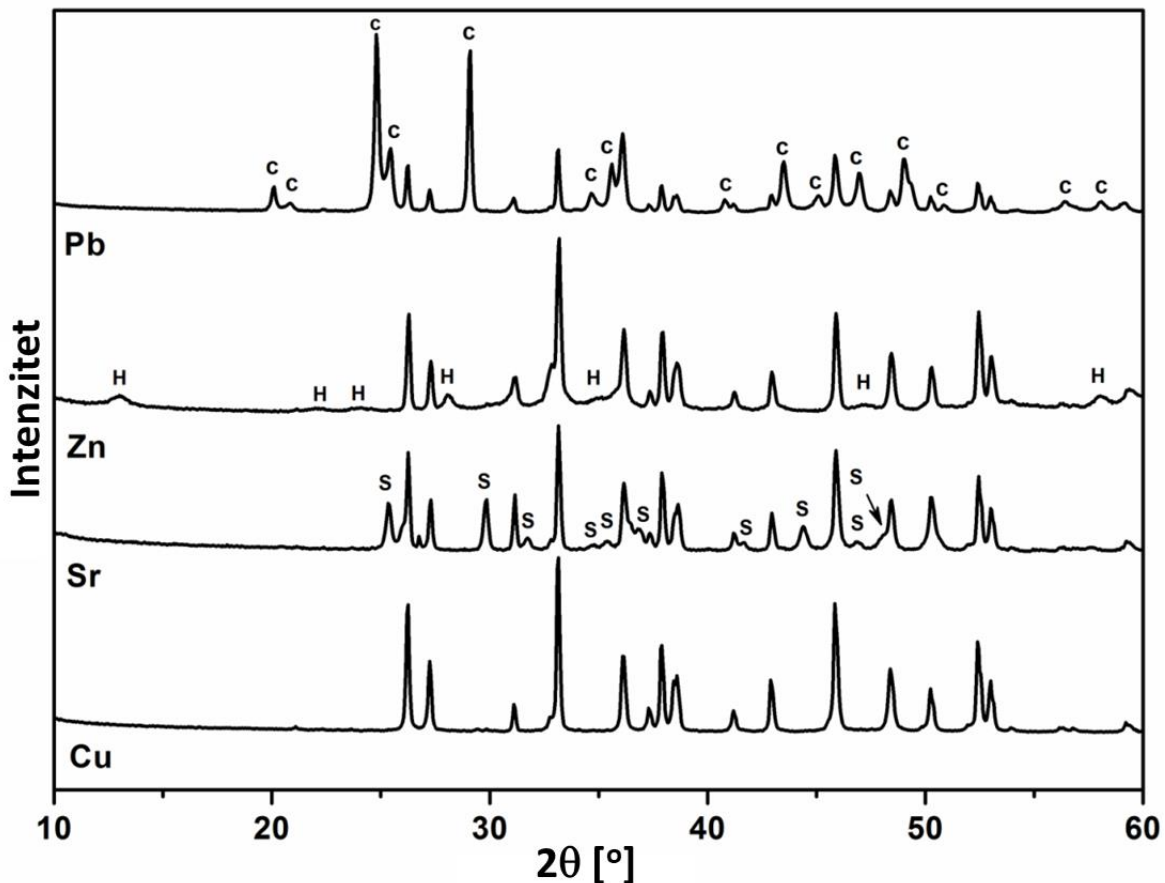
Slika 30. Zavisnost između količine sorbovanih katjona i količine oslobođenih Ca^{2+} jona, pri različitim početnim koncentracijama jona metala.

Katjoni se mogu ugraditi u kristalnu rešetku aragonita supstitucijom Ca^{2+} jona, naročito pri niskim koncentracijama gde je količina metala u rastvoru ispod one koja predstavlja prag za taloženje karbonata metala. Važan faktor koji kontroliše ovaj proces je veličina katjona, pri čemu se joni manjeg prečnika od Ca^{2+} lakše inkorporiraju od većih, koji dovode do poremećaja u kristalnoj rešetki aragonita [320]. Od ispitivanih katjona metala, joni Cu^{2+} i Zn^{2+} imaju manji radijus od jona Ca^{2+} (Slika 31).



Slika 31. Veličina katjona metala.

Da bi se ispitale promene u strukturi čvrste matrice pri visokim koncentracijama sorbovanih jona metala, maksimalno zasićeni uzorci SW su analizirani rendgenskom difrakcionom analizom (XRD), a rezultati su prikazani na Slici 32.



Slika 32. Difraktogrami uzorka SW nakon zasićenja jonima Cu^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} . Neobeleženi maksimumi predstavljaju aragonitnu fazu, a novoformirane čvrste faze su označene kao S – stroncijanit (SrCO_3), H – hidrocinkit ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) i C – ceruzit (PbCO_3).

Mineraloški sastav SW je ostao nepromenjen nakon izlaganja rastvoru Cu^{2+} (10^{-2} mol/L), potvrđujući da se brza sorpcija Cu^{2+} odvija na spoljašnjoj površini aragonita, kompleksiranjem sa protonovanim površinskim aktivnim centrima i supstitucijom jona Ca^{2+} . U prethodnim istraživanjima, sorpcija Cu^{2+} jona na aragonitnim ljušturama školjke *A. inaequalvis* je na osnovu rezultata XRD analize objašnjena formiranjem Ca–Cu jedinjenja [6], dok se kalcitna struktura u

ljušturama ostriga nije promenila nakon sorpcije Cu^{2+} [191]. Slično tome, prilikom eksperimentalnog i teorijskog razmatranja reakcije katjona metala sa površinom kalcita, podaci vezani za sorpciju Cu^{2+} jona su protumačeni kao građenje površinskog čvrstog rastvora, sastava $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ [321]. Na osnovu svih navedenih rezultata, može se zaključiti da formiranje karbonata Cu u ovim sistemima nije termodinamički favorizovano, iako CuCO_3 ima manji proizvod rastvorljivosti ($K_{sp} = 1,4 \times 10^{-10}$) [322] u poređenju sa početnom, aragonitnom fazom ($K_{sp} = 6,0 \times 10^{-9}$) [322]. U prilog ovome ide i činjenica da jedinjenje CuCO_3 ne postoji u prirodi, što se pripisuje značajno većoj stabilnosti $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($K_{sp} = 2,2 \times 10^{-20}$) [321].

Sorpcija ostalih ispitivanih katjona metala je bila praćena kristalizacijom novih čvrstih faza (Slika 32). Nakon reakcije SW sa rastvorom Sr^{2+} jona koncentracije 3×10^{-2} mol/L, smanjenje intenziteta difrakcionih pikova karakterističnih za aragonitnu fazu praćeno je pojavom maksimuma koji odgovaraju kristalnoj strukturi stroncijanita (SrCO_3). Slično tome, uravnotežavanje SW sa koncentrovanim rastvorom jona Pb^{2+} ($1,5 \times 10^{-2}$ mol/L) dovelo je do formiranja ceruzita (PbCO_3), dok je reakcija sa 3×10^{-2} mol/L jona Zn^{2+} bila praćena taloženjem hidrocinikita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$).

XRD analiza sintetičkog kalcita nakon sorpcije Sr^{2+} i Pb^{2+} jona pokazala je da se ovi katjoni pri koncentracijama od 10^{-5} i 10^{-3} mol/L inkorporiraju u postojeću kristalnu rešetku, dok porast njihove koncentracije na 10^{-1} mol/L dovodi do formiranja taloga stroncijanita i ceruzita [323]. Šta više, intenzitet pikova kalcita je drastično opao pri sorpciji jona Pb^{2+} , sugerišući gotovo potpuno rastvaranje kalcita i taloženje karbonata Pb. Kristalizacija hidrocinikita i ceruzita je detektovana kako kod aragonitnih, tako i kod kalcitnih polimorfa u otpadnim ljušturama školjki koje su bile u reakciji sa jonima Zn^{2+} i Pb^{2+} [191]. U slučaju jona Zn^{2+} , pronađeno je da se kontinuitet od sorpcije do taloženja cink karbonata prekida formiranjem $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, koji je stabilniji od ZnCO_3 [321].

Poređenje proizvoda rastvorljivosti (K_{sp}) novih čvrstih faza koje su detektovane u okviru ovog istraživanja pokazuje da rastvorljivost taloga raste u nizu: PbCO_3 ($7,4 \times 10^{-14}$) [322] < SrCO_3 ($5,6 \times 10^{-10}$) [322] < $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ($1,99 \times 10^{-9}$) [324], što je u skladu sa porastom maksimalnog sorpcionog kapaciteta SW prema datim kjonima. Prekrivanje površine SW ovim sekundarnim talozima smanjuje rastvorljivost SW i inhibira dalje uklanjanje katjona. Međutim, rezultati dobijeni za Cu^{2+} jone ukazuju da rastvorljivost karbonata metala nije jedini parametar koji određuje sorpcioni kapacitet.

4.2.4. Modelovanje sorpcije jona metala iz jednokomponentnih rastvora primenom neuronskih mreža sa opštom regresijom (GRNN)

Eksperimentalno dobijeni podaci su pokazali da je mehanizam uklanjanja dvovalentnih katjona metala iz jednokomponentnih rastvora primenom SW kompleksan i da zavisi kako od vrste katjona, tako i od uslova eksperimenta. Selektivnost površine SW prema ispitivanim katjonima se razlikovala u zavisnosti od početnih koncentracija jona metala i vremena kontakta, a parametri sorpcije kao što su k_2 i Q_{max} , nisu mogli da se dovedu u direktnu vezu sa specifičnim svojstvima katjona.

Eksperimentalni podaci dobijeni ispitivanjem sorpcije jona Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+} iz sintetičkih rastvora primenom SW (80 setova eksperimentalnih podataka) upotrebljeni su za obučavanje, validaciju i testiranje GRNN modela. Prilikom raspodele ulaznih podataka, najveći procenat se svrstava u grupu za obučavanje mreže [240], [249]. Uobičajeno je da se oko 70 % podataka koristi za obučavanje, a preostalih 30 % za proveru obučenosti mreže (validaciju i testiranje), da ne bi došlo do fenomena „pretreniranosti“ koji se ogleda u smanjenom kapacitetu mreže da uopštava podatke i sa zadovoljavajućom tačnošću predviđa izlazne vrednosti na osnovu novih ulaznih podataka [325].

U ovom istraživanju ulazni podaci su nasumično podeljeni u tri grupe (obučavanje, validacija i testiranje) u odnosu 7:2:1, redom. Za razvoj GRNN modela selektovani su sledeći ulazni parametri: (i) parametri specifični za sorpcioni proces – početna koncentracija metala (C_0), početna pH vrednost i vreme kontakta (t) i (ii) parametri specifični za metale – kovalentni radijus, jonski

radijus, elektronegativnost metala i proizvod rastvorljivosti karbonata. Parametri i njihove vrednosti su prikazani u Tabeli 13.

Tabela 13. Parametri specifični za sorpcioni proces i katjone metala, koji su primenjeni kao ulazni podaci u razvijanju GRNN modela

Parametri specifični za sorpcioni proces	Vrednosti			
Početna koncentracija jona metala (C_0 , mol/L)	$5 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-2}$			
Početna pH vrednost	2 – 6			
Vreme kontakta (t , h)	0,5 – 24			
Parametri specifični za metale	Cu	Pb	Sr	Zn
Kovalentni radijus (nm)	0,122	0,145	0,190	0,120
Jonski radijus (nm)	0,073	0,119	0,118	0,074
Elektronegativnost	1,90	1,80	0,95	1,65
Proizvod rastvorljivosti karbonata (K_{sp})	CuCO_3 $1,4 \times 10^{-10}$	PbCO_3 $7,4 \times 10^{-14}$	SrCO_3 $5,60 \times 10^{-10}$	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ $1,995 \times 10^{-9}$

Vrednosti ulaznih parametara (X_i) su skalirane na vrednosti od 0 do 1 pre razvijanja modela [249], [326], [327], po formuli:

$$X_n = \frac{(X_i - X_{min})}{(X_{max} - X_{min})} \quad (16)$$

gde X_n označava skaliranu vrednost, X_{min} minimalnu, a X_{max} maksimalnu vrednost eksperimentalnih podataka koji se skaliraju. Skaliranje ulaznih podataka pre razvijanja modela je poželjno jer dovodi do boljeg predviđanja efikasnosti sorpcije [241], što je i potvrđeno u više različitih istraživanja [240], [328], [329]. Međutim, u zavisnosti od vrste algoritama na kojima se zasnivaju neuronske mreže, postoje i istraživanja u kojima se bolji rezultati postignuti bez skaliranja podataka [330], [331].

Kao izlazni podaci (vrednosti za čije predviđanje je model razvijen), selektovani su efikasnost uklanjanja metala (%) i krajnje pH vrednosti rastvora. Za ove izlazne parametre razvijane su neuronske mreže i u drugim istraživanjima [247]–[249], [332], [333].

Učinak je određen preko srednje apsolutne greške (engl. *mean absolute error* – *MAE*), korena srednje kvadratne greške (engl. *root mean square error* – *RMSE*) i koeficijenta determinacije (R^2).

Srednja apsolutna greška (*MAE*) se može odrediti preko formule [334]:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{i0} - y_i| \quad (17)$$

gde y_{i0} označava predviđenu izlaznu vrednost, y_i eksperimentalno izmerenu izlaznu vrednost, a n ukupan broj eksperimentalnih podataka.

Za proveru tačnosti obučavanja i validacije ove višeslojne neuronske mreže, upotrebljen je i koren srednje kvadratne greške (*RMSE*), dobijen preko jednačine [334], [335]:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{i0} - y_i)^2} \quad (18)$$

gde y_{i0} predstavlja predviđenu izlaznu vrednost, y_i eksperimentalno izmerenu izlaznu vrednost, a n ukupan broj eksperimentalnih podataka.

Koeficijent determinacije (R^2) se određuje uz pomoć formule [255]:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{i0})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (19)$$

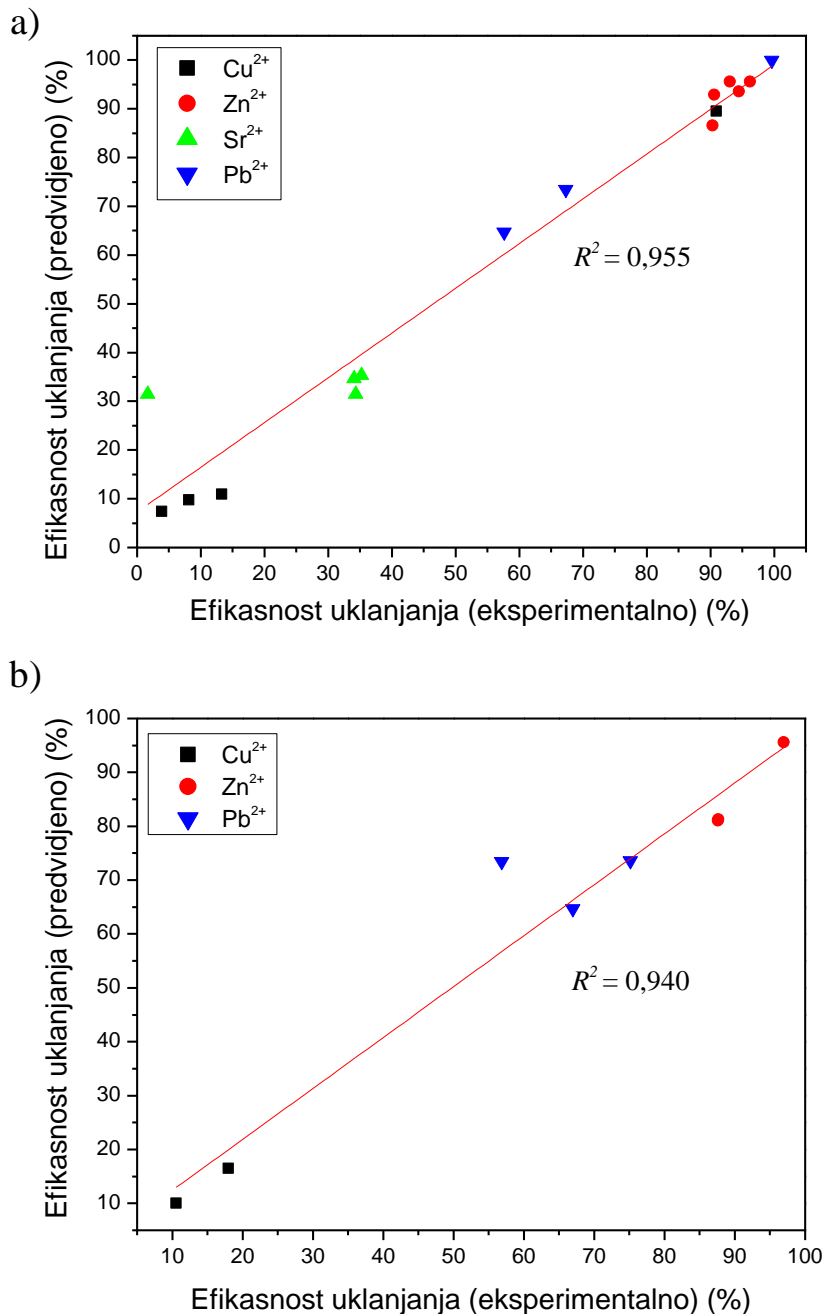
u kojoj \bar{y} predstavlja srednju vrednost y u n broju eksperimentalnih podataka, y_{i0} predviđenu izlaznu vrednost i y_i eksperimentalno izmerenu izlaznu vrednost.

Dobar pokazatelj uspešnosti obučavanja mreže su niske vrednosti MAE i $RMSE$, kao i vrednosti koeficijenta determinacije što bližih jedinici [240], [330]. Takođe, što su ove vrednosti iz grupe podataka validacije i testiranja brožčano sličnije, mreža je bolje obučena za predviđanje efikasnosti sorpcije i krajnje pH vrednosti [325]. U Tabeli 14 su prikazane vrednosti parametara koji određuju tačnost GRNN modela.

Tabela 14. Vrednosti parametara koji određuju tačnost GRNN modela

Predviđanje efikasnosti uklanjanja metala	<i>MAE</i>	<i>RMSE</i>	<i>R</i>²
Validacija	4,11 %	8,03 %	0,958
Testiranje	4,61 %	6,83 %	0,949
Predviđanje krajnje pH vrednosti	<i>MAE</i>	<i>RMSE</i>	<i>R</i>²
Validacija	0,19 %	0,28 %	0,954
Testiranje	0,28 %	0,45 %	0,876

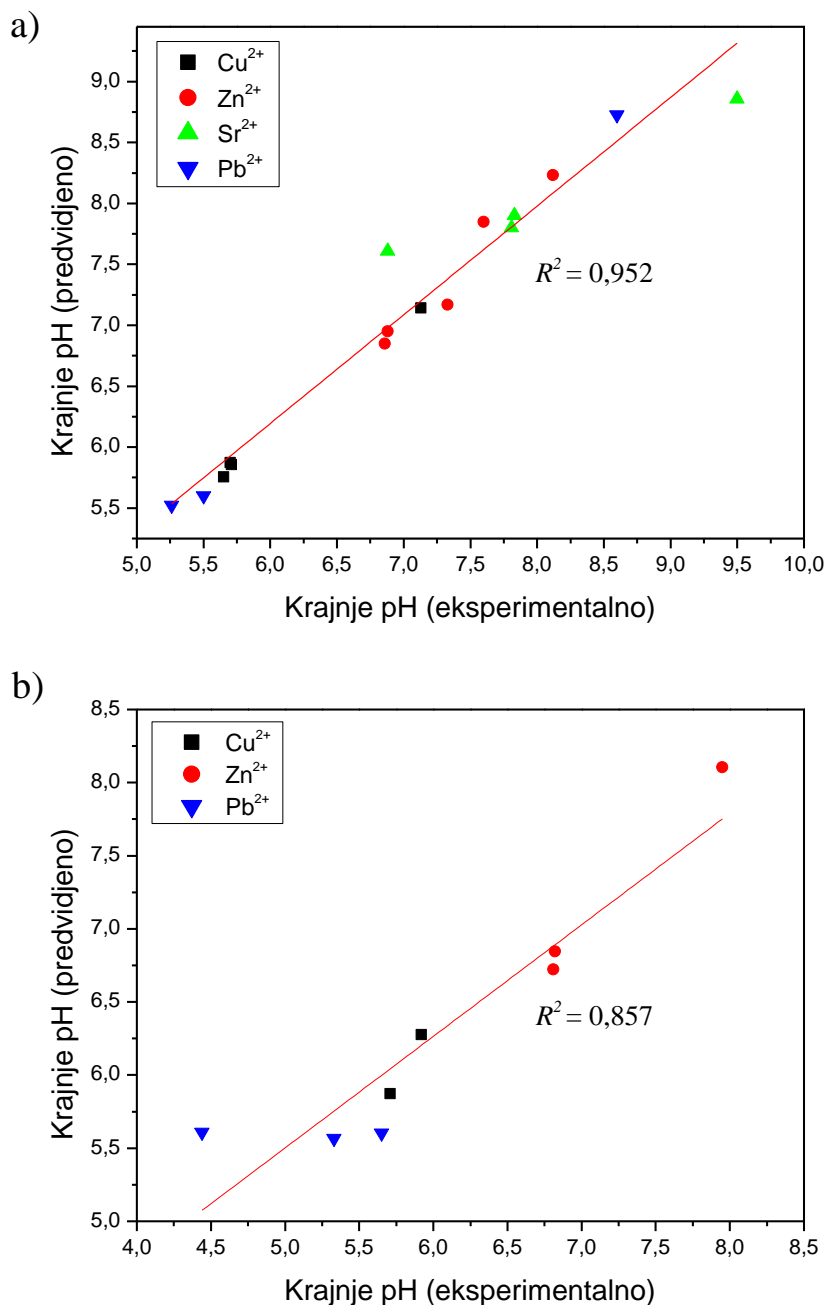
Nakon obučavanja GRNN modela za predviđanje efikasnosti sorpcije i krajnje pH vrednosti rastvora, preostalih 30 % podataka je upotrebljeno za proveru tačnosti modela (Tabela 14). Poređenje predviđenih i eksperimentalno dobijenih vrednosti za efikasnost uklanjanja metala, kao rezultat validacije i testiranja modela, grafički je predstavljeno na Slikama 33 i 34. S obzirom da su ulazni podaci nasumično odabrani, nisu zastupljeni u jednakom broju za sve ispitivane metale.



Slika 33. Poređenje predviđenih i eksperimentalnih vrednosti efikasnosti uklanjanja metala za podatke iz grupe validacija (a) i testiranje modela (b).

Kod modela za predviđanje efikasnosti sorpcije, vrednost koeficijenta determinacije je visoka nakon validacije ($R^2 = 0,955$; Slika 33 (a)) i nakon testiranja ($R^2 = 0,940$; Slika 33 (b)). Ovi podaci, zajedno sa vrednostima *MAE* i *RMSE*, dati u Tabeli 14, pokazuju da je mreža dobro obučena da predvidi efikasnost sorpcije na osnovu novih podataka.

Koeficijent determinacije u modelu za predviđanje krajnje pH vrednosti je nakon validacije ($R^2 = 0,952$; Slika 34 (a)) nešto viši nego nakon testiranja ($R^2 = 0,857$; Slika 34 (b)), ali zajedno sa vrednostima *MAE* i *RMSE* (Tabela 14) pokazuje da je mreža dobro obučena i za predviđanje krajnjih pH vrednosti na osnovu podataka koji nisu upotrebljeni za obučavanje mreže.



Slika 34. Poređenje predviđenih i eksperimentalno dobijenih krajnjih vrednosti pH iz grupe validacija (a) i testiranje modela (b).

Parametri specifični za sorpcioni proces i parametri specifični za metale, kao nezavisne promenljive, utiču na efikasnost uklanjanja metala i krajnju pH vrednost, a njihov značaj se može odrediti preko pojedinačnih faktora ujednačavanja (engl. *individual smoothing factor* – *ISF*), koji se dobijaju pri obučavanju GRNN genetičkim algoritmom.

ISF vrednosti su određene za svaku pojedinačnu ulaznu promenljivu i date u opsegu 0 – 3. Što je veća vrednost ovog faktora, to ulazna promenljiva ima veći uticaj na izlaznu promenljivu definisanu modelom [256]. Vrednosti pojedinačnih faktora ujednačavanja su predstavljene u Što je veća vrednost ovog faktora, to ulazna promenljiva ima veći uticaj na izlaznu promenljivu definisanu modelom [256]. Vrednosti pojedinačnih faktora ujednačavanja su predstavljene u Tabeli 15.

Tabela 15. Poređenje značajnosti ulaznih parametara GRNN modela na efikasnost sorpcije jona metala primenom SW i krajnje pH vrednosti, na osnovu vrednosti pojedinačnih faktora ujednačavanja (*ISF*)

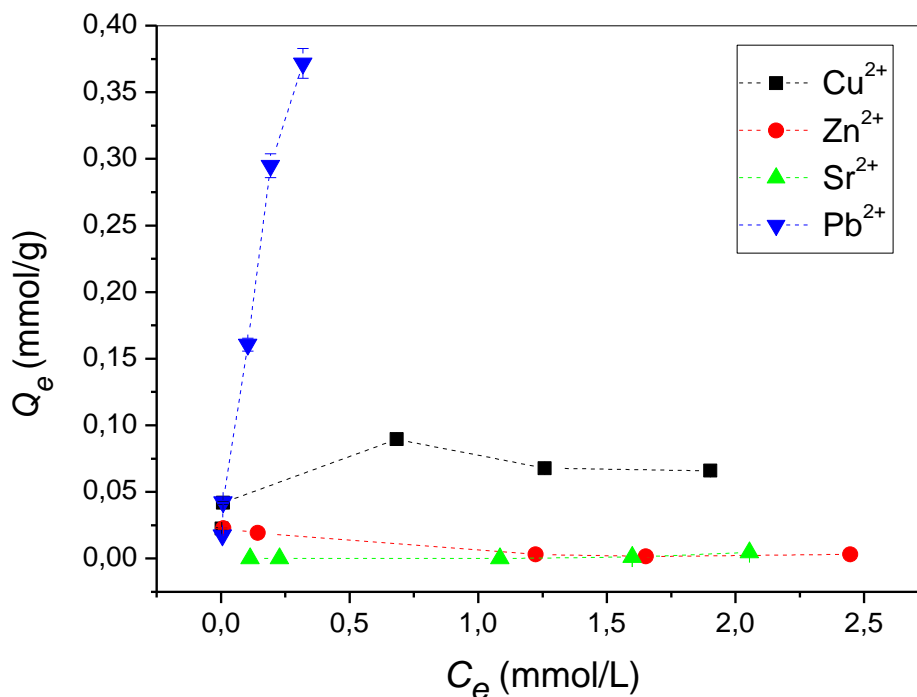
Ulazni parametri		<i>ISF</i> vrednost	
		Efikasnost sorpcije	Krajnja pH vrednost
Parametri specifični za sorpcioni proces	Početna koncentracija	3,00	2,69
	Početna pH vrednost	0,36	2,99
	Vreme kontakta	1,47	0,80
	Kovalentni radijus	2,89	2,45
Parametri specifični za metale	Jonski radijus	1,99	1,94
	Elektronegativnost	2,03	2,42
	K_{sp} karbonata	1,04	0,49

Na osnovu vrednosti *ISF* (Tabela 15), može se zaključiti da sve odabrane ulazne promenljive u određenoj meri utiču na posmatrane odgovore sistema, kao i da se njihov uticaj na efikasnost sorpcije i krajnje pH vrednosti razlikuje. U okviru ispitivanih opsega, najznačajniji faktori za efikasnost procesa sorpcije su početna koncentracija (*ISF* = 3,00) i kovalentni radijus katjona (*ISF* = 2,89), dok je početna pH vrednost, usled puferskog kapaciteta SW, najmanje značajan faktor (*ISF* = 0,36). Sa druge strane, na krajnju pH vrednost najviše utiču početna pH vrednost (*ISF* = 2,99) i početna koncentracija jona metala (*ISF* = 2,69), a najmanje konstanta proizvoda rastvorljivosti karbonata (*ISF* = 0,49) i vreme kontakta (*ISF* = 0,80).

4.3. Kompetitivna sorpcija jona metala primenom SW

Sorpcija jona metala na SW u uslovima kompeticije ispitana je primenom ekvimolarnih, četvorokomponentnih smeša odabranih jona metala, različitih polaznih koncentracija. Izoterme sorpcije pojedinačnih metala su prikazane na Slici 35. Primetne su razlike u odnosu na oblik izoterme jona metala dobijenih u jednokomponentnim rastvorima (Slika 27).

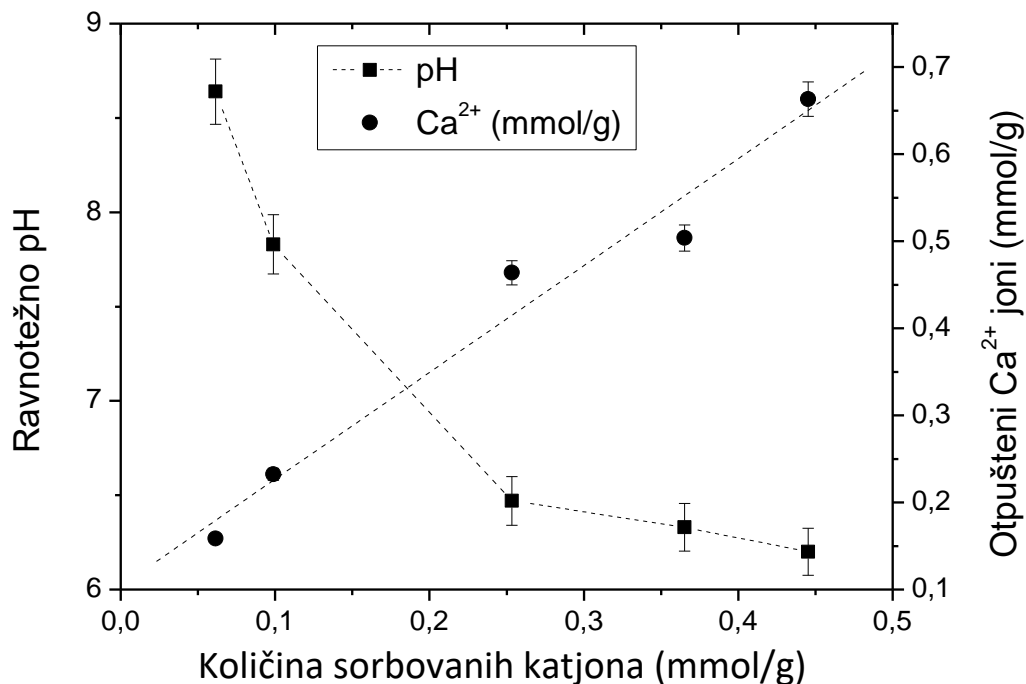
Iako je sorpcija jona Sr^{2+} bila značajna u jednokomponentnim rastvorima, u prisustvu drugih jona je potpuno onemogućena. Sorpcija jona Zn^{2+} je efikasna pri najmanjoj koncentraciji smeše, a zatim opada i pri koncentracijama smeše $\geq 5 \times 10^{-3}$ mol/L joni Zn^{2+} u potpunosti zaostaju u tečnoj fazi. Početni deo izoterme za jone Cu^{2+} je zadržao oblik "L" tipa sa maksimumom pri koncentraciji smeše od 5×10^{-3} mol/L i zakrivljenjem prema *x*-osi sa daljim povećanjem koncentracije. Ovakvi oblici izoterme često se sreću kod sorpcije manje konkurentnih vrsta iz smeše [336], [337]. Za razliku od izoterme tipa "H" koja je bila karakteristična za jednokomponentne rastvore jone Pb^{2+} , sorpciona izoterma iz smeše ima "L" oblik velikog nagiba, bez platoa. Kapacitet SW za jone Pb^{2+} je u ispitivanom opsegu koncentracija iznosio maksimalno 0,37 mmol/g.



Slika 35. Izoterme kompetitivne sorpcije jona Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} i Sr^{2+} iz ekvimolarnih četvorokomponentnih rastvora primenom SW.

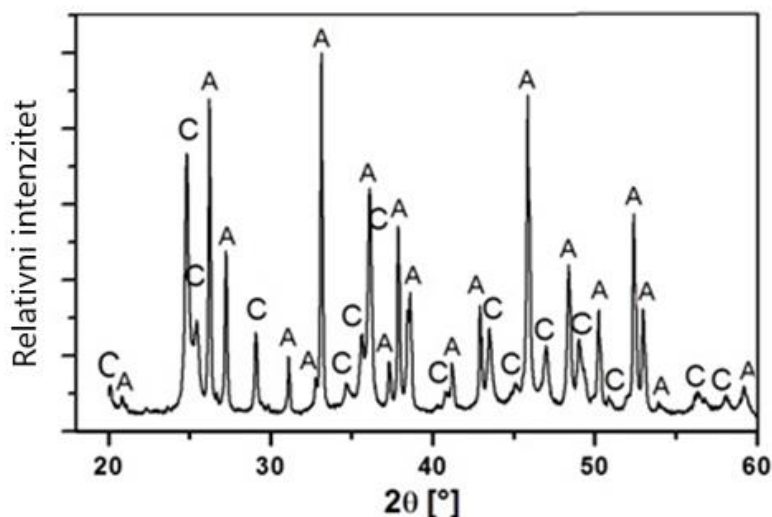
Dodavanje SW u višekomponentne rastvore, dovelo je do povećanja pH vrednosti u odnosu na početnu (pH 5,0) (Slika 36). Sa porastom ukupne količine sorbovanih katjona od 0,06 mmol/g do 0,45 mmol/g, pH vrednosti u sistemu eksponencijalno opadaju sa 8,6 na 6,2. Takođe, porast ukupne količine sorbovanih katjona praćen je linearnim porastom količine Ca^{2+} jona oslobođenih sa površine SW u tečnu fazu (Slika 36). Uočene promene pH vrednosti i Ca^{2+} koncentracija u rastvoru ukazuju na kompleksni mehanizam vezivanja katjona, koji uključuje građenje površinskih kompleksa sa protonovanim centrima na površini SW i jonsku izmenu i/ili rastvaranjem aragonita i taloženje karbonata metala.

Kompeticija je dovela do smanjenog uklanjanja svih jona metala u odnosu na jednokomponentne rastvore, ali i do promene selektivnosti SW prema ispitivanim metalima, koja sada opada u nizu $\text{Pb}^{2+} \gg \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$.



Slika 36. Zavisnosti između ukupne količine sorbovanih katjona, ravnotežnih pH vrednosti i oslobođenih Ca²⁺ jona.

XRD analizom čvrste faze nakon interakcije SW i višekomponentnog rastvora ukupne koncentracije 10⁻² mol/L, pored prisustva pikova aragonitne faze ljuštura, detektovani su i difrakcioni maksimumi karakteristični za ceruzit (PbCO₃) (Slika 37).



Slika 37. XRD spektar uzorka SW nakon interakcije sa 10⁻² mol/L ekvimolarnom smešom Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ i Sr²⁺ jona. Detektovane kristalne faze: aragonit (A – CaCO₃) i ceruzit (C – PbCO₃).

Preferentno vezivanje Pb²⁺ u uslovima kompeticije za ograničeni broj aktivnih centara na površini SW u saglasnosti je sa najvećom početnom brzinom sorpcije (*h*) za jone Pb²⁺ (Tabela 11). Proizvod rastvorljivosti PbCO₃ je manji u odnosu na polaznu aragonitnu fazu, kao i u odnosu na karbonatne faze koje mogu biti formirane u prisustvu jona Cu²⁺, Zn²⁺ i Sr²⁺ (Poglavlje 4.2.4., Tabela 13). Formiranje PbCO₃ taloga smanjuje površinsku reaktivnost sorbenta prema ostalim jonima iz smeše, što objašnjava selektivnost SW prema jonima Pb²⁺ u višekomponentnom sistemu.

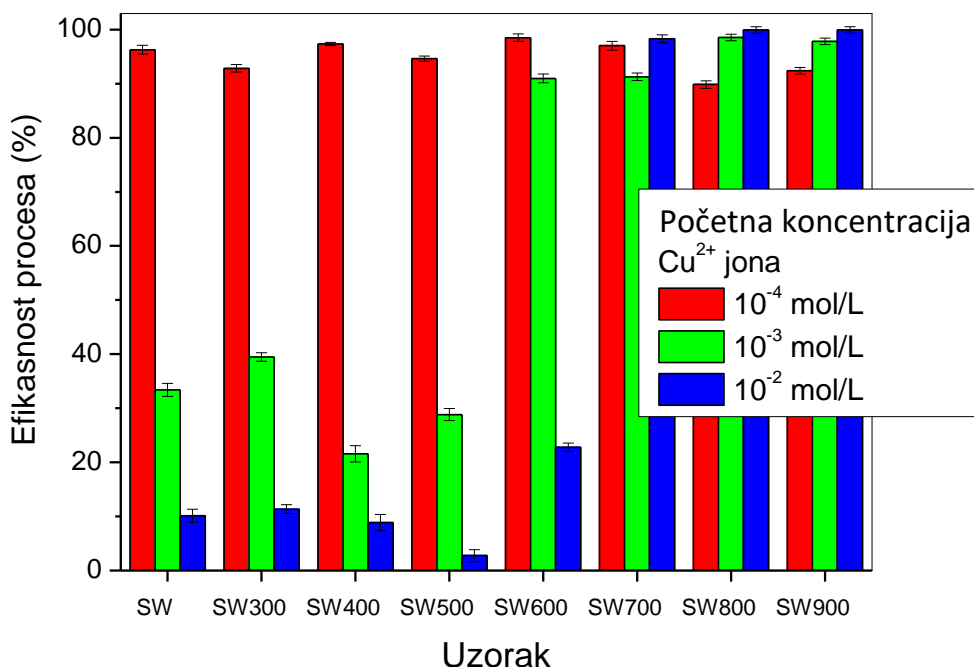
4.4. Uticaj termičkih tretmana SW na efikasnost i mehanizam separacije jona metala

Do sada publikovani rezultati o sorpcionim svojstvima otpadnih ljuštura školjki pokazali su da se efikasnost separacije anjonskih vrsta iz rastvora može poboljšati kiselinskim tretmanom ljuštura [238], dok je na primeru Hg jona potvrđeno da termički tretman na 550 °C ima pozitivan efekat na separaciju katjonskih vrsta [9]. U ovom radu, uticaj termičkih tretmana SW na efikasnost separacije jona Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} i Sr^{2+} iz vodene sredine istražen je u širokom opsegu temperatura (300 °C do 900 °C), u cilju određivanja uticaja temperature i svojstava dobijenih proizvoda na potencijal njihove primene u prečišćavanju otpadnih voda zagađenih teškim metalima.

4.4.1. Uticaj termičkih tretmana SW na efikasnost separacije jona odabranih metala

Uzorci SW izloženi termičkim tretmanima na temperaturama u opsegu od 300 °C do 900 °C, kao što je opisano u Poglavlju 3.1.2., bili su uravnotežavani sa rastvorima jona Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} i Pb^{2+} , početne koncentracije 10^{-2} mol/L pri konstantnom vremenu kontakta (24 h) i primenjenoj dozi (5g/L). Dodatna serija eksperimenata je urađena sa rastvorima jona Cu^{2+} koncentracija 10^{-4} mol/L i 10^{-3} mol/L. Nakon separacije čvrste i tečne faze, izmerene su rezidualne koncentracije jona ispitivanih metala i izračunata je efikasnost procesa u različitim uslovima.

Na Slici 38 su upoređeni rezultati dobijeni primenom netretiranih (SW) i različito tretiranih (SW300 – SW900) ljuštura u rastvorima početnih koncentracija jona Cu^{2+} od 10^{-4} mol/L, 10^{-3} mol/L i 10^{-2} mol/L.



Slika 38. Uticaj termičkih tretmana SW i početne koncentracije jona Cu^{2+} na efikasnost procesa separacije.

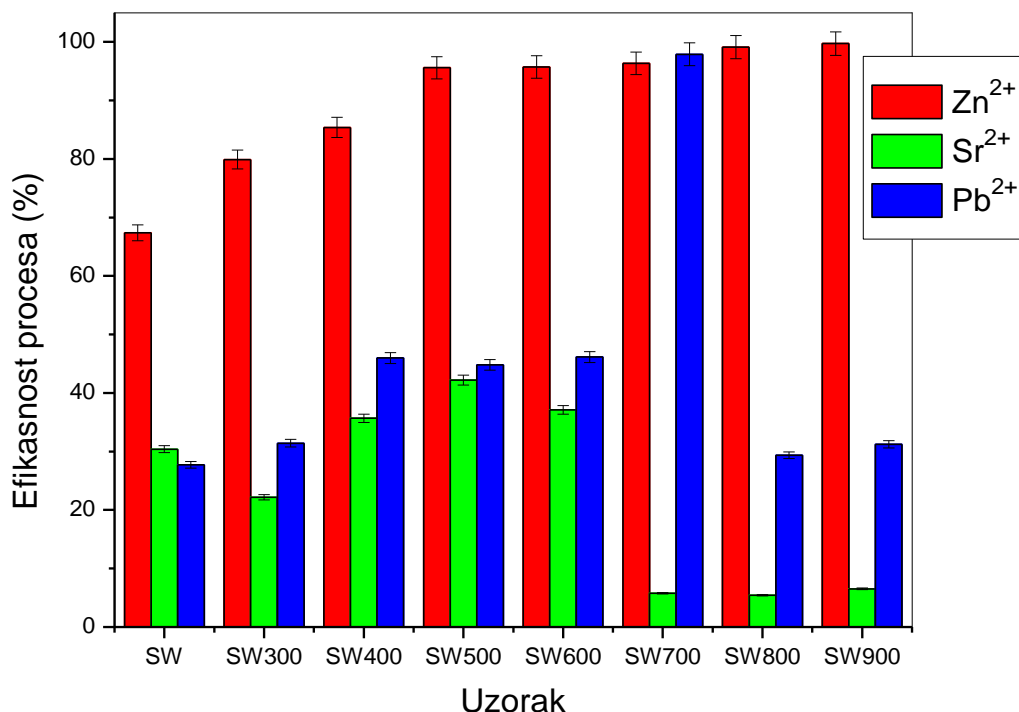
Upotrebom netretiranih (jedini tretman – mlevenje) ljuštura SW, efikasnost procesa je opadala sa povećanjem početne koncentracije jona metala i uklonjeno je 96,3 %, 33,4 %, odnosno 10,1 % jona metala.

Pri ekvivalentnim eksperimentalnim uslovima, primećuju se manje fluktuacije u količini jona Cu^{2+} koja je iz rastvora koncentracije 10^{-4} mol/L uklonjena upotrebom ljuštura školjki žarenih na ispitivanim temperaturama. Pri najnižoj ispitivanoj koncentraciji jona metala, efikasnost procesa je

bila generalno visoka (90,0 % – 98,5 %). U odnosu na netretirani materijal, primena SW400 i SW500 je dovela do pada efikasnosti kod rastvora viših koncentracija, dok je tretmanom SW na 600 °C, povećan procenat uklonjenih jona Cu^{2+} (iz rastvora koncentracije 10^{-2} mol/L je dostigao vrednost od 22,8 %, a u rastvoru koncentracije 10^{-3} mol/L čak 90,9 %).

Reakcija uzoraka SW700, SW800 i SW900 sa sintetičkim rastvorima Cu^{2+} rezultirala je visokim procentom uklanjanja ovog katjona iz rastvora koji su sadržali 10^{-3} mol/L i 10^{-2} mol/L (91,2 – 99,9 %), a rezidualne koncentracije jona Cu^{2+} su bile u opsegu 0,44 – 1,00 mg/L pri svim ispitivanim početnim koncentracijama.

Uticaj različitih termičkih tretmana ljuštura školjki na efikasnost uklanjanja jona Zn^{2+} , Sr^{2+} i Pb^{2+} iz rastvora početne koncentracije 10^{-2} mol/L, prikazan je na Slici 39.



Slika 39. Uticaj termičkih tretmana SW i početne koncentracije jona Zn^{2+} , Sr^{2+} i Pb^{2+} na efikasnost procesa separacije.

Efikasnost uklanjanja jona Zn^{2+} primenom termički tretiranih SW na temperaturi 300 °C (79,9 %) je veća nego kod ljuštura koje nisu tretirane (67,4 %), i raste sa daljim povećanjem temperature tretmana. Reakcija uzoraka od SW500 do SW900 sa sintetičkim rastvorima Zn^{2+} je za rezultat imala visok procenat uklanjanja ovog katjona iz rastvora od 95,6 % kod SW500 do čak 99,7 % kod uzorka SW900.

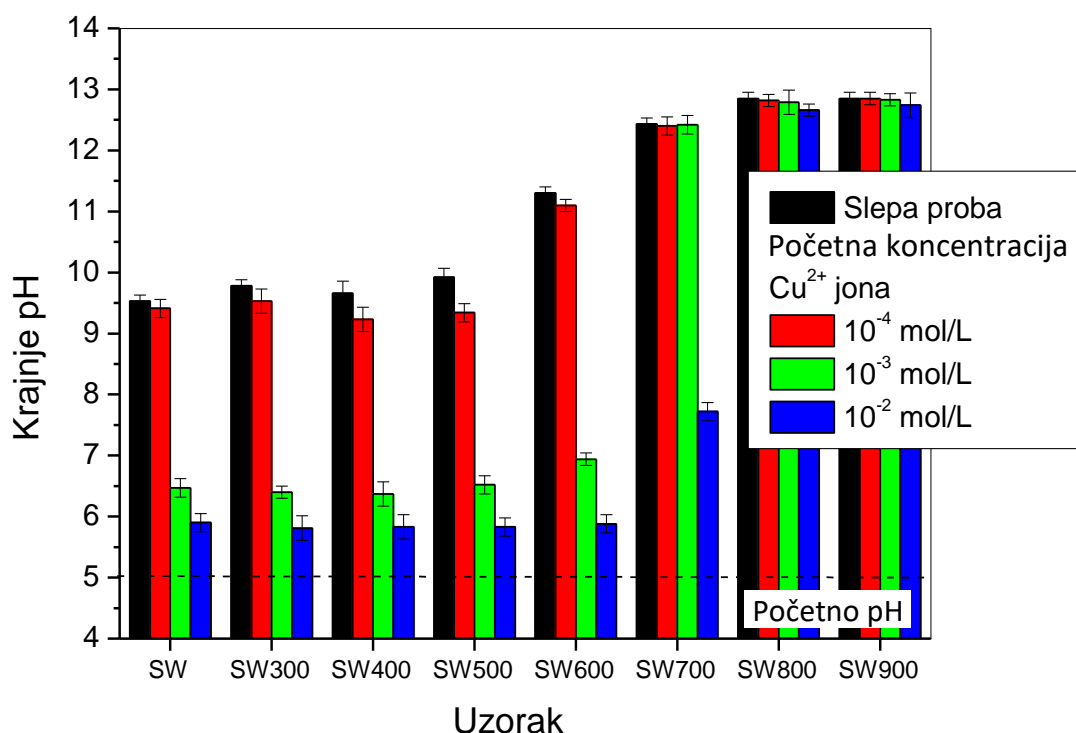
Efikasnost uklanjanja jona Sr^{2+} primenom termički tretiranih i netretiranih SW bila je manja od 45 %. SW, termički tretirane na temperaturi 300 °C su imale manju efikasnost (22,2 %) od netretiranih SW (30,4 %). Efikasnost uklanjanja je porasla do 42,2 % upotrebom ljuštura koje su tretirane na višim temperaturama (SW500), a zatim se neznatno smanjila 37,1 % (SW600). Međutim, dalje povećanje temperature tretmana rezultovalo je naglim padom efikasnosti uklanjanja jona Sr^{2+} (≈ 6 %). Smanjena efikasnost uklanjanja poklapa se sa konverzijom kalcijum-karbonata u kalcijum-oksidi (Poglavlje 4.1).

Efikasnost uklanjanja jona Pb^{2+} nakon primene netretiranih ljuštura i uzoraka SW300 – SW600 je bila u opsegu od 27,7 % (SW) do 46,2 % (SW600). Primenom ljuštura tretiranih na 700 °C, efikasnost uklanjanja jona Pb^{2+} je naglo porasla – 97,9 %, a upotrebom SW800 i SW900 smanjen je procenat uklonjenog Pb na ≈ 30 %.

Rezultati pokazuju da termički tretmani generalno pozitivno utiču na separaciju svih ispitivanih katjona, ali se za efikasno uklanjanje pojedinih katjona optimalne temperature tretmana SW razlikuju. Tretmanom SW na temperaturama ≥ 800 °C, uklanjanje jona Cu^{2+} i Zn^{2+} je veoma efikasno iz rastvora koncentracije 10^{-2} mol/L, temperatura od 700 °C je optimalna za separaciju Pb^{2+} jona, dok je temperatura od 500 °C optimalna za uklanjanje jona Sr^{2+} .

4.4.2. Promene pH vrednosti rastvora jona metala i koncentracija Ca jona nakon primene termički tretiranih SW

Promene u sastavu SW izazvane termičkim tretmanima uticale su na rastvorljivost materijala i krajnje pH vrednosti rastvora, koje su izmerene nakon separacije čvrste i tečne faze uzoraka iz prethodnog poglavlja. U seriji eksperimenata koji su uključivali dodavanje pripremljenih uzoraka ljuštura školjki u dejonizovanu vodu (slepe probe), krajnja pH vrednost je varirala u opsegu 9,5 – 12,8 (Slike 40 i 41). Nagli porast pH vrednosti se uočava kod uzoraka tretiranih na $T \geq 700$ °C, i odgovara konverziji kalcijum-karbonata u kalcijum-oksida (Poglavlje 4.1.). Egzotermna reakcija kalcijum-oksida (CaO) sa vodom dovodi do formiranja kalcijum-hidroksida (Ca(OH)_2), čiji je proizvod rastvorljivosti ($K_{sp} = 5,5 \times 10^{-6}$) dovoljno visok da obezbedi baznu sredinu.



Slika 40. Uticaj termičkih tretmana SW na krajnju pH vrednost slepih proba (dejonizovana voda) i rastvora različitih početnih koncentracija jona Cu^{2+} .

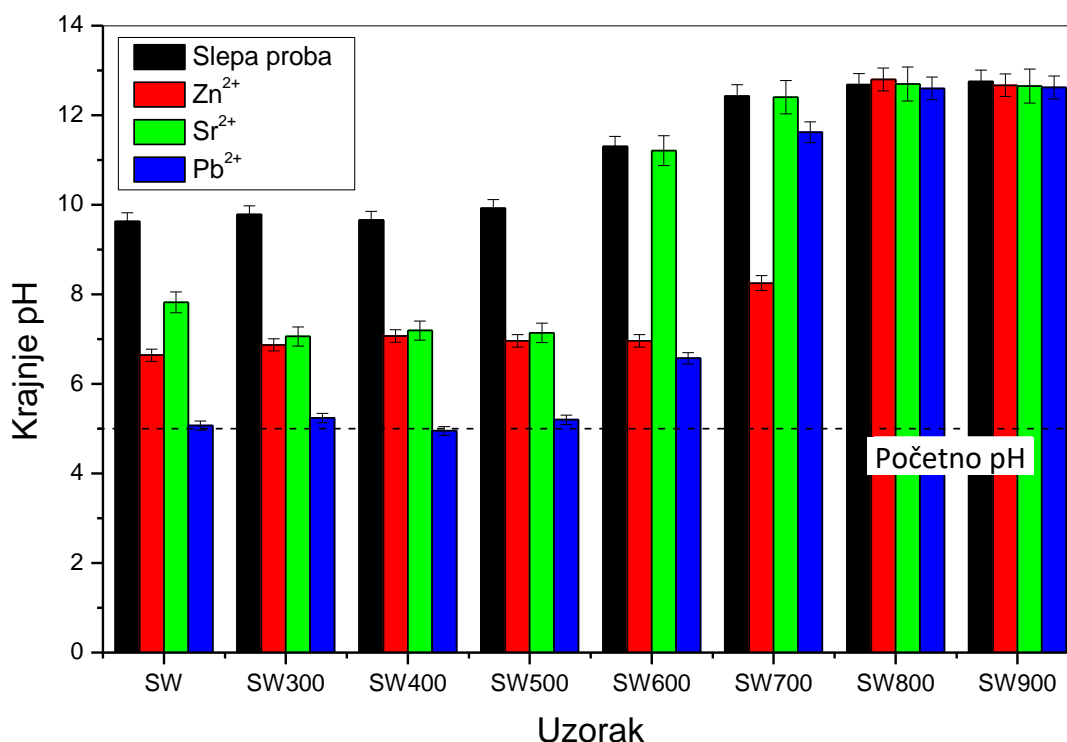
Na pH vrednost rastvora uticala je i koncentracija Cu^{2+} jona (Slika 40). U svim ispitivanim sistemima, pH vrednost je bila viša u odnosu na početnu ($\text{pH } 5,0 \pm 0,2$), a niža u odnosu na vrednost izmerenu u odsustvu jona Cu^{2+} (slepe probe).

Nakon reakcije uzoraka SW, SW300 – SW600 sa rastvorom Cu^{2+} koncentracije 10^{-4} mol/L, krajnje pH vrednosti su bile za 0,1 – 0,6 pH jedinica niže u odnosu na odgovarajuće slepe probe. Sa povećanjem koncentracije Cu^{2+} , krajnje pH se značajno smanjuje u odnosu na slepu probu i ima vrednosti 6,4 – 6,9 za koncentraciju 10^{-3} mol/L, odnosno 5,8 – 5,9 za koncentraciju 10^{-2} mol/L. Pad

pH vrednosti rastvora sa porastom koncentracije jona Cu^{2+} , u odnosu na odgovarajuće pH vrednosti slepih proba, može se objasniti reakcijama kompleksacije ovog katjona sa protonovanim površinskim grupama prema jednačinama (1) i (2) [117].

pH vrednosti izmerene nakon reakcije uzoraka SW700 – SW900 sa rastvorima Cu^{2+} bile su u opsegu 12,4 – 12,8, sa izuzetkom vrednosti od 7,7 koja je bila karakteristična za kombinaciju uzorka SW700 i rastvora najveće koncentracije od 10^{-2} mol/L.

Nakon dodavanja netretiranih ljuštura školjki, kao i SW300 – SW600 u sintetički rastvor Zn^{2+} , početna pH vrednost je porasla do neutralne vrednosti (Slika 41). Do značajnog porasta pH došlo je posle dodavanja ljuštura tretiranih na $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pH 8,25), dok su krajnje pH vrednosti nakon reakcije sa SW800 i SW900 bile $\text{pH} \approx 12,7$.



Slika 41. Uticaj termičkih tretmana SW na krajnju pH vrednost slepih proba (dejonizovana voda) i rastvora jona Zn^{2+} , Sr^{2+} i Pb^{2+} .

Dodavanje SW, SW300 – SW500 pomerilo je i početnu pH rastvora Sr^{2+} jona u neutralnu oblast (Slika 41). Sa daljim porastom temperature tretmana došlo je do značajnije promene pH vrednosti – od pH 11,2 (SW600) do $\text{pH} \approx 12,5$ (SW700 – SW900).

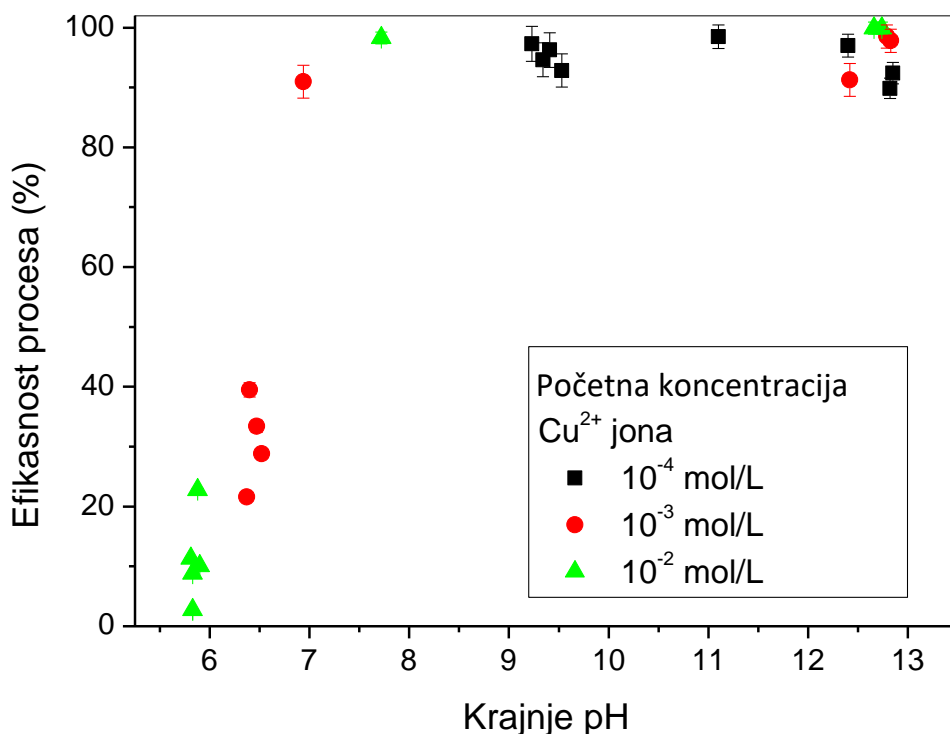
Nakon dodavanja SW i SW300 – SW500 u sintetički rastvor Pb^{2+} , nije došlo do veće promene početne pH vrednosti rastvora ($\text{pH} 5,0 \pm 0,2$). Tek nakon dodavanja SW600, pH raste na neutralnu vrednost, naglo raste na 11,6 prilikom reakcije sa SW700, da bi sa dodatkom SW800 i SW900 dostigla vrednost 12,6 (Slika 41).

Povećanje pH vrednosti nakon interakcije dejonizovane vode i rastvora metala sa ljušturama tretiranim na $T \geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ rezultat je bazne reakcije kalcijum-oksida (Poglavlje 4.1.), dok su razlike u pH vrednosti rastvora slepe probe i sintetičkih rastvora jona metala rezultat reakcija kompleksacije katjona sa protonovanim površinskim grupama uzoraka u kojima je kalcijum-karbonat dominantna komponenta (jednačine (1) i (2) [117]).

S obzirom na značajne promene krajnjih pH vrednosti rastvora jona metala sa promenom temperature tretmana SW, veza između krajnjih pH vrednosti i efikasnosti njihovog uklanjanja je dodatno analizirana (Slike 42 i 43). pH rastvora ima dominantan uticaj na specijaciju jona Cu^{2+} u

vodenom rastvoru, a samim tim i na mehanizam separacije. Pri $\text{pH} < 6$, dvovalentni joni Cu^{2+} su najzastupljenija vrsta u rastvoru u odsustvu anjonskih liganada, dok se taloženje metala u obliku Cu hidroksida ($K_{sp} \text{Cu}(\text{OH})_2 = 10^{-19,32}$) odigrava u opsegu $\text{pH} 6,5 - 12$, zavisno od koncentracije jona Cu^{2+} , prisustva drugih anjona i katjona u rastvoru, kao i temperature [338].

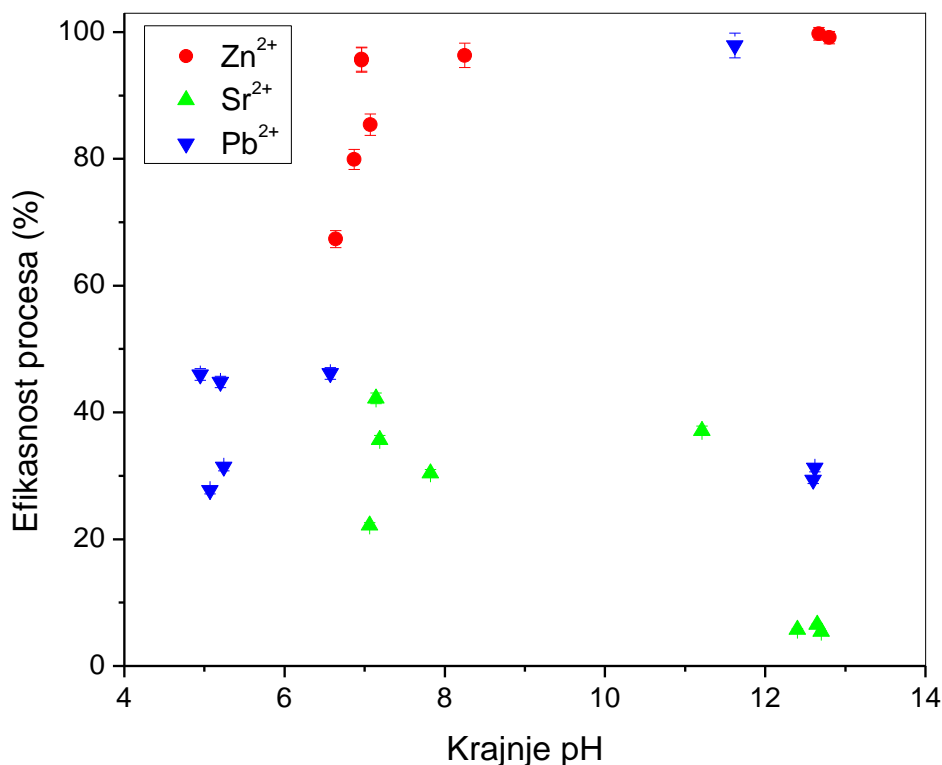
Bez obzira na sastav ljuštura školjki i koncentraciju jona Cu^{2+} , ovaj katjon je efikasno uklonjen u svim šaržnim sistemima u kojima je krajnje pH dostiglo vrednosti ≥ 7 (Slika 42).



Slika 42. Veza između krajnjih pH vrednosti i efikasnosti uklanjanja jona Cu^{2+} netretiranim i različito tretiranim otpadnim ljušturama školjki (SW, SW300 – SW900).

Rezultati sa Slike 42 pokazuju da je uklanjanje Cu^{2+} jona upotrebom termički tretiranih otpadnih ljuštura školjki rezultat indirektnog efekta ovih materijala na pH vrednost rastvora. Ispod kritične vrednosti $\text{pH} \approx 7$, procenti uklonjenih Cu^{2+} jona iz rastvora su se razlikovali za približno 20 % u okviru iste početne koncentracije jona Cu^{2+} (10^{-3} mol/L i 10^{-2} mol/L), i ove razlike su rezultat fizičko-hemijskih promena SW na temperaturama do $600\text{ }^\circ\text{C}$. Kao jedno od mogućih objašnjenja za povećani kapacitet žarenih ljuštura dagnji prema Hg-jonima, u literaturi je navaden veći sadržaj kalcita u termički tretiranom uzorku u odnosu na aragonitni sastav netretiranih ljuštura [192]. Nasuprot tome, u ovom istraživanju je tranzicija aragonitne faze SW u kalcitnu (SW400, SW500 i SW600) praćena i padom (kod SW400 i SW500) i porastom kapaciteta prema jonima Cu^{2+} (kod SW600). Rezultati ukazuje na to da je sorpcija jona Cu^{2+} pod kompleksnim uticajem kako faznog prelaza aragonita u termodinamički stabilniji kalcitni polimorf, tako i drugih efekata. Karbonizacija i gubitak organske materije ljuštura sa porastom temperature između $400\text{ }^\circ\text{C}$ i $600\text{ }^\circ\text{C}$, sa jedne strane može da doprinese smanjenju broja aktivnih centara odgovornih za reakcije površinskog kompleksiranja jona Cu^{2+} , a sa druge da poveća poroznost i reaktivnost neorganskog ostatka.

Zavisnost između krajnjih pH vrednosti i efikasnosti uklanjanja jona Zn^{2+} , Sr^{2+} i Pb^{2+} je prikazana na Slici 43.



Slika 43. Veza između krajnjih pH vrednosti i efikasnosti uklanjanja jona Zn^{2+} , Sr^{2+} i Pb^{2+} netretiranim i različito tretiranim otpadnim ljušturama školjki (SW, SW300 – SW900).

Porast pH vrednosti je imao različiti uticaj na efikasnost uklanjanja ostalih odabranih metala. Efikasnost uklanjanja jona Zn^{2+} iz rastvora je generalno rasla sa porastom pH, dok je procenat uklonjenih jona Pb^{2+} dostigao maksimum (97,89 %) na pH 11,6. U zavisnosti od koncentracije jona Pb^{2+} , prisustva drugih anjona i katjona u rastvoru i temperature, dolazi do taloženja jona Pb^{2+} u opsegu pH 7 – 11 [339], što može objasniti povećanu efikasnost uklanjanja. Pri pH > 11 dolazi do rastvaranja taloga i oslobađanja jona $Pb(OH)_3^-$ u rastvor, što objašnjava smanjenu efikasnost uklanjanja na višim pH vrednostima [339]. Primena SW700 dovela je do optimalnog povećanja pH vrednosti rastvora i maksimalne efikasnosti uklanjanja jona Pb^{2+} . Količina uklonjenih jona Sr^{2+} je bila najveća nakon primene uzoraka SW300 – SW500, odnosno u sistemima u kojima je krajnje pH ≈ 7 , a pri visokim pH (> 12) je efikasnost uklanjanja drastično smanjena. S obzirom da jon Sr^{2+} ne podleže hidrolizi u celokupnom opsegu krajnjih pH vrednosti, očigledno je da efikasnost uklanjanja Sr^{2+} zavisi od promena u mineraloškom sastavu SW izazvanih visokim temperaturama u toku tretmana.

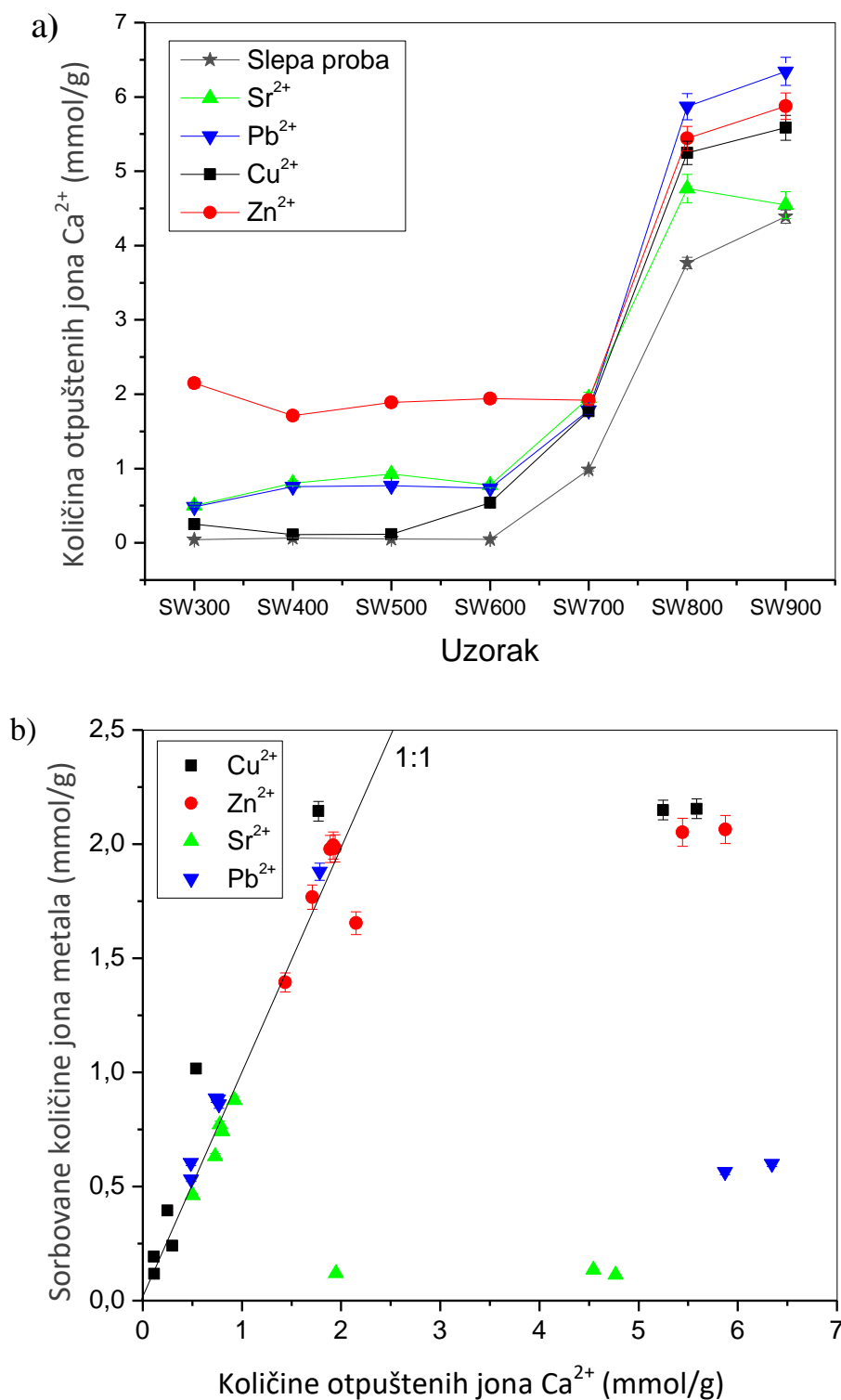
Radi boljeg uvida u mehanizam sorpcije odabranih jona metala različito tretiranim SW, određene su količine otpuštenih jona Ca^{2+} u rastvorima bez prisustva jona metala (slepe probe), kao i u njihovom prisustvu.

U reakcijama vodenih rastvora sa termički tretiranim ljušturama, dolazi do otpuštanja Ca^{2+} jona, a njihova količina zavisi kako od tretmana, tako i od hemijskog sastava rastvora (Slika 44 (a)). Prilikom reakcije termički tretiranih ljuštura školjki sa dejonizovanom vodom, količina jona Ca^{2+} otpuštenih po gramu SW300 – SW600 iznosila je 0,4 – 0,6 mmol/g. Sa porastom temperature tretmana, uočava se porast količine otpuštenih jona Ca^{2+} na 0,99 mmol/g (SW700), zatim na 3,77 (SW800) i 4,39 (SW900) mmol/g.

Nakon uravnotežavanja sa rastvorima odabranih metala, koncentracije 10^{-2} mmol/g, količine otpuštenih jona Ca^{2+} pratile su sličan trend. Kod Cu^{2+} , količina otpuštenih jona Ca^{2+} od 0,11 – 0,25 mmol/g nakon kontakta sa SW300 – SW500, raste na 0,54 i 1,77 mmol/g

(SW600 – SW700), nakon čega se može uočiti nagli porast otpuštenih jona na 5,25 i 5,59 mmol/g za uzorke SW800 – SW900.

Prilikom reakcije sa rastvorom jona Zn^{2+} , apsolutna količina oslobođenih jona Ca^{2+} je bila veća nego nakon reakcije SW300 – SW700 sa ostalim metalima. Reakcija sa SW300 – SW700 je dovela do otpuštanja 1,71 – 2,14 mmol/g Ca^{2+} , a tek na višim temperaturama tretmana količina otpuštenih jona naglo raste na 5,44 mmol/g (SW800) i 5,88 (SW900).



Slika 44. Količine otpuštenih jona Ca^{2+} nakon reakcije rastvora jona metala sa termički tretiranim SW (a), molski odnos sorbovanih količina jona metala iz rastvora i otpuštenih jona Ca^{2+} (b).

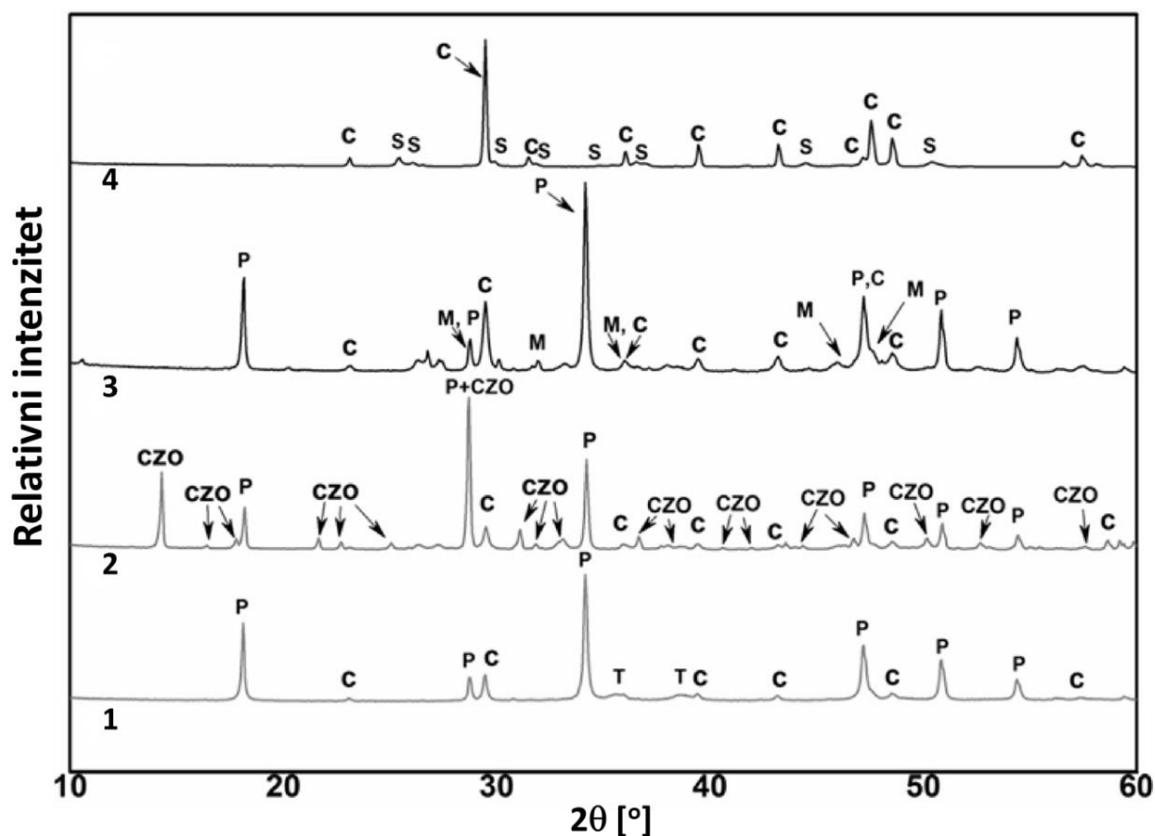
Rastvori Pb^{2+} i Sr^{2+} imaju sličan uticaj na oslobađanje jona Ca^{2+} iz termički tretiranih ljuštura školjki. Na temperaturama tretmana od 300 – 600 °C, količina otpuštenih jona je 0,50 – 0,93 mmol/g (Sr^{2+}) i 0,48-0,77 (Pb^{2+}). Na temperaturama ≥ 700 °C, dolazi do transformacije materijala i porasta količine otpuštenih jona Ca^{2+} . Kod Sr^{2+} se količina otpuštenih jona Ca^{2+} menja od 1,95 (SW700) do 4,77 i 4,54 (SW800 – SW900), a kod Pb^{2+} raste na 1,78 mmol/g (SW700) i naglo na 5,87 mmol/g i 6,34 mmol/g (SW800 – SW900), što je i najviša apsolutna oslobođena količina Ca^{2+} jona nakon reakcije sa termički tretiranim ljušturama školjki.

Nagli porast u količini otpuštenih jona Ca^{2+} se poklapa sa transformacijom kalcijum-karbonata u kalcijum-oksidi prilikom tretmana na visokima temperaturama.

Na Slici 44 (b) je predstavljen molski odnos sorbovanih količina jona metala iz rastvora i otpuštenih jona Ca^{2+} . U širokom opsegu temperatura (SW300 – SW700) njihov odnos je bio približno 1:1, dok je višak Ca^{2+} karakterističan za primenu uzoraka koji su termički konvertovani u kalcijum-oksidi, kada je, usled simultanog porasta pH, glavni mehanizam uklanjanja jona iz rastvora taloženje. Izuzetak je Sr^{2+} koji ne podleže hidrolizi, a na njegovo uklanjanje negativan uticaj ima i prisustvo visokih koncentracija Ca^{2+} u rastvoru, već nakon kontakta sa SW700.

4.4.3. Detekcija novih čvrstih faza nakon reakcije termički tretiranih uzoraka SW i rastvora metala

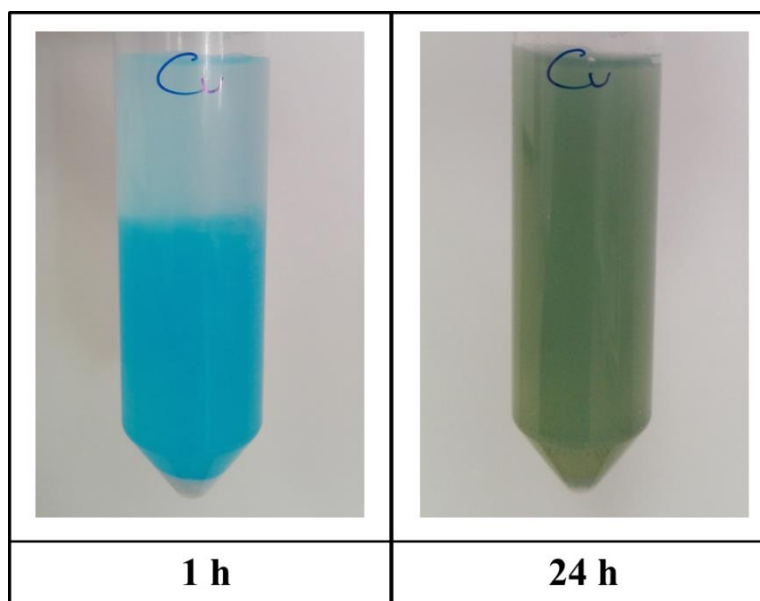
Nakon separacije tečne faze, odabrani uzorci čvrste faze (SW500, za jone Sr^{2+} i SW900 za ostale) su dodatno analizirani rendgenskom difrakcionom analizom, a difraktogrami i identifikovane kristalne faze su prikazani na Slici 45.



Slika 45. Difraktogrami uzoraka ljuštura školjki termički tretiranih na odabranim temperaturama, nakon zasićenja jonima metala: 1) 900 °C, Cu^{2+} ; 2) 900 °C, Zn^{2+} ; 3) 900 °C, Pb^{2+} ; 4) 500 °C, Sr^{2+} .

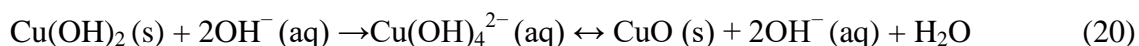
Identifikovane kristalne faze: C – kalcit ($CaCO_3$), S – stroncijanit ($SrCO_3$), P – portlandit ($Ca(OH)_2$), T – tenorit (CuO), CZO – kalcijum heksahidroksidicinkat-dihidrat ($CaZn_2(OH)_6 \times 2H_2O$), M – masikot (PbO).

Nakon izlaganja uzorka SW900 rastvoru Cu^{2+} koncentracije 10^{-2} mol/L, bila je vidljiva plava boja istaloženog $\text{Cu}(\text{OH})_2$, a tokom reakcije postepeno je prešla u mrku (Slika 46). Uočena promena boje taloga odgovara transformaciji čvrste faze u termodinamički stabilniji oblik – bakar(II)oksid (tenorit, CuO). XRD analiza taloga formiranog nakon 24 h uravnotežavanja pokazala je prisustvo portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), tragova kalcita (koji su najverovatnije posledica reakcije $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i atmosferskog ugljen-dioksida) i potvrdila formiranje nove kristalne faze – tenorita (CuO) (Slika 45).



Slika 46. Promena boje taloga SW900 u rastvoru Cu^{2+} nakon 24 sata.

Spontana i spora transformacija $\text{Cu}(\text{OH})_2$ u CuO je moguća na sobnoj temperaturi [340], a kinetiku ove transformacije kontroliše pH sistema [341]. Predloženi mehanizam transformacije u baznoj sredini uključuje kompleksni anjon $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, kao prekursor u formiranju CuO [342]:



Uočena transformacija doprinosi stabilnosti imobilisanih Cu^{2+} jona.

Rezultati XRD analize taloga SW900, koji je ujedno imao najveću efikasnost uklanjanja jona Zn^{2+} , su pokazali da je taloženje glavni mehanizam njihovog uklanjanja nakon primene termički tretiranih ljuštura školjki. Na Slici 45 se može uočiti prisustvo portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kao i tragova kalcita. Formiranje portlandita u prisustvu jona Zn može biti rezultat inkorporiranja metala u kristalnu rešetku čvrste faze [343]. Ova analiza je potvrdila i formiranje nove kristalne faze, kalcijum heksahidroksidicinkat dihidrata – $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Identifikovane kristalne faze na površini SW900, nakon reakcije sa jonima Pb^{2+} su portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kalcit u tragovima i masicot (olovo(II)oksid – PbO). Identifikacija PbO , nakon reakcije 10^{-2} mol/L rastvora Pb sa SW900, pokazuje da je taloženje glavni mehanizam uklanjanja jona Pb^{2+} nakon primene termički tretiranih ljuštura školjki.

Uzorak SW500 je pokazao najveću efikasnost uklanjanja jona Sr^{2+} , a rezultati XRD analize nakon interakcije sa rastvorom Sr^{2+} (Slika 45) su pokazali formiranje nove čvrste faze, stroncijanita (SrCO_3), što znači da, pod ispitivanim uslovima, taloženje predstavlja glavni mehanizam uklanjanja ovog jona. Stroncijanit je detektovan i nakon interakcije netretiranih SW sa jonima Sr^{2+} (Poglavlje 4.2.3.). Visok stepen uklanjanja Sr^{2+} upotrebom SW500 u odnosu na SW300, SW400 i SW600 može biti povezan sa gubitkom organskih komponenti i povećanom reaktivnošću preostale čvrste faze.

4.5. Primena otpadnih ljuštura u tretmanu otpadne vode

U Tabeli 16 prikazane su karakteristike realne otpadne vode iz metalurškog pogona RTB Bor. Analize su pokazale da se radi o kiselom efluentu (pH 1,6), sa visokim koncentracijama jona Cu^{2+} , Zn^{2+} i Fe^{3+} i jonima Ni^{2+} i Pb^{2+} u niskim koncentracijama.

Tabela 16. Sadržaj metala i pH vrednost otpadne vode

Karakteristike otpadne vode	
pH	1,6
Cu^{2+}	613,2 mg/L
Zn^{2+}	270,1 mg/L
Fe^{3+}	104,0 mg/L
Ni^{2+}	4,40 mg/L
Pb^{2+}	4,34 mg/L

Efikasnost procesa separacije jona metala primenom otpadnih ljuštura školjki ispitivana je kroz seriju eksperimenata, uz simultano variranje faktora između zadatih nivoa, prema matrici potpunog faktorskog dizajna (Tabela 8). Nakon svakog eksperimenta merene su krajnje pH vrednosti i rezidualne koncentracije jona metala (Tabela 17). Efikasnost uklanjanja metala (%) i krajnje pH vrednosti, kao selektovani odgovori sistema, takođe su prikazani u Tabeli 17.

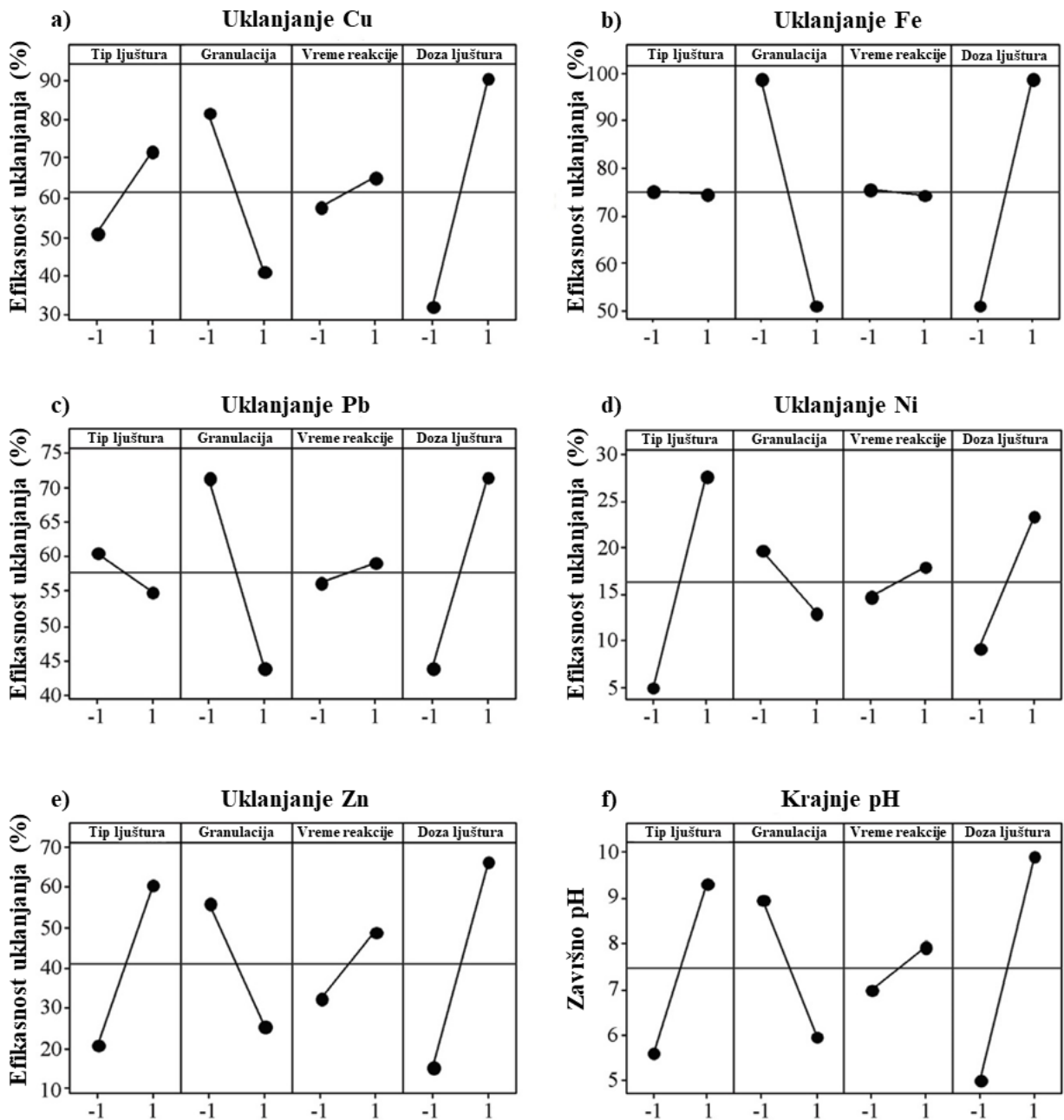
Tabela 17. Realne vrednosti nivoa faktora u svakom eksperimentu, prema matrici potpunog faktorskog dizajna i odgovori sistema pri datim uslovima

Br.	Tip ljuštura	Veličina čestica (mm)	Vreme kontakta (h)	Doza (g/L)	Krajnje pH	Efikasnost uklanjanja metala (%)				
						Cu	Zn	Fe	Pb	Ni
1	SW	< 0,2	5	15	6,06	46,6	5,53	98,5	78,3	1,82
2	SW900	0,4 – 1	1	50	12,81	99,9	92,2	98,6	76,9	40,9
3	SW	0,4 – 1	5	50	6,13	75,0	5,42	98,5	76,3	3,18
4	SW	0,4 – 1	5	15	2,33	0,00	0,00	0,90	22,1	3,86
5	SW	0,4 – 1	1	50	6,36	50,9	8,58	98,6	73,0	4,55
6	SW900	< 0,2	5	15	12,26	99,9	98,1	98,6	75,1	41,6
7	SW900	0,4 – 1	5	15	3,09	0,00	0,00	1,95	11,3	2,95
8	SW	< 0,2	1	50	7,60	99,9	50,0	98,6	74,6	7,73
9	SW	0,4 – 1	1	15	2,14	1,14	3,34	9,63	16,4	3,64
10	SW	< 0,2	1	15	5,99	34,7	0,00	98,6	71,2	8,41
11	SW	< 0,2	5	50	8,25	99,8	94,0	98,7	72,8	7,95
12	SW900	< 0,2	1	50	12,80	99,1	90,7	98,6	61,7	40,2
13	SW900	0,4 – 1	1	15	2,22	2,28	0,74	3,85	5,30	4,32
14	SW900	0,4 – 1	5	50	12,71	99,9	95,9	98,6	70,3	40,7
15	SW900	< 0,2	1	15	6,07	73,6	14,8	98,5	71,0	8,41
16	SW900	< 0,2	5	50	12,64	99,9	94,8	98,7	67,0	42,3

Vrednosti za izlazne parametre (Tabela 17) su unete u matricu softvera MINITAB, pomoću koga je zatim izvršena statistička analiza podataka i konstruisani grafici glavnih efekata, normalne verovatnoće i efekata interakcije između faktora, koji doprinose lakšoj vizuelizaciji i razumevanju dobijenih rezultata. U svim proračunima, izabrani interval poverenja bio je 95 % ($\alpha = 0,05$).

Najpre su razmatrani glavni efekti faktora. Promena u izmerenom odgovoru sistema koja je rezultat promene u nivou faktora, definisana je kao efekat faktora [344]. Grafički prikaz na Slici 47 omogućava analizu i poređenje efekata odabranih varijabli na različite odgovore sistema, odnosno pruža informacije o tome na koji način se efikasnost uklanjanja jona metala i krajnje pH vrednosti menjaju sa promenom odabranih faktora procesa između dva zadata nivoa. Za svaki faktor i svaki nivo faktora pojedinačno, izračunata je srednja vrednost određenog odgovora sistema. Srednje vrednosti odgovora sistema za niži i viši nivo faktora su ucrtane i povezane pravom linijom, dok horizontalna linija na svakom grafiku predstavlja ukupnu srednju vrednost odgovora sistema (izračunatu za oba nivoa svih faktora). Efekte faktora na određeni odgovor sistema moguće je uporediti na osnovu nagiba pravih linija na grafiku. Veći nagib prave linije u odnosu na referentnu (horizontalnu) liniju odgovara većem efektu. Takođe, pozitivan nagib prave ukazuje na porast odgovora sistema sa promenom nivoa faktora od nižeg ka višem, i obrnuto.

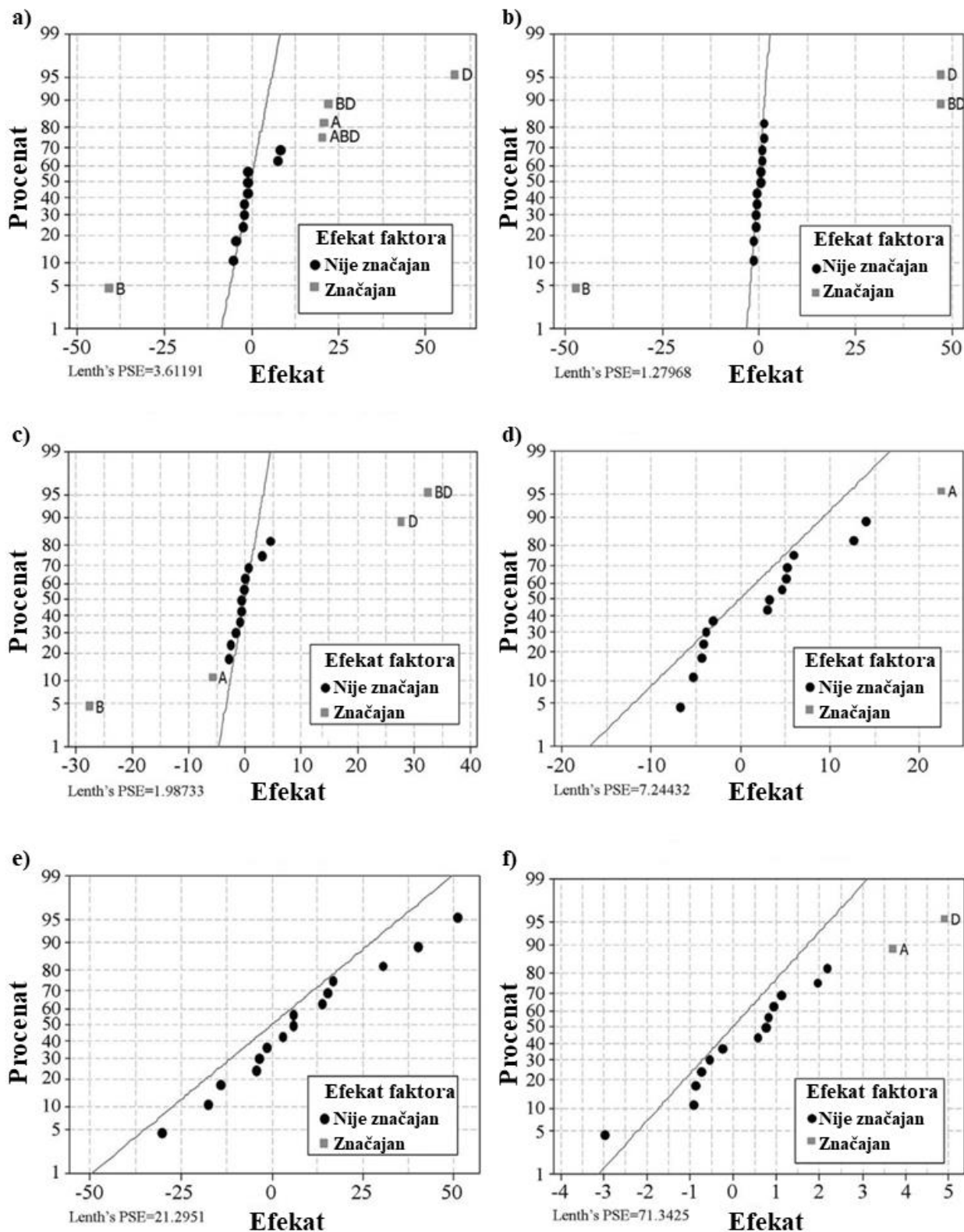
Sa Slike 47 se može zaključiti da su izabrani faktori imali različite efekte na posmatrane odgovore sistema. Generalno, povećanje doze ljuštura imalo je izražen pozitivan efekat na uklanjanje svih jona metala i krajnje pH, dok je efekat promene veličine čestica od finije do krupnije granulacije bio negativan. Promena između dva tipa školjki (SW i SW900) pokazala je efekte različitih intenziteta i pravaca u zavisnosti od odgovora sistema. Primena SW900 dovela je do efikasnije separacije jona Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} i viših krajnjih pH vrednosti rastvora (Slika 47, (a), (d), (e), (f)). Uklanjanje jona Pb^{2+} bilo je efikasnije nakon primene netretiranog uzorka SW (Slika 47 (c)), dok promena tipa ljuštura praktično nije imala efekta na uklanjanje jona gvožđa iz rastvora (Slika 47, (b)). U poređenju sa efektima ostalih faktora, variranje vremena kontakta je imalo najmanji uticaj na odgovore sistema. Promena vremena reakcije sa 1 h na 5 h imala je mali i pozitivan efekat na sve odgovore sistema, osim na efikasnost uklanjanja jona gvožđa, koja je bila nezavisna od ovog faktora (Slika 47). Produženo vreme reakcije imalo je najveći efekat na efikasnost uklanjanja Zn^{2+} jona (Slika 47, (e)).



Slika 47. Efekti faktora na izabrane odgovore sistema: uklanjanje Cu^{2+} (%) (a), uklanjanje Fe^{3+} (%) (b), uklanjanje Pb^{2+} (%) (c), uklanjanje Ni^{2+} (%) (d), uklanjanje Zn^{2+} (%) (e) i krajnju pH vrednost (f).

Dijagram normalne verovatnoće prikazuje efekte faktora u odnosu na distribucijsku liniju koja je projektovana za slučaj kada su svi efekti jednaki nuli. Da bi bio statistički značajan, efekat faktora mora biti na određenoj udaljenosti od referentne linije, a koja zavisi od odabranog nivoa značajnosti. U odnosu na grafike efekata faktora, konstruisanje dijagrama normalne verovatnoće pruža dodatne informacije o statističkom značaju pojedinih faktora, kao i o postojanju i značaju njihovih interakcija.

Proces separacije jona Cu^{2+} iz otpadne vode bio je pod složenim uticajem više značajnih faktora i njihovih interakcija. Statistički značajni faktori za uklanjanje jona Cu^{2+} bili su doza ljuštura (D), granulacija ljuštura (B) i tip ljuštura (A) (Slika 48, (a)). Efikasnost uklanjanja Cu^{2+} jona rasla je sa povećanjem doze ljuštura, smanjenjem veličine čestica primenjenih materijala primenom termički tretiranih ljuštura tipa SW900. Interakcija faktora BD (granulacija i doza ljuštura), kao i ABD (granulacija, doza i tip ljuštura) su takođe bile statistički značajne.



Slika 48. Dijagram normalne verovatnoće za odgovore sistema pri intervalu poverenja od 95 %: uklanjanje Cu^{2+} (%) (a), uklanjanje Fe^{3+} (%) (b), uklanjanje Pb^{2+} (%) (c), uklanjanje Ni^{2+} (%) (d), uklanjanje Zn^{2+} (%) (e) i krajnja pH vrednost (f). Faktori procesa: A – tip ljuštura, B – granulacija, C – vreme kontakta, D – doza ljuštura.

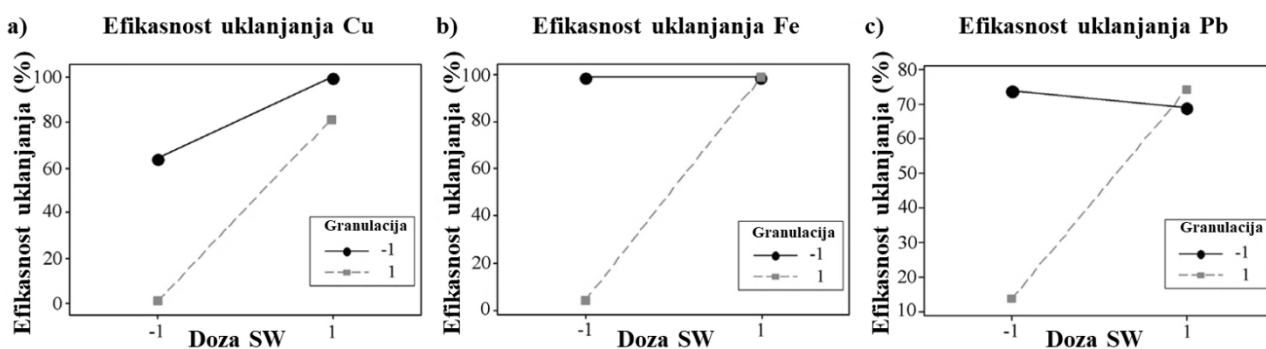
Statistički značajne efekte na efikasnost uklanjanja Fe^{3+} i Pb^{2+} jona (Slika 48, (b) i (c)) imali su faktori D (doza) i B (granulacija), kao i BD interakcija. Faktor A (tip ljuštura) bio je značajan i kod uklanjanja jona Pb^{2+} i kod uklanjanja jona Ni^{2+} , ali je efekat ovog faktora bio usmeren u suprotnim

smerovima (Slika 48, (c) i (d)). Iako se sa promenom nivoa faktora drastično menjao stepen uklanjanja Zn^{2+} jona iz otpadne vode, nijedan efekat nije bio statistički značajan u izabranom intervalu poverenja (95 %) (Slika 48, (e)).

Nakon svakog tretmana, pH vrednost otpadne vode je rasla, a porast je zavisio od nivoa faktora. Tip i doza ljuštura (faktori A i D) su bili značajni faktori sa pozitivnim efektom na krajnje pH (Slika 48 (f)). Primena veće doze materijala i uzorka SW900 dovela je do najvećih promena u pH vrednosti.

Sa Slike 48 se takođe zaključuje da promena vremena kontakta između dva nivoa nije imala statistički značajan efekat na selektovane odgovore sistema, odnosno da je reakciono vreme od 1 h bilo dovoljno za efikasan tretman otpadne vode.

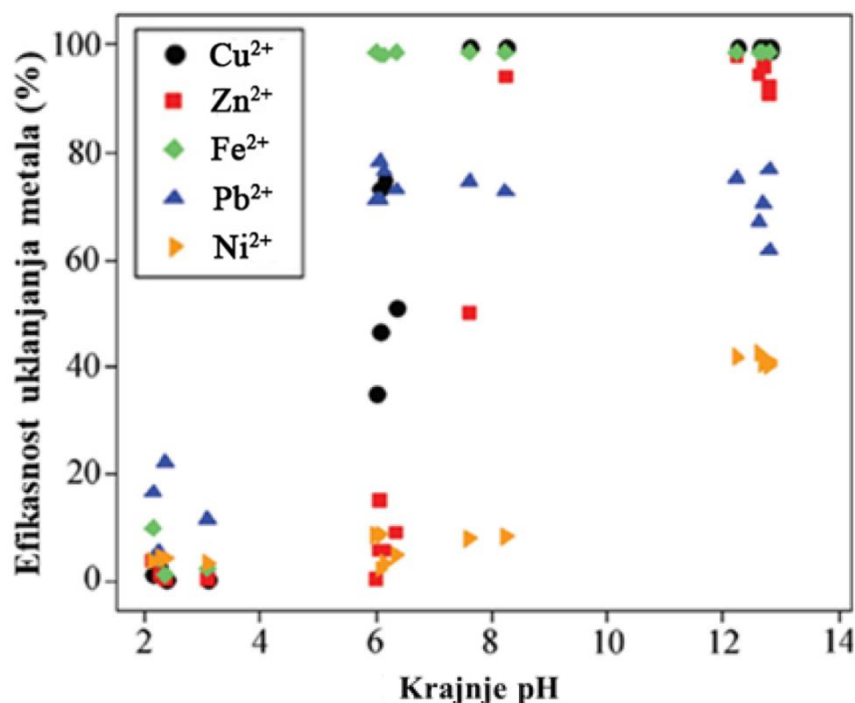
Interakcija između faktora postoji ako razlika u odgovoru sistema izazvana promenom jednog faktora između dva nivoa nije ista na oba nivoa drugog faktora. Interakcije između faktora mogu dodatno da povećaju ili smanje efekte glavnih faktora. Na Slici 49 grafički su prikazane interakcije između granulacije i doze ljuštura (BD), za koje je utvrđeno da imaju statistički značaj na proces uklanjanja jona Cu^{2+} , Fe^{3+} i Pb^{2+} . Analizom ova tri grafika zaključuje se da variranje doze sorbenta ima izraženiji efekat kod primene grublje nego kod primene finije frakcije ljuštura. U praksi ovo znači da će slična efikasnost procesa uklanjanja jona Cu^{2+} , Fe^{3+} i Pb^{2+} biti postignuta korišćenjem veće doze ljuštura krupnije granulacije i manje količine ljuštura finije granulacije.



Slika 49. Analiza statistički značajnih efekata interakcije između doze ljuštura i granulacije materijala na efikasnost uklanjanja jona Cu^{2+} (a), Fe^{3+} (b) i Pb^{2+} (c).

Veza između efikasnosti uklanjanja jona metala i pH vrednosti izmerenih na kraju svakog eksperimenta prikazana je grafički na Slici 50. U kiselim rastvorima (pH 2 – 3) efikasnost je bila generalno niska za sve katjone, dok je porast na $pH \geq 6$ bio praćen skokovitim porastom efikasnosti. Već pri pH 6 dostignuta je maksimalna efikasnost separacije Fe^{3+} jona, koja je sa daljim povećanjem pH ostala na konstantnom nivou (98 % – 99 %). Za jone Pb^{2+} maksimalna efikasnost od ~ 70 % detektovana je u pH opsegu 6,0 – 12,2. Kao i u eksperimentima separacije jona Cu^{2+} iz sintetičkih jednokomponentnih rastvora, iz realne otpadne vode je pri $pH > 7$ uklonjeno više od 99 % jona Cu^{2+} . Joni Zn^{2+} su u najvećoj meri (94,8 % – 98,1 %) bili uklonjeni u opsegu pH vrednosti 8,2 – 12,2, dok su za maksimalno uklanjanje jona Ni^{2+} (40 %) bile potrebne pH vrednosti od 12,2 – 12,8.

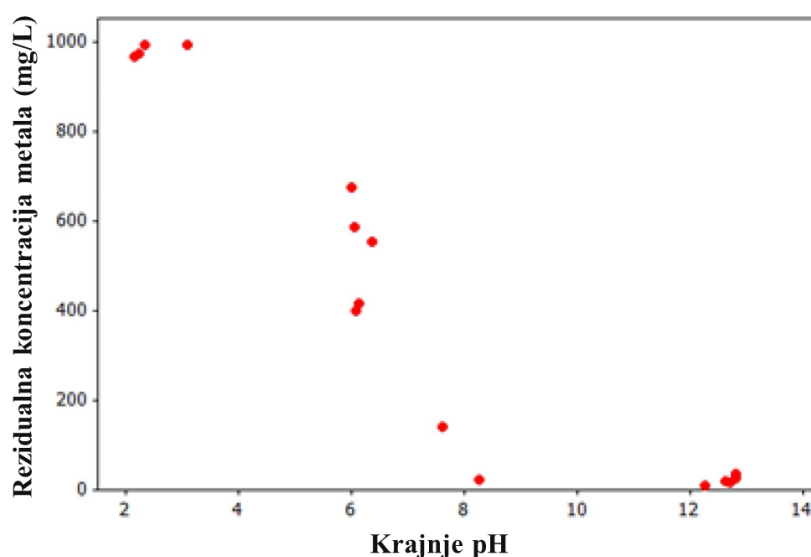
Trend pomeranja optimalnog pH ka višim vrednostima u nizu $Fe^{3+} < Pb^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+}$, prati promene u prvoj konstanti hidrolize (pK_a) katjona prisutnih u otpadnoj vodi (Fe^{3+} (2,2) < Pb^{2+} (7,7) < Cu^{2+} (8,0) < Zn^{2+} (9,0) < Ni^{2+} (9,9) [317], što potvrđuje da glavna uloga ljuštura u tretmanu otpadne vode leži u regulaciji pH vrednosti. Pokazano je i da primena nekih drugih alkalnih otpadnih materijala, kao što su crveni mulj iz industrije aluminijuma [345] i čelična šljaka [339], pod određenim uslovima dovodi do značajnog porasta pH vrednosti u oblast pogodnu za formiranje nerastvornih hidroksida metala.



Slika 50. Efikasnost uklanjanja pojedinih jona metala iz otpadne vode u funkciji krajnje pH vrednosti.

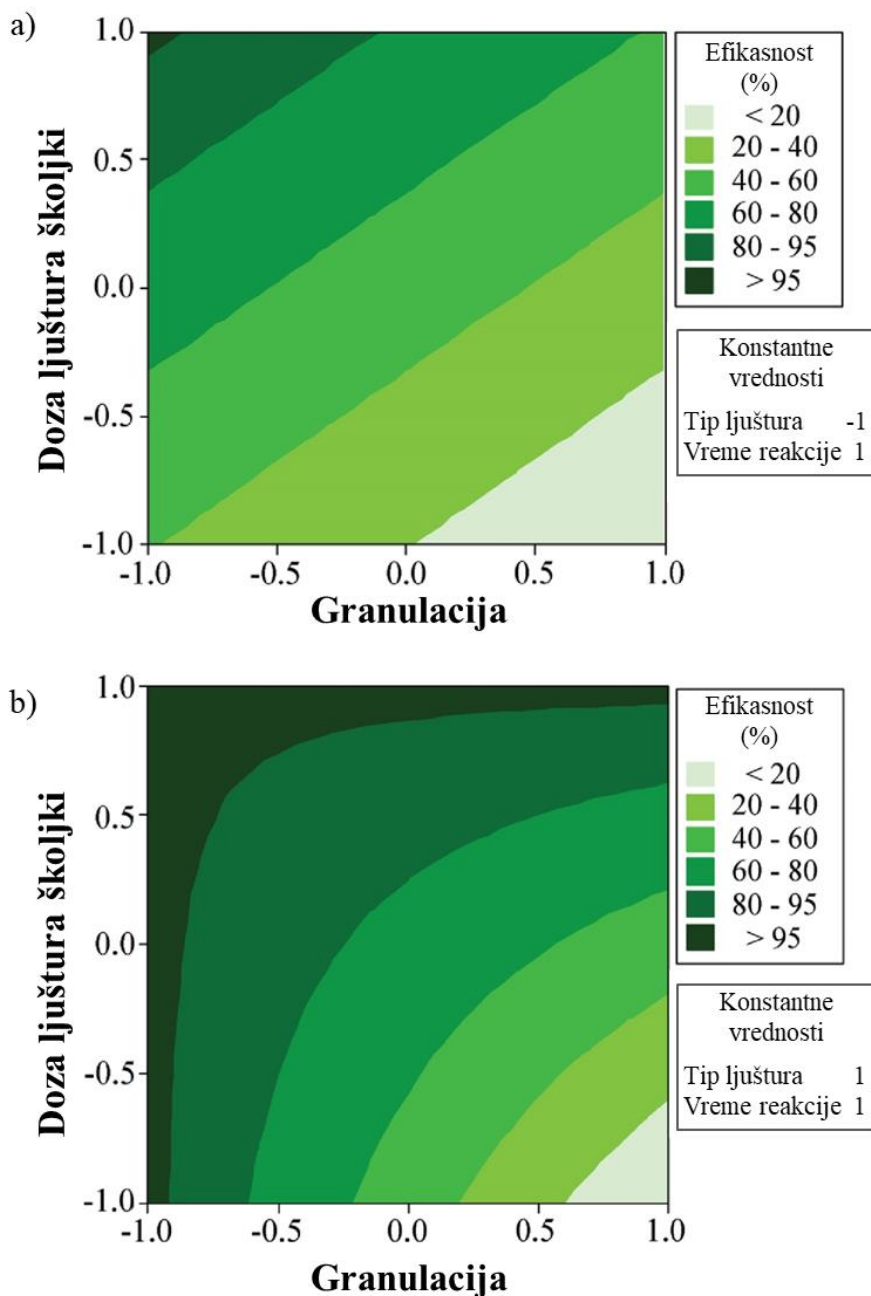
Efekti kompeticije i visoke pH vrednosti neophodne za taloženje jona Ni²⁺ mogu objasniti najmanju efikasnost separacije jona Pb²⁺ (maksimalno 70 %) i Ni²⁺ (maksimalno 40 %), čija je početna koncentracija u otpadnoj vodi bila najniža (Tabela 16). Talozi jona Pb²⁺ i Zn²⁺ se pri pH > 12,2 delimično rastvaraju (Slika 50), najverovatnije zbog amfoternog karaktera ovih jona i formiranja anjonskih kompleksa u alkalnoj sredini (Pb(OH)³⁻ i Zn(OH)³⁻).

Na Slici 51 je prikazana zavisnost između rezidualne koncentracije jona metala u rastvoru i krajnjih pH vrednosti, iz koje se može zaključiti da optimalne pH vrednosti leže u opsegu 8,2 – 12,2.



Slika 51. Rezidualna koncentracija metala u zavisnosti od krajnje pH vrednosti rastvora.

U cilju interpretacije uticaja faktora na ukupnu efikasnost tretmana otpadne vode, konstruisani su i takozvani grafici kontura (engl. *contour plots*), pogodni za analizu odnosa između odgovora sistema i dva faktora koji imaju kontinualne vrednosti (Slika 52). Grafik kontura je dvodimenzionalni prikaz u kome su tačke koje imaju istu vrednost odgovora povezane. Uticaj granulacije i doze netretiranih i tretiranih ljuštura školjki ispitan je pri fiksnom vremenu kontakta.



Slika 52. Projekcija uticaja variranja doze i granulacije SW (a) i SW900 (b) na efikasnost tretmana otpadne vode, pri konstantnom vremenu kontakta.

Uklanjanje više od 95 % svih katjona metala može biti dostignuto samo primenom veće doze SW, fine granulacije (Slika 52, (a)). Sa druge strane, primenom termički tretiranog uzorka SW900, efikasnost veća od 95 % se može postići u mnogo širem opsegu granulacija i doza (Slika 52, (b)). S obzirom na utvrđeni uticaj pH vrednosti na efikasnost procesa, alkalna reakcija kalcijum-oksida u termički tretiranom uzorku SW900 čini ovaj materijal boljim kandidatom za tretman otpadne vode.

4.6. Uticaj otpadnih ljuštura školjki na stabilizaciju teških metala i agrohemijska svojstva zemljišta

Prema planu istraživanja, izvršena je karakterizacija kontrolnog zemljišta (S), kao i uzoraka (SW0,15, SW0,3, SW2 i SW5) tretiranih dodatkom različitih količina aditiva, nakon perioda inkubacije od 2 meseca. Paralelno, ispitana su i svojstva SW od značaja za njegovu primenu u zemljištu. Testovi su urađeni u triplicatu, a prikupljeni rezultati podvrgnuti su statističkoj analizi. Vrednosti određivanih parametara, prikazane u daljem tekstu, predstavljaju srednju vrednost tri replikata i standardnu devijaciju. Dobijeni rezultati su obrađeni metodom jednofaktorske analize varijanse [346] i Fisher-ovog testa najmanje značajnih razlika (LSD) [347]. Vrednosti koje se porede se statistički ne razlikuju ukoliko su označene istim slovima, dok se one označene različitim slovima statistički razlikuju pri odabranom nivou pouzdanosti od 95 % ($p < 0,05$).

4.6.1. Uticaj na teksturu zemljišta

Na osnovu relativnog sadržaja čestica različitih veličina u kontrolnom zemljištu S (Tabela 18), ispitivano zemljište pripada klasi glinovite ilovače [284].

Nakon dodatka aditiva SW ($< 0,2$ mm) detektovan je značajan porast procentualnog sadržaja frakcije sitnog peska ($0,2 - 0,02$ mm) kod uzorka tretiranog najvećom dozom SW (5 %), uz istovremeno smanjenje procentualnog sadržaja frakcije krupnog peska ($> 0,2$ mm) (Tabela 18). Primenjeni tretmani nisu doveli do promene u teksturi zemljišta.

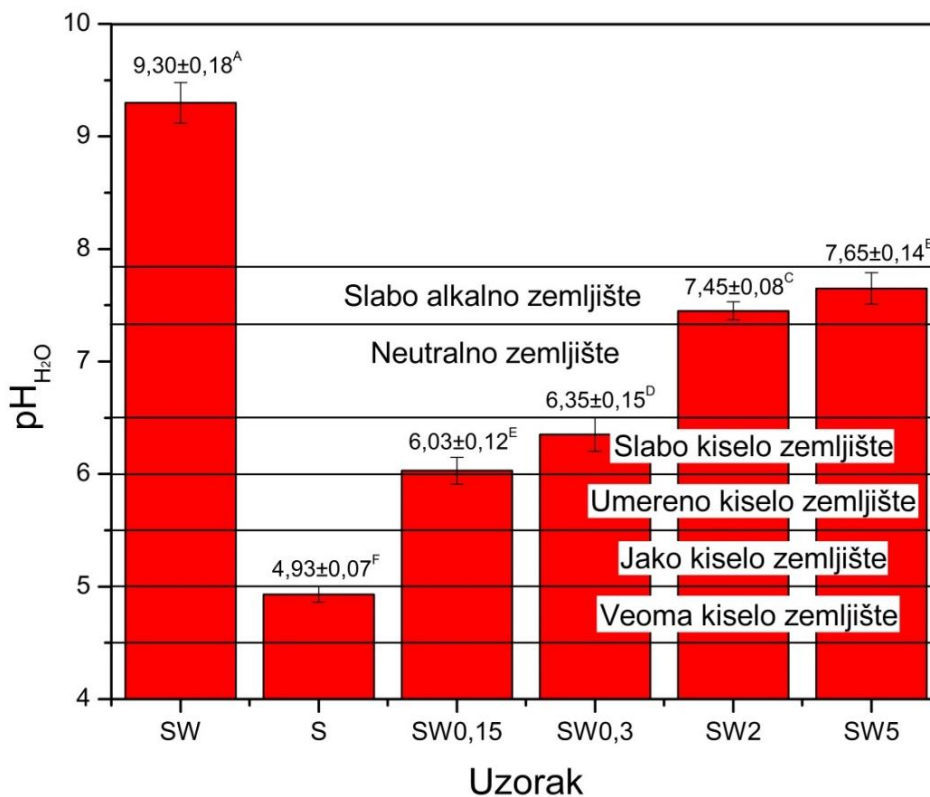
Tabela 18. Granulometrijski sastav kontrolnog uzorka zemljišta (S) i uzoraka nakon tretmana sa SW

Uzorak	Granulometrijski sastav (%)				Tekstura
	Krupan pesak > 0,2 mm	Sitan pesak 0,2 - 0,02 mm	Prah 0,02 - 0,002 mm	Glina < 0,002 mm	
S	$9,8 \pm 0,5^A$	$30,8 \pm 1,3^{BC}$	$25,6 \pm 0,9^A$	$33,8 \pm 2,2^{AB}$	Glinovita ilovača
SW0,15	$7,8 \pm 0,3^B$	$29,0 \pm 0,9^C$	$26,4 \pm 1,1^A$	$36,8 \pm 2,8^A$	Glinovita ilovača
SW0,3	$9,0 \pm 0,5^A$	$29,8 \pm 1,0^C$	$26,1 \pm 1,0^A$	$35,1 \pm 2,3^{AB}$	Glinovita ilovača
SW2	$9,1 \pm 0,6^A$	$32,5 \pm 1,2^{AB}$	$26,0 \pm 1,0^A$	$32,4 \pm 1,8^B$	Glinovita ilovača
SW5	$7,9 \pm 0,4^B$	$33,0 \pm 1,4^A$	$25,7 \pm 0,7^A$	$33,4 \pm 2,5^{AB}$	Glinovita ilovača

Karakteristike zemljišta ove teksture su dobra sposobnost zadržavanja vode i slabije proceđivanje, usled čega može biti nedovoljno aerisano. Zbog dobrih sorpcionih svojstava glinovite ilovače i otežanog spiranja, većina nutrijenata se zadržava u obliku dostupnom za biljke [348].

4.6.2. Uticaj na pH vrednost zemljišta

Izmerene pH vrednosti svih ispitivanih uzoraka prikazane su i upoređene na Slici 53. Kontrolno zemljište je pokazalo kiselu reakciju sa vodom ($\text{pH} = 4,93$). U praksi se primenjuju različite klasifikacije zemljišta na osnovu pH vrednosti [22], [349]. Prema klasifikaciji prikazanoj u Tabeli 19, a koja se odnosi na pH vrednosti zemljišta izmerene u vodi ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$), ispitivano zemljište spada u veoma kisela.



Slika 53. Poređenje pH vrednosti aditiva (SW), kontrolnog zemljišta (S) i zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %).

Za razliku od ispitivanog zemljišta, reakcija SW i vode je alkalna ($\text{pH} 9,30$). pH vrednost zemljišta je rasla nakon dodavanja SW (Slika 53), a veza između doze aditiva i pH vrednosti zemljišta demonstrira kapacitet ispitivanog materijala da reguliše ovu bitnu karakteristiku zemljišta. Statistički značajne promene pH detektovane su poređenjem SW, kontrolnog zemljišta i uzoraka nakon tretmana, kao i između različitih tretmana.

Pored organske materije, pH vrednost je najčešći indikator kvaliteta zemljišta, direktno ili indirektno povezan sa hemijskim i biološkim procesima koji utiču na plodnost zemljišta [350]. Najpovoljnije pH vrednosti za rast i razvoj biljaka su od 6,5 – 8,5, a najpovoljnije za usvajanje najvažnijih nutrijenata od strane biljaka se kreću u opsezima 6 – 8 za N, 6,5 – 7,5 za P, > 6 za K i S, 7 – 8,5 za Ca i Mg, < 6 za Fe, 5 – 6,5 za Mn, i 5 – 7 za Cu i Zn [351]. Zbog toga, kisela zemljišta pokazuju ograničenu dostupnost P, nedostatak osnovnih esencijalnih katjona (Ca i Mg), povećanu rastvorljivost i toksičnost mnogih štetnih elemenata i smanjen biodiverzitet i brojnost organizama u zemljištu [352]. Većina biljaka koje se gaje za ljudsku upotrebu najbolje uspeva kada je pH zemljišta 6,5 – 7,5; neke vrste (npr. krompir, raž i ječam) uspevaju dobro i na kiselijim zemljištima, neke (npr. suncokret, lucerka, kamilica i pšenica) na alkalnijim, dok veoma mali broj biljaka može da podnese ekstremne pH vrednosti zemljišta – < 3,5 i > 9,5 [7].

Već nakon dodatka 0,15 % SW, vrednost pH zemljišta je porasla praktično za 1 pH jedinicu (pH za SW0,15 je 6,03). Dodatkom većih doza, pH zemljišta se bliži (6,35 za SW0,3) i ulazi (7,45 za SW2 i 7,65 za SW5) u opseg vrednosti povoljan za rast većine biljaka [351].

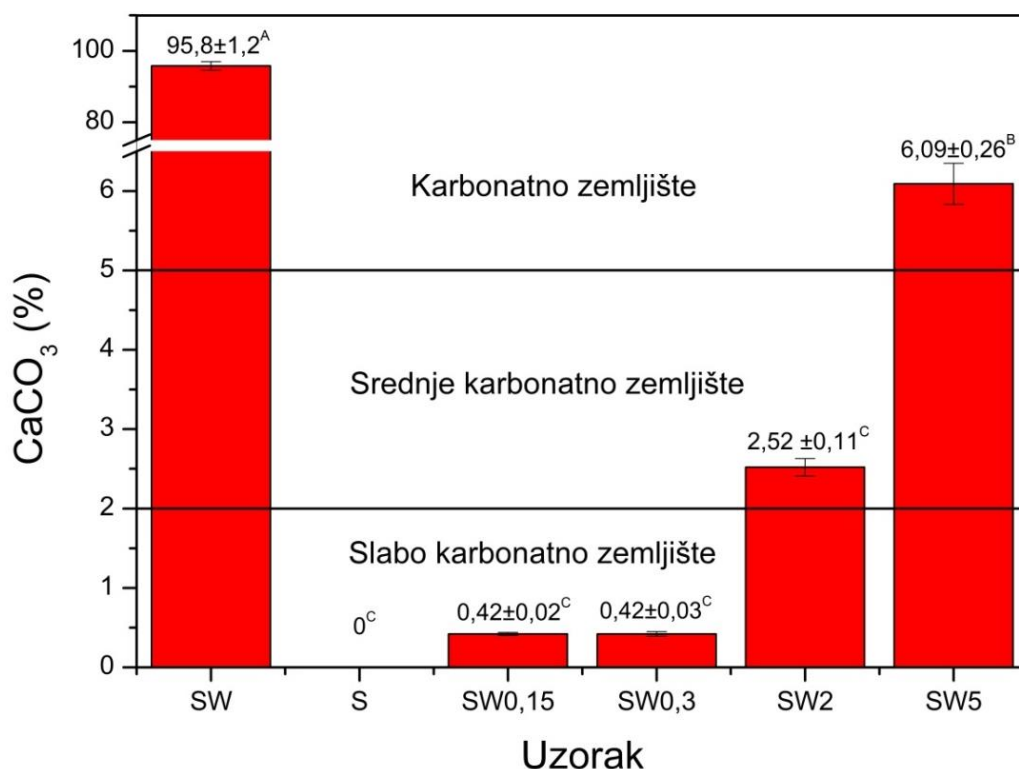
Prema klasifikaciji prikazanoj u Tabeli 19, zemljište se može okarakterisati kao slabo kiselo posle dodavanja 0,15 % i 0,3 % SW, odnosno slabo alkalno nakon primene doza od 2 % i 5 % SW.

Tabela 19. Klasifikacija zemljišta prema pH vrednosti [353]

Tip zemljišta	Vrednost pH _{H₂O}
Ekstremno kiselo	< 4,5
Veoma kiselo	4,5 – 5,0
Jako kiselo	5,1 – 5,5
Umereno kiselo	5,6 – 6,0
Slabo kiselo	6,1 – 6,5
Neutralno	6,6 – 7,3
Slabo alkalno	7,4 – 7,8
Umereno alkalno	7,9 – 8,4
Jako alkalno	8,5 – 9,0
Veoma alkalno	> 9,1

4.6.3. Uticaj na sadržaj karbonata

Analiza sadržaja karbonata (Slika 54) u ispitivanim uzorcima pokazala je da je kontrolno zemljište nekarbonatno, dok je sadržaj karbonata u SW iznosio 95,8 %. Procentni sadržaj karbonata u ispitivanim ljušturama u saglasnosti je sa rezultatima termičke analize SW (Slika 54) i sadržajem karbonata karakterističnim za ljuštore različitih vrsta školjki [184].



Slika 54. Poređenje sadržaja karbonata u aditivu (SW), kontrolnom zemljištu (S) i uzorcima zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %).

Svi tretmani zemljišta su rezultirali povećanjem sadržaja karbonata (Slika 54), a statistički značajne razlike identifikovane su između aditiva SW, kontrolnog zemljišta, uzorka SW5 i ostalih uzoraka. Dobijeni rezultati su upoređeni sa vrednostima iz Tabele 20, na osnovu kojih se zemljišta klasifikuju prema ovom parametru [65]. Nekarbonatno kontrolno zemljište prelazi u slabo karbonatno nakon tretmana sa 0,15 % i 0,3 % SW, srednje karbonatno nakon primene SW u dozi od 2 % i karbonatno nakon dodatka 5 % SW.

Tabela 20. Podela zemljišta na osnovu sadržaja kalcijum-karbonata [65]

Tip zemljišta	Sadržaj CaCO ₃ (%)
Nekarbonatno	0,0
Slabo karbonatno	0,1 – 2
Srednje karbonatno	2 – 5
Karbonatno	5 – 10
Jako karbonatno	> 10,0

Uočeni porast pH vrednosti zemljišta nakon dodatka aditiva (Slika 54) rezultat je povećanja sadržaja kalcijum-karbonata, koji sa zemljišnom vodom reaguje prema jednačini:

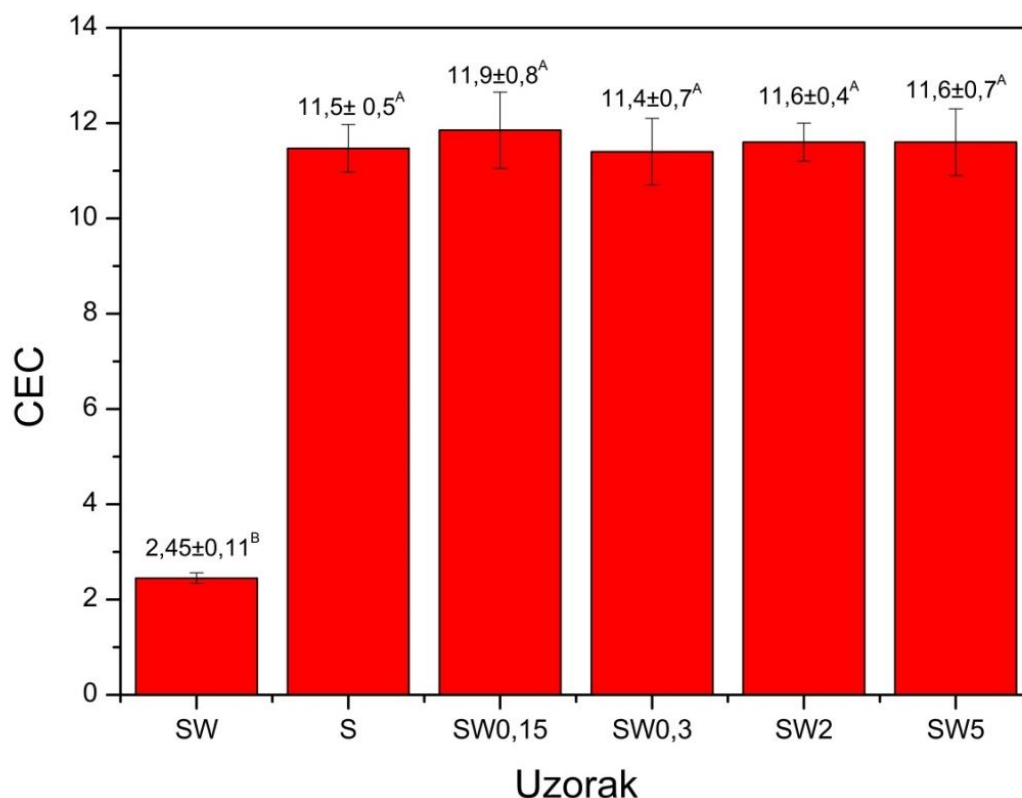


Dodavanje CaCO₃ u kiselo zemljište dovodi do neutralizacije H⁺ jona, kao i do supstitucije H⁺ jona vezanih za negativno naelektrisane mineralne i organske komponente zemljišta jonima Ca²⁺ [352], [354].

Karbonati utiču na plodnost zemljišta. Kao puferske komponente, imaju veliki uticaj na sprečavanje acidifikacije zemljišta [355]. Njihovo prisustvo povećava pH vrednost, a zbog promene naelektrisanja organske materije i gline dolazi i do povećanja CEC-a zemljišta [356]. Utiču negativno na dostupnost nekih nutrijenata kao što su P, K, Fe, Zn (npr. P gradi nerastvorne komplekse sa kalcijumom i na taj način postaje nedostupan biljkama) [356], dok istovremeno dolazi i do smanjenja dostupnosti teških metala koji su toksični [355]. Organska materija je stabilnija i manje podložna eroziji u zemljištima koja su bogatija karbonatima [356]. Karbonati stabilizuju strukturu zemljiša, posebno gornjeg sloja. Organska materija se u prisustvu katjona Ca²⁺ i Mg²⁺ vezuje za gline. Takođe, dolazi do taloženja sekundarnih karbonatnih prevlaka koje povezuju primarne čestice zemljišta i stvaraju stabilnije strukturne agregate [356], [357]. Jon Ca²⁺ dovodi do koagulacije koloida i sa huminskim kiselinama gradi Ca-humate, koji su najbitnija cementna materija zemljišta [65].

4.6.4. Uticaj na kapacitet katjonske izmene

Vrednost kapaciteta katjonske izmene (CEC) kontrolnog zemljišta je iznosila 11,5 cmol_c/kg, dok je CEC vrednost određena za SW bila značajno manja i iznosi je 2,45 cmol_c/kg (Slika 55).



Slika 55. Poređenje CEC vrednosti karakterističnih za aditiv (SW), kontrolno zemljište (S) i uzorke zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %).

Na osnovu tipičnih vrednosti parametra CEC za zemljišta različite teksture (Tabela 21), može se zaključiti da ispitivano zemljište ima nižu CEC vrednost u odnosu na vrednosti karakteristične za glinovitu ilovaču (29 – 40 cmol_c/kg) [281]. Uočeno odstupanje može biti posledica sastava gline, kao i kiselosti zemljišta.

U opštem slučaju, porast pH vrednosti utiče na porast CEC-a zbog porasta površinskog naelektrisanja [61], [356].

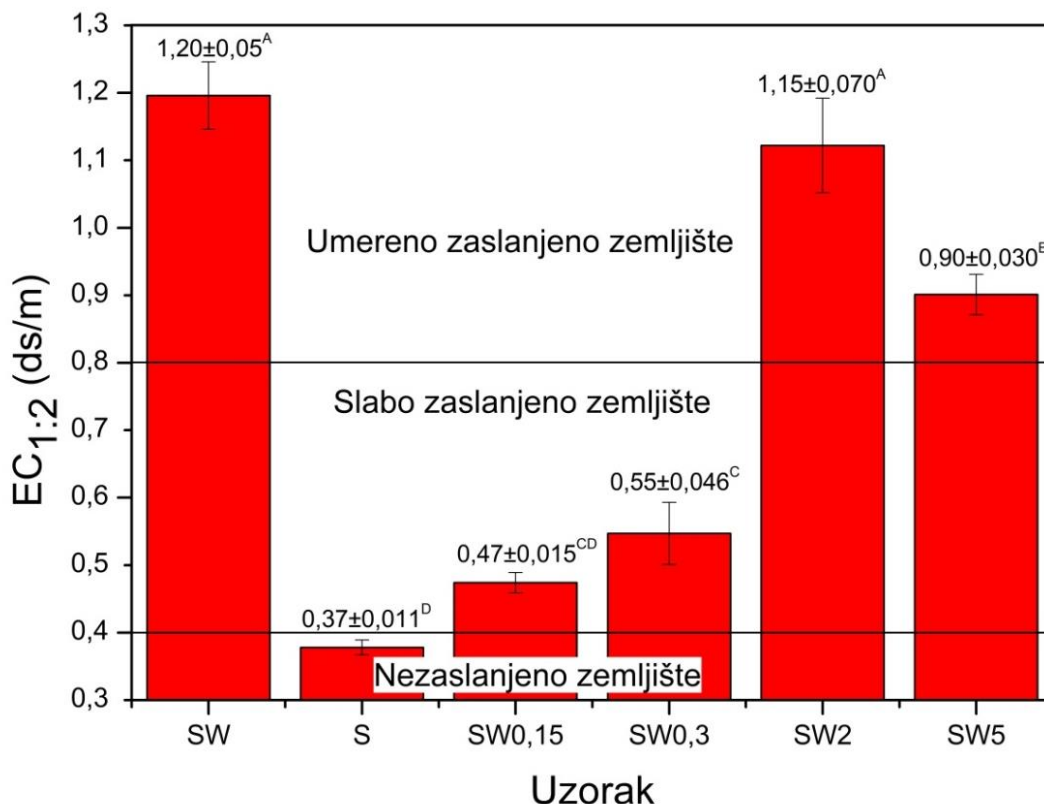
Tabela 21. Kapacitet katjonske izmene (CEC) u zavisnosti od teksture zemljišta [281]

Tekstura zemljišta	CEC (cmol _c /kg)
Pesak	1 – 8
Ilovasti pesak	9 – 12
Peskovita ili praškasta ilovača	13 – 20
Ilovača	21 – 28
Glinovita ilovača	29 – 40
Glina	> 40

Primenjeni tretmani nisu imali značajan uticaj na promenu ovog parametra zemljišta i on je ostao u granicama karakterističnim za kontrolni uzorak (Slika 55).

4.6.5. Uticaj na električnu provodljivost

Električna provodljivost (EC) kontrolnog zemljišta iznosila je 0,378 dS/m, a aditiva SW 1,20 dS/m (Slika 56). Parametar EC je značajno varirao nakon tretmana (Slika 56). U poređenju sa kontrolnim zemljištem, aditiv SW i tretirani uzorci zemljišta, sa izuzetkom SW0,15, imaju značajno veću elektroprovodljivost. Reakcija SW sa kiselim zemljištem dovodi do njegovog rastvaranja, što se ogleda kako u porastu pH zemljišta, tako i u porastu EC. Detektovane su značajne razlike između tretmana nižim dozama (0,15 % i 0,3 %), i dozama od 2 % i 5 %.



Slika 56. Poređenje EC vrednosti karakterističnih za aditiv (SW), kontrolno zemljište (S) i uzorke zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %).

Električna provodljivost zemljišta je u funkciji više faktora, kao što su tekstura, raspored i povezanost pora, koncentracija elektrolita u pornoj vodi, sadržaj vlage i CEC [286]. Veliki porast EC zemljišta nakon tretmana može se povezati sa velikom vrednošću EC aditiva, teksturom zemljišta i niskim CEC. Zemljišta čije su pore ispunjene vodom i međusobno bolje povezane imaju tendenciju da lakše provode elektricitet, pa su zemljišta sa većim procentom gline generalno bolji provodnici od peskovitih zemljišta. Takođe, zemljišta sa malim kapacitetom katjonske izmene imaju manju sposobnost vezivanja pozitivno naelektrisanih jona (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+ ili NH_4^+).

Izmerene vrednosti elektroprovodljivosti koriste se za određivanje saliniteta zemljišta, kao bitnog faktora povezanog sa prinosom useva. Stepem saliniteta zemljišta određuje se prema vrednostima EC na način prikazan u Tabeli 22 [358], [359].

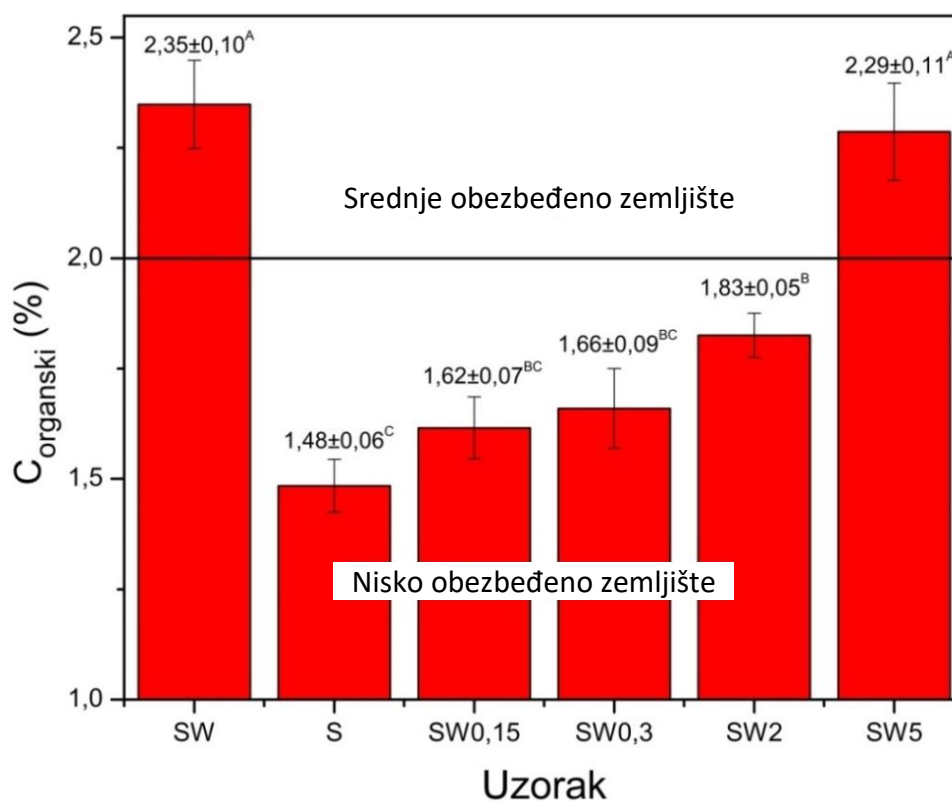
Tabela 22. Stepen saliniteta zemljišta u odnosu na EC vrednosti izmerene u odnosu zemljišta i vode 1:2 [358], [359]

Stepen saliniteta zemljišta	EC _{1:2} [dS/m] na 25 °C
Nezaslanjeno	< 0,40
Slabo zaslanjeno	0,40 – 0,80
Umereno zaslanjeno	0,81 – 1,20
Zaslanjeno	1,21 – 1,60
Jako zaslanjeno	1,61 – 3,20
Veoma jako zaslanjeno	> 3,20

Prema Tabeli 22, kontrolno zemljište je nezaslanjeno. Zemljište prelazi u slabo zaslanjeno nakon dodatka 0,15 % i 0,3 % ljuštura školjki. Na ovakvom zemljištu smanjen je prinos osetljivih useva (na primer lana, šargarepe, crnog luka) [359]. Nakon tretmana sa 2 % i 5 % ljuštura školjki, izmerene vrednosti EC_{1:2} u opsegu 0,81 – 1,20 dS/m svrstavaju zemljište u klasu umereno zaslanjenih. Na zemljištu ovog stepena saliniteta osetljive biljke mogu biti oštećene, sporijeg rasta i/ili manjeg prinosa [359].

4.6.6. Uticaj na sadržaj organskog ugljenika

Sadržaj organskog ugljenika u kontrolnom zemljištu iznosio je 1,479 % (Slika 57). Sa druge strane, procenat organskog ugljenika u aditivu SW je 2,35 %, u saglasnosti sa organskim poreklom ovog materijala. Sa povećanjem doze SW, sadržaj organskog ugljenika u zemljištu je rastao (Slika 57).



Slika 57. Poređenje sadržaja organskog ugljenika u aditivu (SW), kontrolnom zemljištu (S) i uzorcima zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %).

Nakon tretmana zemljišta dodatkom 2 % i 5 % SW, procenat organskog ugljenika je bio značajno veći u odnosu na kontrolno zemljište, a detektovane su i značajne razlike između uzoraka SW2 i SW5.

Organski ugljenik predstavlja sastavni deo organske materije zemljišta koja ima značajan uticaj na fizička i hemijska svojstva zemljišta (strukturu, kapacitet zadržavanja vode, CEC, dostupnost nutrijenata, i biološku aktivnost mikroorganizama) [360]. Količina organskog ugljenika u zemljištu zavisi od brzine razlaganja organske materije, ostataka biljaka koje se nakon vegetativnog perioda vraćaju u zemljište, unošenja dodataka koji u svom sastavu imaju organski ugljenik [360]. Zbog intenzivne poljoprivrede i lošeg upravljanja zemljištem, količina organskog ugljenika u njemu se smanjuje, što direktno utiče na smanjenje plodnosti.

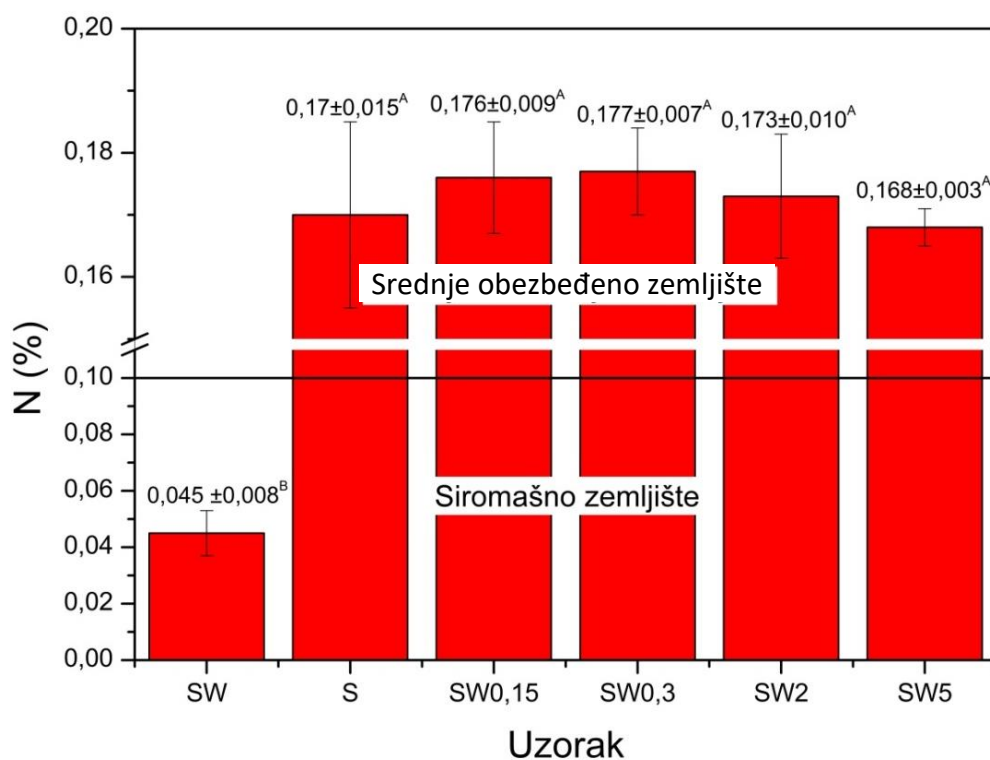
Sadržaj organskog ugljenika u zemljištu odgovara srednjoj obezbeđenosti zemljišta organskom materijom [361]. Prema klafikaciji i mapi sadržaja organskog ugljenika u Evropi (Tabela 23) [362], ispitivano zemljište, pre tretmana je imalo nisku obezbeđenost (1,1 – 2,0), a nakon dodatka 5 % SW detektovana je srednja obezbeđenost organskim ugljenikom.

Tabela 23. Obezbeđenost zemljišta organskim ugljenikom [362]

Tip zemljišta	Sadržaj organskog C (%)
Veoma nisko obezbeđeno	< 1,0
Nisko obezbeđeno	1,1 – 2,0
Srednje obezbeđeno	2,1 – 6,0
Visoko obezbeđeno	> 6,0

4.6.7. Uticaj na sadržaj azota

Sadržaj azota (0,17 %) je u kontrolnom zemljištu bio umerenog nivoa (Tabela 24), a sadržaj u SW značajno niži (0,045 %) u poređenju sa kontrolnim zemljištem (Slika 58). Ovaj parametar je, nakon svih primenjenih tretmana, ostao u okviru vrednosti karakterističnih za polazno zemljište.



Slika 58. Poređenje sadržaja azota u aditivu (SW), kontrolnom zemljištu (S) i uzorcima zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %).

Tabela 24. Podela zemljišta na osnovu sadržaja ukupnog azota [363]

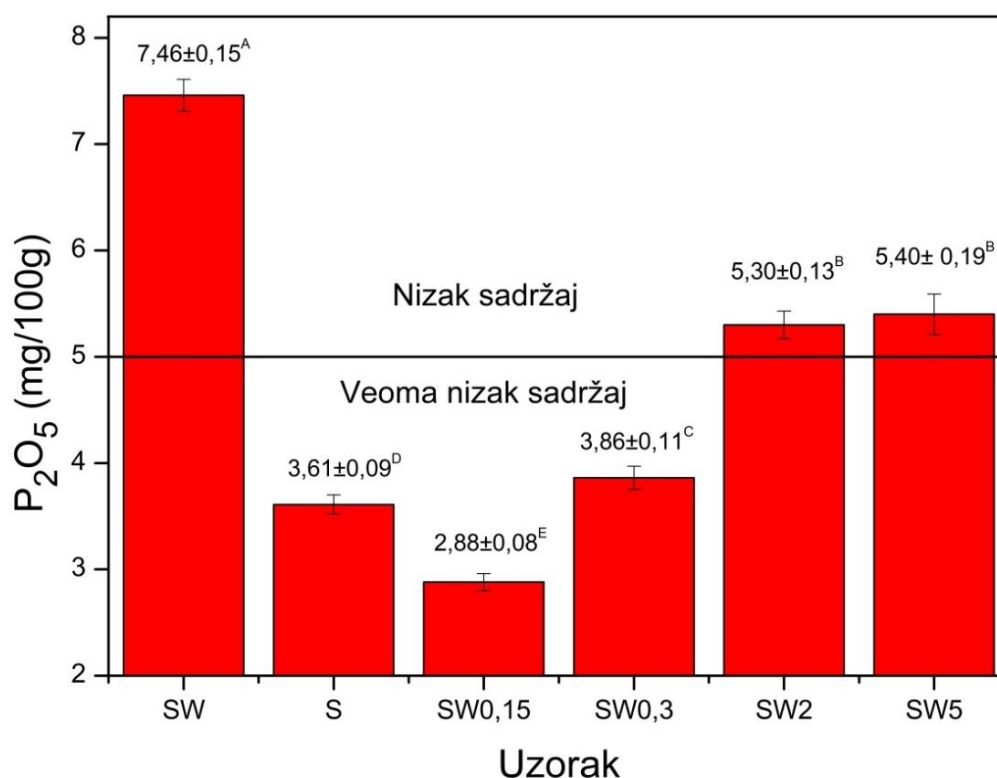
Tip zemljišta	Sadržaj N (%)
Siromašno	0 – 0,09
Srednje obezbeđeno	0,10 – 0,20
Dobro obezbeđeno	> 0,20

Azot nije sastavni deo matične stene, zbog čega u zemljište ne dospeva raspadanjem minerala, već azotofiksacijom, razlaganjem organske materije i upotrebom mineralnih đubriva [363]. Može se naći u porama zemljišta u obliku gasa (N_2), a osim toga i kao sastavni deo organske materije i u neorganskom (mineralnom) obliku [363], [364]. Organski oblik nije direktno dostupan biljkama, predstavlja rezervoar ovog makronutrijenta, koji razlaganjem (mineralizacijom) organske materije prelazi u neorganski oblik (NH_4^+ i NO_3^- jon), dostupan biljkama [363], [364]. pH vrednost zemljišta utiče na aktivnost mikroorganizama, a samim tim i na stepen nitrifikacije [352]. Ovaj proces je redukovano na $pH < 6$ [352], pa se može očekivati da će dodatak SW i porast pH zemljišta pozitivno uticati na aktivnost mikroorganizama u dužem vremenskom periodu.

4.6.8. Uticaj na sadržaj dostupnog fosfora

Fosfor je u zemljištu prisutan u organskom i neorganskom obliku. Organski fosfor vodi poreklo od razlaganja biljaka i mikroorganizama, dok su glavni izvori neorganskog Al, Fe i Ca fosfati. U zemljišnom rastvoru se može naći u dva anjonska oblika, čija koncentracija zavisi od pH vrednosti sredine – $H_2PO_4^{4-}$ (kisel) i HPO_4^{2-} (neutralna i alkalna) [22], [352].

Sadržaj dostupnog fosfora u zemljištu je iznosio 3,61 mg $P_2O_5/100$ g (Slika 59). Ovaj rezultat odgovara sadržaju dostupnog fosfora u zemljištima centralne Srbije [271], [272]. U kiselim zemljištima njegova količina može biti niska zbog vezivanja za slobodne jone Al^{3+} i Fe^{3+} ili za pozitivno naelektrisane površine hidroksida Al, Fe i Mn [352].



Slika 59. Poređenje sadržaja dostupnog fosfora u aditivu (SW), kontrolnom zemljištu (S) i uzorcima zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %).

U odnosu na kontrolno zemljište, u otpadnim ljušturama školjki je sadržaj dostupnog fosfora bio značajno veći (7,46 mg P₂O₅/100 g). U literaturi se se može pronaći podatak o ukupnom sadržaju fosfora u ljušturama ostriga (0,204 % P₂O₅) [184], pa poređenje sa vrednošću dobijenom u ovom istraživanju ukazuje da je samo deo ukupnog sadržaja fosfora u ljušturama dostupan biljkama.

U uzorcima zemljišta tretiranog dozama od 0,3 %, 2 % i 5 % SW, sadržaj dostupnog fosfora je bio u značajnom porastu u odnosu na kontrolno zemljište, dok između tretmana sa 2 % i 5 % nije detektovana značajna razlika (Slika 59). Maksimalna vrednost iznosila je 5,40 mg P₂O₅/100 g u uzorku SW5.

Na osnovu klasifikacije zemljišta prema sadržaju lako dostupnog fosfora (Tabela 25), kontrolno zemljište spada u grupu sa veoma niskim sadržajem ovog esencijalnog elementa [365], [366]. Nakon tretmana dozama od 2 i 5 % SW, zemljište prelazi u kategoriju zemljišta sa niskim sadržajem dostupnog P.

Tabela 25. Klasifikacija zemljišta prema sadržaju lako dostupnog fosfora i kalijuma [365], [366].

Sadržaj dostupnog P i K	P ₂ O ₅ i K ₂ O (mg/100 g)
Veoma nizak	< 5
Nizak	5,01 – 10,00
Srednji	10,01 – 15,00
Optimalni	15,01 – 25,00
Visok	25,01 – 40,00
Veoma visok	41,01 – 50,00
Štetan	> 50,01

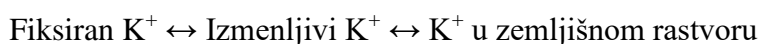
S obzirom da je analiza kontrolnog zemljišta pokazala izražen nedostatak fosfora i veoma kiselu reakciju, moguće je i da je porast pH vrednosti zemljišta izazvan dodatkom SW posredno uticao na faktore koji regulišu dostupnost ovog elementa. Sa porastom pH vrednosti zemljišta menja se raspodela jonskih vrsta fosfora i povećava se udeo HPO₄²⁻ jona koji se lako adsorbuje u zemljištu. U isto vreme, površinski elektrostatički potencijal čestica postaje negativniji sa porastom pH, kapacitet anjonske izmene zemljišta se smanjuje i dovodi do veće mobilnosti i dostupnosti anjonskih formi fosfora [352]. Taloženje fosfora u obliku fosfata kalijuma može dovesti do smanjenja mobilnosti i dostupnosti, naročito pri pH vrednostima većim od 7.

Povećana dostupnost fosfora je uočena i u istraživanju primene mlevenih ljuštura ostriga u kiselom zemljištu koje su sprovedeli Lee i saradnici [209]. Nasuprot tome, u istraživanju Alvareza i saradnika, u zemljištu sa visokom koncentracijom dostupnog fosfora (91,1 mg P₂O₅/100 g) smanjena dostupnost je zabeležena nakon tretmana sa kalcifikovanim ljušturama dagnji, što se može objasniti taloženjem nerastvornog kalcijum-fosfata [10].

4.6.9. Uticaj na sadržaj dostupnog kalijuma

Ukupna koncentracija kalijuma u zemljištu zavisi od sastava matične stene, spiranja i izluživanja iz minerala u zemljištu, tipa minerala gline, teksture zemljišta, sadržaja organske materije, vlažnosti, koncentracije drugih katjona, vrsta biljaka koje na njemu rastu i dodavanja đubriva koja sadrže kalijum [367], [368]. Ovaj element se u zemljištu javlja u nekoliko oblika [22], [367], [368]: (I) Nerastvoran i nedostupan biljkama, kao sastavni deo kristalne rešetke liskuna, feldspata i minerala gline (90 – 98 %). Međutim, spiranjem se male količine K⁺ jona mogu osloboditi i preći u drugi oblik. (II) Fiksiran između slojeva minerala gline, relativno dostupan biljkama (1 – 10 %). Promenom uslova sredine može se postepeno oslobađati i preći u (III) izmenljivi oblik, pristupačan biljkama – sorbovan za zemljišne koloide, minerale gline i organsku materiju (1 – 2 %). (IV) Prisutan u zemljišnom rastvoru i odmah dostupan biljkama (0,1 – 1 %).

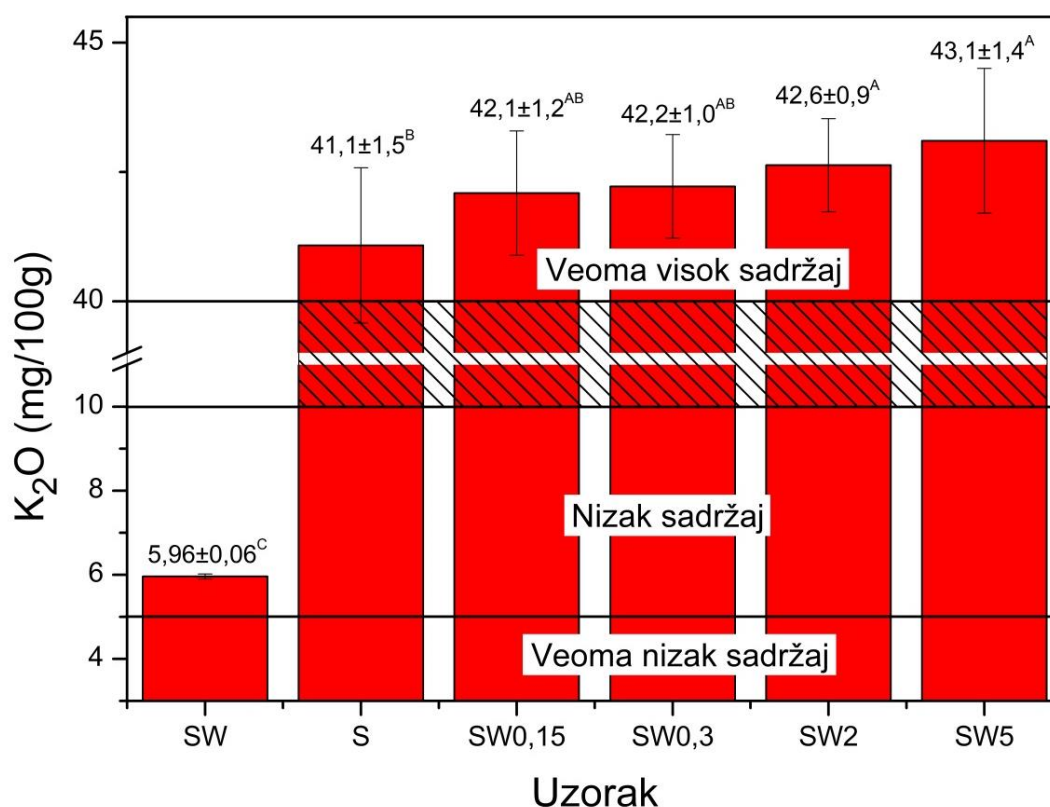
Između ovih oblika K postoji stanje dinamičke ravnoteže, koja se menja sa promenom koncentracije nekog od oblika u zavisnosti od uslova sredine [22], [368]:



Količina dostupnog kalijuma je u kontrolnom zemljištu iznosila 41,1 mg K₂O/100 g (Slika 60), pa se na osnovu klasifikacije prikazane u Tabeli 25 svrstava u zemljišta sa veoma visokom dostupnošću ovog esencijalnog elementa. Izmerena vrednost je najverovatnije rezultat intenzivne upotrebe đubriva, prakse koja je uobičajena kod upravljanja poljoprivrednim zemljištima u centralnoj Srbiji [271], [272].

Sadržaj dostupnog kalijuma je u ljušturama školjki bio značajno manji nego u kontrolnom zemljištu, a nakon tretmana dodatkom 2 % i 5 % SW, dostupnost kalijuma je bila značajno veća u odnosu kontrolno zemljište (Slika 60). Rezultati ukazuju na to da je porast koncentracije dostupnog kalijuma izazvana promenom svojstava zemljišta nakon dodatka aditiva.

Nakon svih tretmana, sadržaj dostupnog kalijuma je bio na nivou vrlo visokih vrednosti (Tabela 25).



Slika 60. Poređenje sadržaja dostupnog kalijuma u aditivu (SW), kontrolnom zemljištu (S) i uzorcima zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %).

4.6.10. Korelacije esencijalnih svojstava zemljišta

Korelacionom analizom ispitana je međusobna zavisnost esencijalnih fizičko-hemijskih svojstava zemljišta, a njihov značaj određen je izračunavanjem Pirsonovog koeficijenta korelacije. Svi rezultati korelacione analize su prikazani u Tabeli 26, a označene su korelacije statistički značajne pri nivoima pouzdanosti od 99 % ($p < 0,01$) i 95 % ($p < 0,05$).

Tabela 26. Pirsonov koeficijent korelacije za ispitivana fizičko-hemijska svojstva zemljišta

	CaCO ₃ (%)	CEC (meq/100 g)	N (%)	C _{organski} (%)	P ₂ O ₅ (mg/100 g)	K ₂ O (mg/100 g)	pH _{H2O} 1:2	EC _{1:2} (dS/m)	Krupan pesak (%)	Sitan pesak (%)	Prah (%)
CEC (meq/100 g)	0,098										
N (%)	-0,130	0,095									
C _{organski} (%)	0,989**	0,098	-0,131								
P ₂ O ₅ (mg/100 g)	0,828	-0,244	0,283	0,795							
K ₂ O (mg/100 g)	0,823	0,225	0,228	0,880*	0,710						
pH _{H2O} 1:2	0,823	0,151	0,373	0,857	0,822	0,975**					
EC _{1:2} (dS/m)	0,711	0,068	0,599	0,693	0,900*	0,790	0,906*				
Krupan pesak (%)	-0,496	-0,728	0,203	-0,565	-0,022	-0,654	-0,498	-0,175			
Sitan pesak (%)	0,827	-0,197	0,140	0,757	0,956*	0,556	0,679	0,806	0,037		
Prah (%)	-0,379	0,584	0,401	-0,282	-0,484	0,146	0,054	-0,100	-0,481	-0,653	
Glina (%)	-0,513	0,454	-0,319	-0,426	-0,861	-0,259	-0,444	-0,706	-0,448	-0,903*	0,710

* $p < 0,05$, ** $p < 0,01$

Između sadržaja kalcijum-karbonata i organskog ugljenika u zemljištu postoji značajna pozitivna korelacija ($p < 0,01$) koja ukazuje na SW kao izvor karbonata i organskog ugljenika u zemljištu. Sadržaj dostupnog kalijuma bio je u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa pH zemljišta ($p < 0,01$) i sadržajem organskog ugljenika ($p < 0,05$). Takođe, pH i EC zemljišta su parametri u međusobnoj pozitivnoj korelaciji ($p < 0,05$). Sadržaj dostupnog fosfora bio je u pozitivnoj korelaciji sa frakcijom sitnog peska ($p < 0,05$) i EC zemljišta ($p < 0,05$). S obzirom da su porast sadržaja sitnog peska i EC vrednosti zemljišta povezani sa dodatkom SW, kao i činjenica da porast dostupne P-frakcije nije u statistički značajnoj korelaciji sa porastom pH zemljišta, može se zaključiti da porast dostupnosti fosfora nije uzrokovan njegovim oslobađanjem iz zemljišnih kompleksa, već SW predstavlja njegov izvor. Između sitnog peska i gline, postoji negativna korelacija pri nivou pouzdanosti od 95 % ($p < 0,05$).

4.6.11. Ukupna koncentracija odabranih elemenata u SW i zemljištu pre i nakon tretmana

Ukupne koncentracije različitih elemenata u otpadnim ljušturama školjki, kontrolnom zemljištu i tretiranim uzorcima date su u Tabeli 27. Prikazane su srednje vrednosti tri replikata kao i rezultati Fisher-ovog testa najmanje značajnih razlika (LSD), pri odabranom nivou pouzdanosti od 95 % ($p < 0,05$).

Tabela 27. Ukupna koncentracija odabranih elemenata u aditivu SW, kontrolnom zemljištu i uzorcima zemljišta nakon tretmana različitim dozama SW (0,15 %, 0,3 %, 2 % i 5 %)

mg/kg	Uzorak					
	SW	S	SW0,15	SW0,3	SW2	SW5
Al	8,240±0,454 ^B	52710±2903 ^A	52810±2903 ^A	51240±2822 ^A	50170±2763 ^A	51510±2837 ^A
As	0 ^B	1,073±0,043 ^A	N	N	N	N
Ca	411000±22,158 ^A	7006±378 ^C	7157±386 ^C	7603±410 ^C	16046±865 ^{BC}	31567±1702 ^B
Cd	0 ^B	0,524±0,028 ^A	N	N	N	N
Co	0 ^B	19,49±1,05 ^A	N	N	N	N
Cr	1,181±0,051 ^D	30,03±1,70 ^A	27,26±1,18 ^B	21,60±0,94 ^C	26,11±1,13 ^B	27,74±1,20 ^B
Cu	1,291±0,056 ^B	219,2±9,5 ^{A*}	215,2±8,3 ^{A*}	213,4±0,7 ^{A*}	219,9±6,5 ^{A*}	219,1±5,9 ^{A*}
Fe	43,22±1,88 ^B	42750±2056 ^A	42110±1828 ^A	41810±1915 ^A	42770±1357 ^A	41910±1119 ^A
K	86,87±3,77 ^D	4645±202 ^A	3367±156 ^C	3600±116 ^C	3501±152 ^C	4078±147 ^B
Mg	198,4±10,6 ^C	6804±295 ^A	6269±172 ^B	5961±229 ^B	6150±257 ^B	6162±277 ^B
Mn	11,16±0,68 ^D	1070±46 ^{AB}	1113±58 ^A	1027±34 ^{BC}	997,9±43,3 ^{BC}	994,9±33,1 ^C
Na	4484±195 ^A	387,7±18,8 ^C	317,5±11,2 ^C	371,9±16,1 ^C	450,7±19,6 ^C	665,7±29,8 ^B
Ni	0,192±0,008 ^B	19,80±1,06 ^A	19,77±0,68 ^A	20,26±0,78 ^A	19,25±0,71 ^A	20,61±0,82 ^A
Pb	0 ^B	27,56±1,52 ^A	N	N	N	N
V	0 ^B	131,1±5,7 ^{A **}	N	N	N	N
Zn	1,430±0,0420 ^C	106,5±6,3 ^A	104,8±3,5 ^A	103,6±5,5 ^{AB}	96,49±4,8 ^B	97,16±4,1 ^B

* koncentracije ukazuju na postojanje ekoloških rizika u industrijskom zemljištu prema finskom propisu [369], i potrebu za sprovođenjem remedijacionih mera prema srpskoj uredbi [370].

** koncentracija prevazilazi granične vrednosti prema finskoj [369] i srpskoj regulativi [370].

N – promena ukupne koncentracije nije praćena

Koncentracije odabranih elemenata u kontrolnom zemljištu su upoređene sa Finskim propisom [369] (Tabela 28), koji se smatra dobrom aproksimacijom srednjih vrednosti više različitih evropskih propisa i kao takav je bio osnova za karakterizaciju statusa zagađenosti evropskog zemljišta [371]. U ovom dokumentu, granična vrednost se primenjuje na svim lokalitetima i pokazuje da li postoji potreba za daljom procenom i praćenjem stanja, a smernice se koriste za procenu ekoloških i zdravstvenih rizika kod prekoračenja graničnih vrednosti. Smernice viših vrednosti su postavljene za zemljište u industrijskim zonama i u blizini puteva, a nižih vrednosti za zemljišta druge namene. Izmerene koncentracije su takođe upoređene i sa vrednostima graničnih i remedijacionih koncentracija definisanih Uredbom Republike Srbije o Programu sistemskog praćenja zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa [370] (Tabela 28).

Tabela 28. Granične koncentracije metala u zemljištu i smernice za koncentracije koje predstavljaju ekološki ili zdravstveni rizik u zemljištima različite namene prema finskim propisima [369], i granične i remedijacione koncentracije metala u zemljištu prema Uredbi Republike Srbije [370].

Element	Finski propisi			Srpski propisi	
	Smernice za procenu rizika			Granične vrednosti	Remedijacione vrednosti
	Granična vrednost (mg/kg)	Niža vrednost** (mg/kg)	Viša vrednost* (mg/kg)		
Sb	2	10 (t)	50 (e)	3	15
As	5	50 (e)	100 (e)	29	55
Cd	1	10 (e)	20 (e)	0,8	12
Co	20	100 (e)	250 (e)	9	240
Cr	100	200 (e)	300 (e)	100	380
Cu	100	150 (e)	200 (e)	36	190
Pb	60	200 (t)	750 (e)	85	530
Ni	50	100 (e)	150 (e)	35	210
Zn	200	250 (e)	400 (e)	140	720
V	100	150 (e)	250 (e)	42	250

* za zemljište u industrijskim zonama i u blizini puteva,

**za ostale namene zemljišta,

(e) - ekološki rizik, (t) - zdravstveni rizik

U kontrolnom zemljištu, koncentracije As, Cd, Cr, Ni, Pb i Zn su bile ispod obe granične vrednosti, dok je koncentracija Co (19,49 mg/kg) bila iznad granične vrednosti prema srpskim propisima, a ispod granične vrednosti propisane finskom regulativom. Koncentracija V (131,1 mg/kg) premašila je granične vrednosti definisane i finskom i srpskom regulativom, ali nije dostigla nivo rizičnih, odnosno remedijacionih vrednosti (Tabela 27). Koncentracija V u zemljištu širom sveta se kreće do 400 mg/kg, sa srednjom vrednošću od 150 mg/kg [372].

Ukupna koncentracija Cu (219,2 mg/kg) premašila je remedijacionu vrednost prema srpskoj regulativi, a prema finskoj ukazuje na postojanje ekoloških rizika i u zemljištu industrijskih zona (Tabele 27 i 28). Ovaj rezultat pokazuje da postoji značajan rizik za životnu sredinu i poremećaj funkcije zemljišta, za čiju zaštitu i popravku kvaliteta je potrebno primeniti odgovarajuće remedijacione mere. Rast biljnih kultura i njihova biomasa dramatično se smanjuju kada je ukupna koncentracija Cu veća od ~ 250 mg/kg [373].

Hemijska analiza je potvrdila visok ukupni sadržaj Ca (411000 mg/kg) u aditivu SW, kao i visoku koncentraciju Na (4484 mg/kg), dok je koncentracija ostalih ispitanih elemenata bila ili ispod praga detekcije ili značajno niža od one u kontrolnom zemljištu (Tabela 27).

Prema nedavno usvojenoj regulativi EU o kvalitetu koje moraju zadovoljiti đubriva i materijali za poboljšanje kvaliteta zemljišta da bi se plasirali na EU tržište otpadne ljuštore školjki, ispitane u ovom radu, na osnovu svojih svojstava se mogu svrstati u klasu materijala pogodnih za kalcizaciju zemljišta (engl. *Liming materials*) [374]. Ovaj materijal ispunjava zahteve u pogledu sadržaja toksičnih elemenata – Ni (< 90 mg/kg), Pb (< 120 mg/kg), neorganski As (< 40 mg/kg), Cr(VI) i Cd (< 2 mg/kg), kao i u pogledu sadržaja esencijalnih elemenata – Cu (< 300 mg/g) i Zn (< 800 mg/g).

Rezultati dobijeni za SW upoređeni su i sa Kanadskim propisom o mogućnosti primene industrijskih nusproizvoda u zemljištu [375], po kome su prema ukupnom sadržaju toksičnih i

potencijalno toksičnih elemenata klasifikovani u Klasu A (primena u zemljištu bez ograničenja) i Klasu B (ograničena primena u zemljištu). Sadržaj svih elemenata obuhvaćenih ovim propisom (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni) svrstava ispitivane ljuštore u materijal Klase A.

Nakon tretmana zemljišta rastućim dozama SW, koncentracija Ca u zemljištu raste i razlika postaje statistički značajna pri dozi SW od 5 % (Tabela 27). Koncentracija Na u zemljištu je takođe rasla sa povećanjem doze SW i značajna promena u odnosu na kontrolno zemljište je detektovana nakon primene 5 % SW.

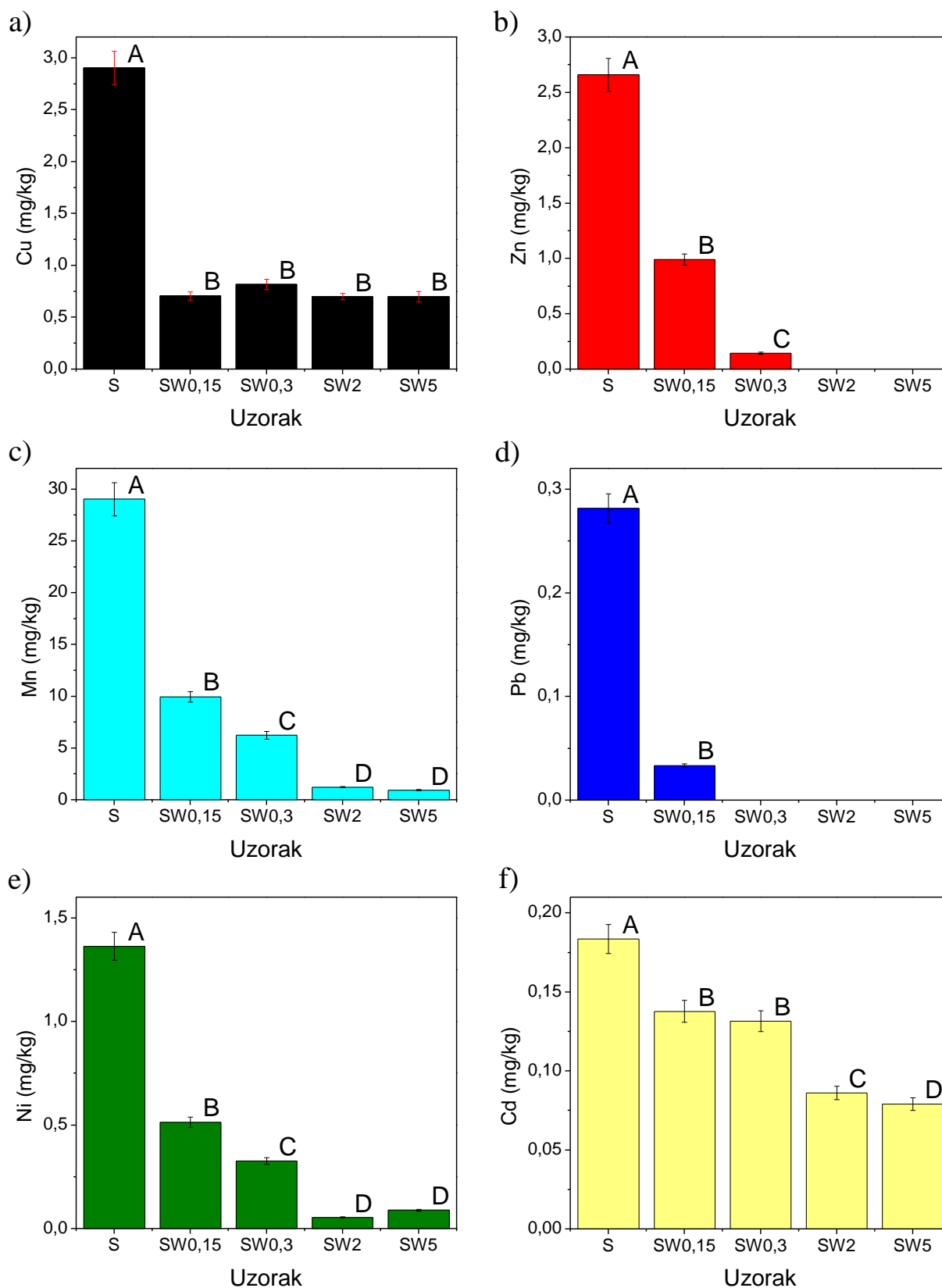
S obzirom na značajno višeukupne koncentracije Cu, Fe, Al i Ni u kontrolnom zemljištu nego u aditivu SW (Tabela 27), one se nisu značajno menjale nakon primenjenih tretmana, dok detektovano smanjenje sadržaja Cr, K, Mn, Mg i Zn u zavisnosti od doze SW (Tabela 27), može biti posledica „razblaženja“ uzorka zemljišta dodatkom aditiva.

4.6.12. Distribucija metala u zemljištu pre i nakon tretmana sa SW

Rizik po životnu sredinu i zdravlje ne mora nužno da postoji usled povećanih ukupnih koncentracija teških metala u zemljištu, već u velikoj meri zavisi od hemijskog oblika ovih polutanata [376]. Informacije dobijene razdvajanjem različitih hemijskih vrsta su od mnogo većeg značaja za procenu rizika, kao i efikasnosti remedijacije u kraćem i dužem vremenskom periodu.

Rezultati sekvencijalne ekstrakcije kontrolnog zemljišta i uzoraka zemljišta nakon tretmana, prikazani su okviru Slika 61 i 62 i u Tabeli P1, koja je data u Prilogu. Značaj količine dodatog aditiva SW na distribuciju Cu, Zn, Mn, Pb, Ni, Fe, Co i Cd u zemljištu analiziran je jednofaktorskom analizom varijanse (ANOVA) i Fisher-ovim testom najmanje značajnih razlika (LSD), pri nivou pouzdanosti od 95 % ($p < 0,05$) i 99 % ($p < 0,01$). Korelacija između svojstava zemljišta i distribucije metala prikazana je u Tabeli P2, u Prilogu.

S obzirom na veliku mobilnost i ekološki značaj, sadržaj metala u izmenljivoj frakciji (F1) je posebno prikazan (Slika 61). Najviša koncentracija Mn (29,05 mg/kg) izmerena je u F1 ekstraktu kontrolnog uzorka S, što pokazuje da ovaj metal ima najveću mobilnost u odnosu na ostale ispitivane metale. Porast rastvorljivosti Mn i njegove toksičnosti za biljke, ispod pH 6 se smatra jednim od najznačajnijih štetnih efekata zakišeljavanja zemljišta [352]. Iako je u kontrolnom zemljištu koncentracija Cu visoka, mali procenat se nalazi u rastvorljivom obliku (2,90 mg/g ili 1,3 %). Totalne koncentracije drugih metala izmerenih u F1 frakciji kontrolnog zemljišta S opadaju u nizu $Zn > Ni > Pb > Cd$, a koncentracije Fe i Co su bile ispod nivoa detekcije korišćene instrumentalne tehnike.



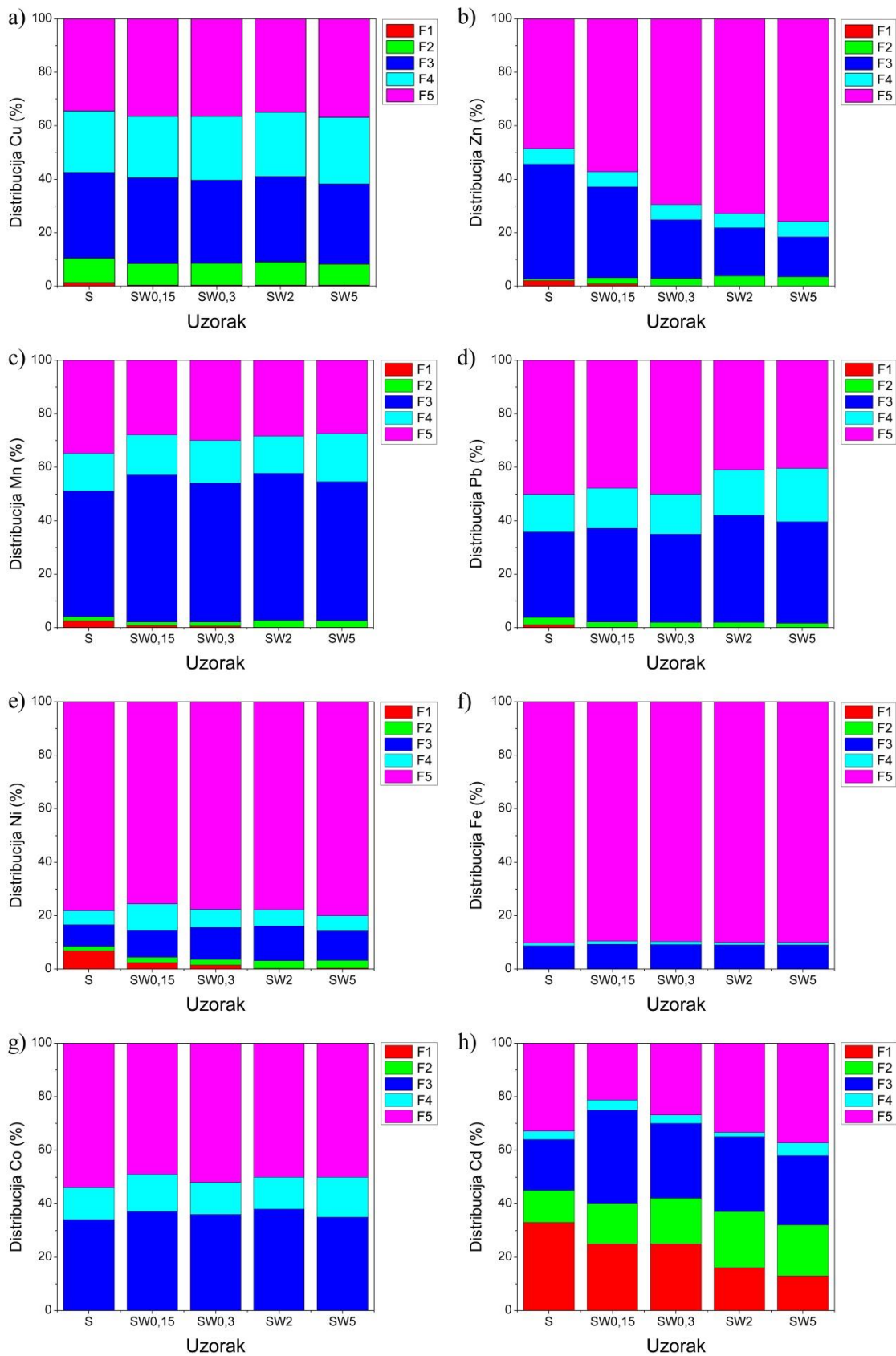
Slika 61. Koncentracije metala i statistički značajne razlike ($p < 0,05$) u izmenljivoj frakciji (F1) kontrolnog zemljišta i uzoraka nakon tretmana različitim dozama SW; Cu (a), Zn (b), Mn (c), Pb (d), Ni (e), i Cd (f).

Nakon primenjenih tretmana, sadržaj Cu u F1 se smanjio bez statistički značajnih razlika u odnosu na dozu SW, dok je smanjenje koncentracija Zn, Mn, Pb, Ni i Cd zavisilo od doze SW (Slika 61). Koncentracija Pb u F1 ekstraktu je opala ispod granice detekcije nakon tretmana sa 0,3 %, 2 % i 5 % SW (Slika 61). U slučaju Zn, Mn i Ni, statistički značajna razlika se nije javila samo između tretmana sa dve najveće doze SW, dok u slučaju Cd statistički značajna razlika nije detektovana između tretmana dozama od 0,15 % i 0,3 % (Slika 61).

Korelacija između pH zemljišta i sadržaja metala u F1 fazi nije bila statistički značajna za Cu, dok je kod ostalih katjona detektovanih u ovoj fazi korelacija bila statistički značajna i negativna za Zn (-0,908, $p < 0,05$), Mn (-0,935, $p < 0,05$), Ni (-0,935, $p < 0,05$) i Cd (-0,991, $p < 0,01$) (Tabela P2, u Prilogu). Ovi rezultati pokazuju da je promena pH vrednosti zemljišta bila statistički najznačajniji faktor stabilizacije ispitivanih metala. Takođe, sadržaj Cd u F1 je bio u negativnoj korelaciji sa sadržajem organskog ugljenika (-0,899, $p < 0,05$) i EC zemljišta (-0,891, $p < 0,05$).

Porast rastvorljivosti organskih kompleksa Cu pri višim pH vrednostima je najverovatnije objašnjenje razlika u ponašanju Cu i ostalih metala sa povećanjem doze aditiva [377]. Iako dostupnost rastvorljivih organskih Cu-kompleksnih jedinjenja biljkama nije poznata sa sigurnošću, pretpostavlja se da imaju nižu biološku efikasnost u poređenju sa slobodnim jonskim vrstama [377].

Procentualna distribucija Cu u svim frakcijama zemljišta, pre i posle tretmana otpadnim ljušturama školjki, je prikazana na Slici 62 (a). U kontrolnom zemljištu, Cu je najvećim delom ekstrahovan u okviru frakcije F5 (35 %), zatim F3 (32 %) i F4 (23 %), što ukazuje na uspostavljanje jakih hemijskih veza ovog metala sa rezidualnim mineralima, Fe i Mn oksidima i organskom frakcijom. Nakon primene SW, sadržaj Cu se, osim u F1, smanjio i u F2 frakciji, ali bez statistički značajne razlike u odnosu na dozu SW (Tabela P1, u Prilogu) i bez statistički značajnih korelacija sa svojstvima uzoraka (Tabela P2, u Prilogu). U frakcijama F3, F4 i F5 nije došlo do statistički značajnih promena sadržaja ovog metala. Količina Cu u frakciji F4 bila je u pozitivnoj korelaciji sa pH zemljišta (0,896, $p < 0,05$), sadržajem CaCO_3 (0,907, $p < 0,05$) i organskim ugljenikom (0,951, $p < 0,05$). S obzirom da je u ispitivanom zemljištu ukupna koncentracija Cu označena kao kritična, rezultati sekvencijalne ekstrakcije ukazuju na to da dodatak SW stabilise jone Cu njihovom redistribucijom iz najmobilnijih frakcija F1 i F2 u ostale frakcije. Doza SW nije imala značajnog efekta na ove promene, odnosno, povećanje pH vrednosti zemljišta preko pH 6 imalo je isti efekat.



Slika 62. Distribucija odabranih elemenata u različitim frakcijama zemljišta pre i nakon tretmana različitim dozama SW: Cu (a), Zn (b), Mn (c), Pb (d), Ni (e), Fe (f), Co (g), Cd (h). Frakcije su označene kao F1 – izmenljiva, F2 – karbonatna/rastvorljiva u kiselini, F3 – frakcija vezana za okside Fe i Mn/reduktabilna, F4 – frakcija vezana za organsku materiju/oksidabilna i F5 – rezidualna frakcija.

Povećanje doze aditiva je dovelo do statistički značajne promene distribucije Zn u svim frakcijama, osim u F4 (Slika 62 (b)), Tabela P1, u Prilogu). Smanjenje koncentracije Zn u frakcijama F1 i F3 bilo je praćeno povećanjem u frakcijama F2 i F5. Veza između ovih promena i pH vrednosti zemljišta je bila statistički značajna i pozitivna za frakcije F2 (0,996, $p < 0,01$) i F5 (0,955, $p < 0,05$), a pored F1 (-0,908, $p < 0,05$), negativna i za frakciju F3 (-0,961, $p < 0,01$).

Fe je u netretiranom zemljištu bilo distribuirano sa najvećim udelom u rezidualnoj F5 frakciji (90 %), a zatim i u F3 (8,6 %) (Slika 62 (f)), Tabela P1, u Prilogu). Dodatak SW je prouzrokovao smanjenje koncentracije Fe u fazi F2, koje je bilo u negativnoj korelaciji sa pH zemljišta (-0,926, $p < 0,05$). U F4 je došlo do malog, ali statistički značajnog smanjenja koncentracije Fe nakon tretmana zemljišta sa 2 % i 5 % SW. Ova faza je pokazala statistički značajnu negativnu korelaciju sa promenama u sadržaju dostupnog P (-0,925, $p < 0,05$).

U kontrolnom zemljištu, Mn je bio najzastupljeniji u frakcijama F3 (47 %) i F5 (34 %) (Slika 62 (c)). Tretman sa 2 % i 5 % SW je, pored značajnog smanjenja koncentracije ovog elementa u F1, doveo do povećanja u F2 fazi (Tabela P1, u Prilogu), koje je bilo u pozitivnoj korelaciji sa sadržajem dostupnog P (0,976, $p < 0,01$) i elektroprovodljivošću (0,957, $p < 0,05$). F4 frakcija Mn je bila u pozitivnoj korelaciji sa organskim ugljenikom (0,889, $p < 0,05$).

Pb je u kontrolnom zemljištu bilo najzastupljenije u frakcijama F5 (50 %) i F3 (32 %) (Slika 62 (d)). Nakon primene SW, došlo je do značajnog smanjenja koncentracije u frakcijama F1 i F2 i F5 kao i povećanja u F3 i F4. Sadržaj Pb u frakciji F2 je u negativnoj korelaciji sa pH (-0,885, $p < 0,05$), dok je sadržaj u F3 u pozitivnoj korelaciji sa EC (0,957, $p < 0,05$). Pozitivna korelacija između Pb u F4 frakciji i sadržaja organskog ugljenika (0,990), kao i CaCO_3 (0,992), prisutna je pri nivou pouzdanosti od 99 % ($p < 0,01$). Korelacija između sadržaja Pb u F5 frakciji i CaCO_3 (-0,882, $p < 0,05$), kao i EC (-0,902, $p < 0,05$) je bila negativna.

Redukcija izmenljivog Ni je bila praćena istovremenim povećanjem njegove koncentracije u frakcijama F2 i F3, a značaj promena je zavisio od doze SW (Slika 62 (e)). Redistribucija Ni u fazu F2 pokazala je značajnu pozitivnu korelaciju sa promenama više svojstava zemljišta nakon tretmana: pH (0,976, $p < 0,01$), EC (0,967, $p < 0,01$) i P (0,895, $p < 0,05$).

U kontrolnom zemljištu Co je bio akumuliran u frakcijama F5 (54 %) i F3 (34 %) (Slika 62 (g)). Sadržaj Co u F2 ekstraktu je nakon svih tretmana opao ispod granice detekcije, a detektovano je povećanje sadržaja u F4 (Tabela P1, u Prilogu). Nisu uočene statistički značajne korelacije sa svojstvima zemljišta.

Najmobilniji katjon u ispitivanom zemljištu je bio Cd, sa 33 % u F1 i 12 % u frakciji F2 (Slika 62 (h)). Uočeno statistički značajno smanjenje sadržaja Cd u frakciji F1 je povezano sa povećanjem koncentracije Cd u F2 i F3, nakon dodatka SW (Tabela P1, u Prilogu). Sadržaj Cd u frakciji F2 bio je pozitivno korelisan sa vrednostima pH zemljišta (0,951, $p < 0,05$) i vrednostima EC (0,936, $p < 0,05$). Do statistički značajnih promena u koncentraciji dolazi i u frakcijama F4 i F5, a promene zavise od količine aditiva.

Primena SW kao aditiva dovela je do statistički značajnih promena u distribuciji ispitivanih metala, u pravcu smanjenja njihove mobilnosti u zemljištu. Smanjenje koncentracije metala u frakcijama F1 i F2 je posebno značajno s obzirom da se smanjenjem mobilnosti sprečava njihova dalja migracija u dublje slojeve zemljišta i podzemne vode, kao i ulazak u lance ishrane. Međutim, različiti aditivi mogu imati i negativan uticaj na svojstva zemljišta, jer promena distribucije nekih esencijalnih elemenata može dovesti do nemogućnosti njihovog usvajanja od strane biljaka. Na primer, u ispitivanom zemljištu, primena SW je doprinela značajnom smanjenju koncentracije Zn u frakciji F1, a primena 2 % i 5 % ovog aditiva i do potpune redistribucije Zn iz ove frakcije u ostale, i povećanja koncentracije u F5 (Tabela P1, u Prilogu).

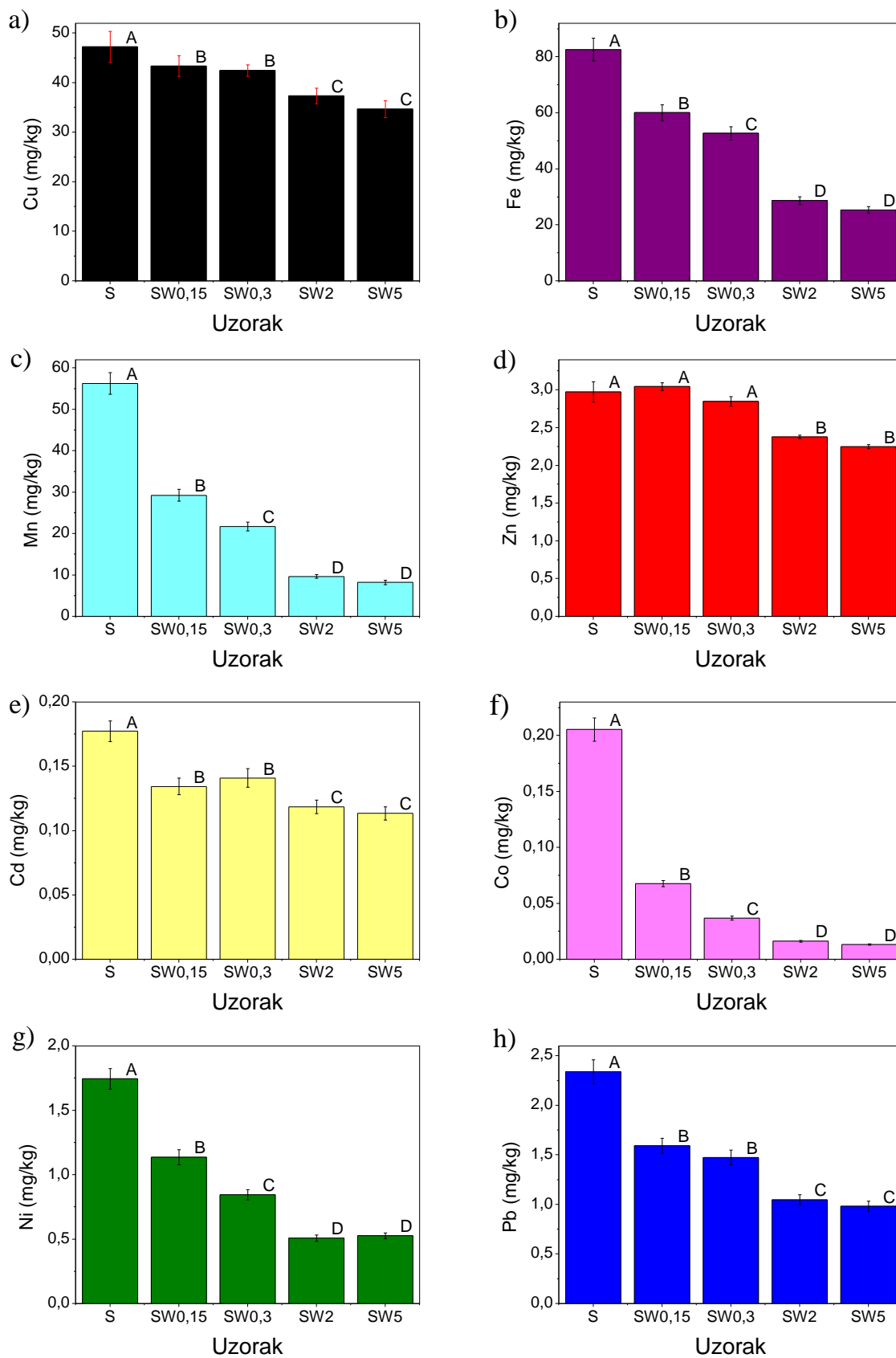
4.6.13. Biodostupnost odabranih metala u zemljištu pre i nakon tretmana

Primena otpadnih ljuštura školjki za popravljavanje fizičko-hemijskih svojstava zemljišta može uticati na promenu biodostupnosti esencijalnih elemenata (Cu, Zn, Fe, Mn) koji su značajni za pravilan rast i razvoj biljaka, kao i drugih metala (Ni, Pb, Co i Cd). Rezultati DTPA testa kontrolnog i tretiranih uzoraka zemljišta prikazani su grafički na Slici 63, a vrednosti su date u Tabeli P4 u Prilogu.

Primenjeni DTPA test je opimizovan za zemljišta čija je pH vrednost bliska neutralnoj i kod ovih zemljišta je određena biodostupnost u boljoj korelaciji sa sadržajem mikronutrijenata u biljnom materijalu. Sa druge strane, istraživanje primenljivosti različitih testova za određivanje biodostupnosti Cu u kiselim zemljištima je pokazala da su i rezultati DTPA (pH 7,3) testa u značajnoj pozitivnoj korelaciji sa koncentracijom Cu u biljnom materijalu [378]. Analiza biodostupnosti mikroelemenata u 317 uzoraka zemljišta Luizijane pH vrednosti u rasponu od 4,2 do 8,3, pokazala je dobru korelaciju između koncentracija Cu i Zn ekstrahovanih DTPA testom i Melich 3 rastvorom, kao i dobru korelaciju ekstrahovanih Fe i Mn u zemljištima pH vrednosti $pH < 6,5$, ukazujući na potencijal primene DTPA i u kiselim zemljištima [379]. S obzirom da je kontrolno zemljište kisele reakcije, apsolutne vrednosti dobijene DTPA testom treba posmatrati sa dozom rezerve, a uzete su u obzir radi poređenja.

Sadržaj dostupnih mikronutrijenata u polaznom zemljištu opada sledećim redosledom: Fe (82,6 mg/g) > Mn (56,3 mg/g) > Cu (47,2 mg/g) > Zn (2,9 mg/g). Nakon dodavanja SW, kao i sa povećanjem doze dodatog materijala, došlo je do smanjenja koncentracija ispitivanih elemenata u DTPA ekstraktu.

Detektovane su statistički značajne razlike u biodostupnosti ispitivanih metala u polaznom i tretiranom zemljištu, a primenjene doze SW su imale različite efekte na dostupnost pojedinih metala (Slika 63). Već nakon zamešavanja zemljišta sa najmanjom dozom SW od 0,15 % došlo je do značajnog smanjenja biodostupnosti svih ispitivanih elemenata, sa izuzetkom Zn. Generalno, između uzoraka SW2 i SW5 nije bilo statistički značajne razlike u biodostupnosti esencijalnih mikronutrijenata i ostalih ispitivanih metala.



Slika 63. Sadržaj dostupnih mikronutrijenata i drugih metala u zemljištu (DTPA test) pre i nakon tretmana različitim dozama SW, sa rezultatima jednofaktorske analize varijanse (ANOVA) i Fisherovog testa najmanje značajnih razlika (LSD) pri odabranom nivou pouzdanosti od 95 % ($p < 0,05$); Cu (a), Fe (b), Mn (c), Zn (d), Cd (e), Co (f), Ni (g) i Pb (h).

Određivanje kritičnih koncentracija biodostupnih mikronutrijenata Fe, Mn, Cu i Zn u zemljištu je predmet mnogih istraživanja koja su ukazala na razlike između testova, značaj tipa i svojstava zemljišta, kao i specifičnosti vezanih za biljne kulture [380]. Interpretacije rezultata DTPA testa se takođe razlikuju u literaturi. Lindsay i Norvell [298] su kao kritične koncentracije mikronutrijenata za kurukuz odredili 0,2 mg/kg Cu, 0,8 mg/kg Zn, 1,0 mg/kg Mn i 4,5 mg/kg Fe. Analizom sadržaja mikronutrijenata u zemljištima širom sveta, vrednosti određene DTPA ekstrakcijom < 2 – 5 mg/kg za Mn, odnosno < 0,4 – 0,6 mg/kg za Zn, su navedene kao realističnije i univerzalnije [381]. Primena SW u svim varijantama tretmana nije dovela do smanjenja biodostupnosti mikroelemenata ispod nivoa pogodnih za rast i razvoj biljaka. U isto vreme, dodatak SW je uticao na smanjenje biodostupnosti drugih ispitivanih metala, Pb, Cd, Co i Ni.

Koncentracije elemenata određene DTPA u svim ispitivanim uzorcima nalaze se unutar granica publikovanih u dostupnoj literaturi za zemljišta različitih tipova i namene u Republici Srbiji [382]–[384], sa izuzetkom Cu (maksimalna publikovana vrednost 30,2 mg/kg) [383].

Takođe, prema agroekonomskom priručniku za analizu zemljišta i biljaka [385] preporučene vrednosti mikronutrijenata u zemljištu su nešto drugačije (Tabela 29).

Tabela 29. Preporučene referentne vrednosti za koncentraciju mikronutrijenata u DTPA ekstraktu [385]

Sadržaj (mg/kg)					
	Veoma nizak	Nizak	Srednji	Visok	Veoma visok
Cu	0 – 0,3	0,3 – 0,8	0,9 – 1,2	1,3 – 2,5	> 2,5
Fe	0 – 5	6 – 10	11 – 16	17 – 25	> 25
Mn	0 – 4	5 – 8	9 – 12	13 – 30	> 30
Zn	0 – 0,5	0,5 – 1,0	1,1 – 3,0	3,1 – 6,0	> 6,0

Poređenjem izmerenih vrednosti sa preporučenim sadržajem mikronutrijenata u zemljištu (Tabela 29). Koncentracija Cu i Fe je ostala na visokom nivou i nakon primene SW. Takođe, nakon primene SW u svim ispitivanim dozama, dostupnost Zn je ostala na nivou srednje obezbeđenosti. Doza SW je najviše uticala na koncentraciju dostupnog Mn, koja je u netretiranom zemljištu bila veoma visoka. Nakon primene 0,15 % i 0,3 % SW, koncentracija dostupnog Mn je na nivou visokih vrednosti, a sa daljim povećanjem doze, koncentracija je u okviru srednjih i niskih vrednosti. Međutim, mora se uzeti u obzir da su navedene vrednosti date kao preporuka koja ne mora biti u skladu sa realnim potrebama određenih biljnih kultura, jer potrebe za mikronutrijentima zavise od vrste useva, očekivanog prinosa, pH vrednosti i drugih svojstava zemljišta [385].

Povišene koncentracije Cu u zemljištu indukuju toksične efekte u vidu slabijeg razvijanja korena i hloroze listova, koji dovode do smanjenja prinosa i kvaliteta useva. Različite biljne kulture ispoljavaju i različiti stepen tolerancije prema povišenim koncentracijama biodostupnog Cu. Kao kritična gornja granica biodostupnog Cu (DTPA test) za prinos boranije određena je vrednost od 20 mg/kg [386]. Studija uticaja povećanja koncentracije Cu u zemljištu na rast i razvoj povrtarskih kultura pokazala je da Cu ispoljava fitotoksične efekte u vidu smanjenja suve materije prinosa za 10 %, pri biodostupnim koncentracijama (DTPA test) od 50,6 mg/kg za kineski kupus, do 92,1 mg/kg za list celera [387]. Poređenja rezultata ovog rada sa dostupnom literaturom pokazuju da koncentracija biodostupnog Cu i nakon tretmana sa 2 – 5 % SW može imati neželjene efekte na rast i prinos osetljivijih kultura.

Biodostupne koncentracije ispitivanih metala su međusobno bile u statistički značajnoj pozitivnoj korelaciji, sa izuzetkom veze između Cu i Co, kao i Zn koji je bio u statistički značajnoj pozitivnoj korelaciji samo sa biodostupnim Cu (Tabela P3, u Prilogu).

Veza između distribucije i biodostupnosti metala je ispitana korelacionom analizom, a značaj je određen izračunavanjem Pirsonovog koeficijenta korelacije (Tabela P5, u Prilogu). Prisutna je statistički značajna pozitivna korelacija između najmobilnije F1 frakcije i biodostupne frakcije Mn

($p < 0,01$), Ni ($p < 0,01$), Pb ($p < 0,05$) i Cd ($p < 0,05$). Biodostupnost je bila u pozitivnoj korelaciji sa sadržajem elemenata u F2 frakciji zemljišta za Fe ($p < 0,05$), Co ($p < 0,01$) i Pb ($p < 0,05$), dok je nasuprot tome, koncentracija biodostupnog Ni bila negativno korelisana sa sadržajem ovog elementa u frakcijama F2 ($p < 0,05$) i F3 ($p < 0,05$). Između biodostupnog Cu i Cu prisutnog u F4 frakciji postoji statistički značajna negativna korelacija ($p < 0,05$), koja ukazuje na to da se biodostupnost Cu smanjuje asocijativom ovog elementa sa organskom frakcijom.

Budući da je dodatak različitih količina SW u kontrolno zemljište prouzrokovao promene esencijalnih svojstava zemljišta, zavisnost biodostupnosti odabranih metala ispitana je u funkciji svojstava zemljišta korelacionom analizom (Tabela P6, u Prilogu).

Korelaciona analiza potvrđuje povezanost pH vrednosti zemljišta sa biodostupnošću svih ispitivanih metala. Između pH vrednosti zemljišta i biodostupnosti metala postoji statistički značajna ($p < 0,05$) negativna korelacija, što je u saglasnosti sa literaturom [380]. EC je statistički značajan ($p < 0,05$) i negativno korelisani faktor sa koncentracijama Cu, Zn i Fe u DTPA ekstraktu, što se može povezati sa uticajem doze SW na istovremeno povećanje pH i EC zemljišta. Takođe, biodostupnost Cu i Zn je u statistički značajnoj ($p < 0,05$) negativnoj korelaciji sa sadržajem karbonata i organskog ugljenika. U zemljištima sa visokim sadržajem CaCO_3 , biodostupnost mikronutrijenata je generalno manja [388]. Sa druge strane, u zavisnosti od ukupnog sadržaja i sastava, organska materija može imati različite efekte na mobilnost i biodostupnost pojedinih mikronutrijenata. Veliki afinitet Cu prema organskoj fazi zemljišta je čest uzrok smanjene biodostupnosti ovog esencijalnog elementa, usled građenja nerastvornih organometalnih kompleksa ili rastvornih kompleksa koje biljke teže usvajaju [380]. Pri nivou pouzdanosti od 99 %, detektovana je i negativna korelacija između biodostupnog Zn i sadržaja pristupačnog fosfora. Ovaj podatak ukazuje na mogućnost smanjenja količine biodostupnog Zn ispod koncentracija neophodnih za rast i razvoj biljaka u slučaju đubrenja zemljišta fosfatnim đubrivima [388].

5. Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije je ispitana mogućnost primene otpadnih ljuštura morskih školjki u separaciji odabranih teških metala iz vodene sredine i njihovoj stabilizaciji u zemljištu. Glavni ciljevi su bili ispitivanje uticaja različitih procesnih faktora i termičkih tretmana ljuštura na separaciju odabranih jona metala iz vodene sredine, kao i ispitivanje efekata dodavanja ljuštura školjki u kiselo i zagađeno zemljište na mobilnost odabranih jona metala i esencijalna agrohemijska svojstva zemljišta.

Na osnovu eksperimenata i dobijenih rezultata opisanih u prethodnim poglavljima, može se zaključiti sledeće:

- Mineraloški sastav otpadnih ljuštura školjki, korišćenih u ovom radu, prema rezultatima XRD i FT-IR analize, odgovara aragonitnom polimorfu kalcijum-karbonata. Podvrgavanjem ljuštura školjki termičkim tretmanima na temperaturama od 300 – 900 °C, aragonitna struktura prelazi u kalcitnu (300 – 400 °C), organske komponente se karbonizuju (500 – 600 °C), nakon čega dolazi do transformacije kalcita u kalcijum oksid (> 700 °C).
- Praćenjem uticaja vremena kontakta između sprasanih ljuštura školjki i vodenih rastvora odabranih teških metala konstantne početne koncentracije od 10^{-2} mol/L na kapacitet sorpcije, može se zaključiti da brzina reakcije i sorbovana količina zavise od vrste katjona. Kinetiku sorpcije najbolje opisuje model pseudo-drugog reda, a konstante brzine izračunate za ispitivane metale opadaju u nizu Cu^{2+} (0,229 g/mmol min) > Pb^{2+} (0,103 g/mmol min) > Zn^{2+} (0,015 g/mmol min) > Sr^{2+} (0,005 g/mmol min).
- Sorpcija jona Cu^{2+} je najbrža i odvija se na površini materijala, dok se kod ostalih ispitivanih metala, nakon početne brze faze koja traje do 30 minuta, uočava spora faza sa dominantnim procesima unutar-čestične difuzije i rastvaranja/taloženja. Obe faze sorpcije metala prati otpuštanje jona Ca^{2+} , pa je u ispitivanom vremenskom okviru molski odnos sorbovanih i otpuštenih jona ekvivalentan.
- Nakon kontakta SW i dejonizovane vode (slepa proba), kao i vodenih rastvora svih metala, iste početne molarne koncentracije, došlo je do naglog porasta pH od $\text{pH} \approx 5$ do vrednosti koje su ostale konstantne do kraja eksperimenta i to: $\text{pH} \approx 9,5$ (slepa proba), $\text{pH} \approx 8$ (Sr^{2+}), $\text{pH} \approx 7$ (Zn^{2+}), $\text{pH} \approx 5,7$ (Cu^{2+}) i $\text{pH} \approx 5,6$ (Pb^{2+}). U rastvorima Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+} jona, pH ravnoteža je dostignuta mnogo brže nego sorpciona ravnoteža, a procesi sorpcije jona metala i oslobađanja jona Ca^{2+} su se odvijali paralelno.
- Porast pH vrednosti polaznog rastvora sa pH 2 na pH 3 ima najveći uticaj na sorbovane količine jona odabranih metala, ravnotežnu pH vrednost i količinu jona Ca^{2+} otpuštenih iz SW, dok su promene ovih parametara neznatne sa daljim povećanjem pH do pH 6. Usled puferskog kapaciteta SW, proces sorpcije je praktično nezavisan od početnih pH vrednosti u širokom opsegu. Količina otpuštenih Ca^{2+} jona je veća u rastvorima jona metala u poređenju sa slepom probom i u korelaciji je sa sorbovanom količinom datog katjona.
- Oblik sorpcionih izoterma zavisi od vrste ispitivanih metala i njihove početne koncentracije i ukazuje na postojanje složenih interakcija između čvrste i tečne faze. Sorpcioni kapacitet SW za ispitivane jone metala pri višim početnim koncentracijama metala (5×10^{-3} – 3×10^{-2} mol/L) opada sledećim redosledom $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$, dok pri nižim koncentracijama (10^{-4} – 2×10^{-3} mol/L) opada u nizu $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$. Proces sorpcije jona Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} najbolje opisuje Langmuir-ova, a jona Sr^{2+} Freundlich-ova izoterma. Vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta su izračunate za one jone metala koji su pokazali dobro slaganje sa Langmuir-ovim modelom: $\text{Zn}^{2+} = 5,71$ mmol/g, $\text{Pb}^{2+} = 1,43$ mmol/g i $\text{Cu}^{2+} = 0,19$ mmol/g.

Stvarni maksimalni kapacitet SW za jone Zn^{2+} nije dostignut u ispitivanom koncentracionom opsegu.

- Reakcija SW sa vodenim rastvorima odabranih teških metala dovodi do porasta ravnotežnih pH vrednosti u odnosu na početnu, a ravnotežne pH vrednosti opadaju sa povećanjem količine sorbovanih jona od baznih vrednosti koje su karakteristične za nižu početnu koncentraciju metala (pH 9 – 9,5) do neutralnih i blago kiselih kod viših koncentracija (pH \approx 5). Za metale koji su podložni hidrolizi (Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+}), taloženje može biti jedan od mehanizama uklanjanja na višim pH.
- Kontaktom SW sa rastvorom metala dolazi do otpuštanja Ca^{2+} jona, a prisustvo linearne zavisnosti između količina sorbovanih i otpuštenih jona ukazuje na procese jonske izmene u aragonitnoj strukturi ljuštura ili rastvaranje aragonita i taloženje novih čvrstih faza pri dovoljno visokim koncentracijama jona metala. Sa izuzetkom jona Cu^{2+} , XRD analizom su detektovane nove čvrste faze nakon kontakta SW sa rastvorima jona metala početne koncentracije 10^{-2} mol/L – stroncijanit, hidrocinokit i ceruzit.
- Razvijanje modela neuronske mreže sa opštom regresijom (GRNN) omogućilo je definisanje i određivanje nelinearnih zavisnosti između faktora procesa i specifičnih svojstava katjona, kao i predviđanje efikasnosti sorpcije i krajnje pH vrednosti rastvora. Na osnovu vrednosti pojedinačnih faktora ujednačavanja (ISF), dobijenih nakon obučavanja GRNN, može se zaključiti da svi odabrani parametri, specifični za sorpcioni proces i metale, u određenoj meri utiču na efikasnost sorpcije i krajnju pH vrednost. Od najvećeg značaja za efikasnost procesa sorpcije su početna koncentracija (ISF = 3,00) i kovalentni radijus katjona (ISF = 2,89), dok je početna pH vrednost najmanje značajna (ISF = 0,36). Na krajnju pH vrednost najznačajniji uticaj su imali početna pH vrednost (ISF = 2,99) i početna koncentracija jona metala (ISF = 2,69), dok su proizvod rastvorljivosti karbonata (ISF = 0,49) i vreme kontakta najmanje značajni (ISF = 0,80).
- U višekomponentnim rastvorima istih molarnih koncentracija jona Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Sr^{2+} , a različitih ukupnih koncentracija smeše u opsegu 5×10^{-4} – 10^{-2} mol/L, dolazi do pojave kompeticije i promene ponašanja jona u odnosu na jednokomponentne rastvore. Dobijena izoterma za Pb^{2+} po obliku odgovara izoterma iz jednokomponentnih rastvora, ali je bez izraženog platoa, dok su izoterme za ostale metale nepravilnog oblika. Pri koncentracijama smeše $\geq 5 \times 10^{-3}$ mol/L sorpcija jona Cu^{2+} i Zn^{2+} je smanjena i/ili onemogućena, dok je sorpcija jona Sr^{2+} u uslovima kompeticije potpuno onemogućena pri svim početnim koncentracijama. Najveća efikasnost sorpcije se može uočiti kod jona Pb^{2+} , čiji maksimalni kapacitet sorpcije u ispitivanom opsegu koncentracija iznosi 0,37 mmol/g. Porast ukupne količine sorbovanih katjona praćen je linearnim porastom količine Ca^{2+} jona oslobođenih sa površine SW u tečnu fazu. U odnosu na jednokomponentne rastvore dolazi do promene selektivnosti SW prema ispitivanim metalima, koja u ovom slučaju opada u nizu $Pb^{2+} \gg Cu^{2+} > Zn^{2+} > Sr^{2+}$, a XRD analizom čvrstog ostatka detektovano je prisustvo samo jedne nove čvrste faze – ceruzita.
- Za uklanjanje jona metala iz vodenog rastvora koncentracije 10^{-2} mol/L termički tretiranim SW, najefikasnije su ljuštore žarene na temperaturama ≥ 800 °C (Cu^{2+} i Zn^{2+}), 700 °C (Pb^{2+}) i 500 °C (Sr^{2+}). Nakon reakcije odabranih termički tretiranih SW sa vodenim rastvorima Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} i Sr^{2+} , detektovane su nove čvrste faze (tenorit, masikot, kalcijum heksahidroksidicinkat i stroncijanit), što pokazuje da taloženje u ovom slučaju predstavlja glavni mehanizam uklanjanja jona iz vodenog rastvora. Pri temperaturama tretmana ≤ 700 °C molski odnos otpuštenog Ca^{2+} i sorbovanih jona je približno 1:1, dok na višim dolazi do naglog porasta u količini otpuštenih jona Ca^{2+} . Konverzija kalcijum karbonata u kalcijum oksid rezultira povećanjem pH vrednosti rastvora i povećanjem efikasnosti uklanjanja jona Cu^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} usled precipitacije. Efikasnost uklanjanja Pb^{2+} opada sa progresivnim povišenjem alkalnosti, najverovatnije kao posledica amfoternih svojstava hidroksida. Promene sastava SW izazvane visokim

temperaturama, rastvorljivost kalcijum oksida i visoke koncentracije Ca^{2+} jona u rastvoru, negativno utiču na uklanjanje Sr^{2+} iz rastvora.

- Primenom matrice potpunog faktorskog dizajna i konstruisanjem više tipova grafika određen je značaj variranja parametara procesa (vreme reakcije, veličina čestica, tip i doza SW) između dva nivoa, na efikasnost separacije Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Ni^{2+} iz realne otpadne vode, kao i na krajnju pH vrednost rastvora, pomoću netretiranih i termički tretiranih (900 °C) otpadnih ljuštura školjki. Najveći pozitivan uticaj na efikasnost separacije metala i krajnju pH vrednost ima – povećanje doze ljuštura, a negativan – povećanje veličine čestica. Uticaj tipa tretmana ljuštura se razlikuje od vrste katjona – termički tretirane su dovele do efikasnije separacije jona Cu^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} i viših krajnjih pH vrednosti rastvora, a netretirane do efikasnije separacije jona Pb^{2+} . Promena vremena kontakta imala je mali i pozitivan efekat na sve odgovore sistema. Separacija jona Fe^{3+} je nezavisna od promene tipa ljuštura i vremena kontakta.
- Za efikasnost uklanjanja jona Fe^{3+} i Pb^{2+} , pri intervalu poverenja od 95 %, od statističkog značaja su bili doza, granulacija i njihova međusobna interakcija. U izabranom intervalu poverenja nijedan efekat nije bio statistički značajan za separaciju jona Zn^{2+} iz otpadne vode. Pozitivan efekat na krajnju pH vrednost rastvora imali su tip i doza ljuštura, što znači da primena veće doze i termički tretiranih ljuštura dovodi do najvećih promena u pH vrednosti. Analizom interakcija između granulacije i doze ljuštura za koje je utvrđeno da imaju statistički značaj na proces uklanjanja jona Cu^{2+} , Fe^{3+} i Pb^{2+} , zaključeno je da variranje doze ljuštura ima izraženiji efekat kod primene grublje nego kod primene finije frakcije ljuštura, što znači da je slična efikasnost procesa uklanjanja jona Cu^{2+} , Fe^{3+} i Pb^{2+} postignuta primenom veće doze ljuštura krupnije granulacije i manje količine ljuštura finije granulacije.
- Porast pH preko 6 doveo je do naglog povećanja efikasnosti uklanjanja svih metala. pH vrednost na kojoj je dostiguta maksimalna efikasnost uklanjanja zavisi od vrste metala, pa se za jone Fe^{3+} nalazi na $\text{pH} \geq 6$ (98 % – 99 %), za jone Pb^{2+} u opsegu pH 6,0 – 12,2 (~ 70 %), za jone Cu^{2+} na $\text{pH} > 7$ (> 99 %), za jone Zn^{2+} u opsegu 6,0 – 12,2 (94,8 % – 98,1 %) i jone Ni^{2+} u opsegu 12,2 – 12,8 (40 %). Uzimajući u obzir efekte kompeticije i uticaja pH vrednosti na taloženje katjona metala, optimalne pH vrednosti pri kojima je efikasnost separacije metala iz realne otpadne vode najviša za sve ispitivane metale, nalaze se u opsegu 8,2 – 12,2.
- Nakon inkubacije od dva meseca detektovan je uticaj različitih doza otpadnih ljuštura školjki (0,15 %, 3 %, 2 % i 5 %) na određene fizičko-hemijske osobine zemljišta kisele reakcije (pH = 4,93) i povišene koncentracije Cu^{2+} (219,2 mg/kg), iz okoline RTB Bor. Uticaj SW na promene u svojstvima zemljišta i efikasnost stabilizacije teških metala se može izdvojiti u dve grupe – uticaj manje doze SW (0,15 % i 0,3 %) i uticaj veće doze SW (2 % i 5 %).
- Na svojstva zemljišta kao što su tekstura, kapacitet katjonske izmene i sadržaj ukupnog azota, nijedna primenjena doza SW nije imala uticaj, dok je na ostale ispitivane parametre, u zavisnosti od količine dodatih ljuštura, uticaj bio statistički značajan.
- Generalno, najveći uticaj na ostala ispitana esencijalna svojstva zemljišta (pH, salinitet, sadržaj karbonata, dostupan fosfor, dostupan kalijum, sadržaj organskog ugljenika) su imale primenjene doze ljuštura od 2 % i 5 %, tj. od ~ 60 t/ha i ~ 150 t/ha.
- Iako je najmanja doza SW dovela do statistički značajnog povećanja pH vrednosti ispitivanog zemljišta, najbolji efekat je postignut nakon upotrebe 2 % i 5 % SW, kada su dostignute vrednosti pH najpovoljnije za rast većine biljaka.
- Netretirano zemljište je bilo nezaslanjeno, međutim, dodatak SW je doveo do značajnog porasta električne provodljivosti i promene tipa zemljišta u slabo zaslanjeno (0,15 % i 0,3 % SW) i umereno zaslanjeno (2 % i 5 % SW), što može da ograniči mogućnost gajenja određenih biljnih kultura.

- Primena većih doza SW je dovela do statistički značajnog povećanja:
 - sadržaja karbonata u ispitivanom zemljištu – nekarbonatno zemljište je dobilo odlike srednje karbonatnog (2 % SW) i karbonatnog (5 % SW). Na ovaj način se može popraviti struktura zemljišta, sprečiti gubitak puferskog kapaciteta i izluživanje teških metala u zemljišni rastvor;
 - sadržaja dostupnog fosfora, od veoma niskog (2 % SW) do niskog (5 % SW), ali, iako je sadržaj fosfora bio značajno viši u SW nego u polaznom zemljištu, nijedna doza nije dovela do porasta dostupnog fosfora na optimalnu vrednost;
 - sadržaja dostupnog kalijuma, čiji je sadržaj i pre tretmana bio na visokom nivou;
 - sadržaja organskog ugljenika (5 % SW), čime je zemljište koje bilo nisko obezbeđeno postalo srednje obezbeđeno, što može imati uticaj na plodnost i strukturu zemljišta.
- Korelacionom analizom, pri nivou pouzdanosti od 95 %, potvrđeno je da je SW izvor karbonata, organskog ugljenika i dostupnog fosfora u tretiranom zemljištu.
- Koncentracija različitih elemenata u otpadnim ljušturama školjki ispitanih u ovoj doktorskoj disertaciji je u skladu sa nedavno usvojenim regulativama Evropske Unije, i one se mogu bezbedno koristiti kao materijal za kalcizaciju zemljišta.
- Primenom metode sekvencijalne ekstrakcije utvrđeno je da:
 - uticaj manjih doza SW na distribuciju Cu, Zn, Mn, Pb, Ni, Fe, Co i Cd u zemljištu se prvenstveno ogleda u smanjenom sadržaju ovih elemenata u frakcijama koje su najmobilnije (F1 i F2), i zavisi od vrste metala;
 - SW utiče na stabilizaciju jona Cu^{2+} redistribucijom iz najmobilnijih frakcija F1 i F2 u ostale frakcije, ali primenjena doza SW nije imala statistički značajan efekat na ove promene;
 - nakon primene doza od 2 % ili 5 % dolazi do statistički značajnije redistribucije ispitivanih metala u svim frakcijama zemljišta. Osim kod Cd, uticaj dve najveće doze SW na smanjenje koncentracije metala u F1 frakciji zemljišta se ne razlikuje značajno. Primena doze od 5 % je sa statistički značajnom razlikom u odnosu na 2 % dovela do smanjenja koncentracije Fe, Pb i Cd u F2 frakciji i smanjenja koncentracije Ni i Cd u F3. Takođe u uzorku SW5, došlo je do povećanja koncentracije nekih ispitivanih metala (Mn, Ni, Pb, Co, Cd) u F4 i F5 (Cd).
- Korelacionom analizom, pri nivou pouzdanosti od 95 % i 99 %, moguće je odrediti povezanost esencijalnih svojstava zemljišta i distribucije Cu, Zn, Mn, Pb, Ni, Fe, Co i Cd. Promena pH vrednosti zemljišta je najznačajniji faktor stabilizacije ispitivanih metala, osim Cu i Co.
- Primenom različitih doza SW došlo je do statistički značajnog smanjenja u koncentracijama ispitivanih biodostupnih nutrijenata (Fe, Mn, Cu i Zn) i potencijalno toksičnih elemenata (Pb, Cd, Co i Ni), na šta ukazuju rezultati dobijeni metodom DTPA ekstrakcije. Nakon primene SW, sa porastom doze dolazi do statistički značajnog smanjenja koncentracije ovih elemenata, ali bez statistički značajne razlike nakon primene 2 % i 5 % SW. Poređenjem sa dostupnim referentnim vrednostima, može se zaključiti da nije došlo do smanjenja koncentracija nutrijenata ispod nivoa pogodnih za rast i razvoj biljaka, dok je istovremeno došlo do smanjenja biodostupnosti ostalih ispitivanih metala. Međutim, iako je koncentracija dostupnih jona Cu^{2+} u tretiranom zemljištu značajno smanjena u odnosu na netretirano, ona je i dalje potencijalno može imati negativan uticaj na rast i razvoj određenih vrsta biljaka.
- Korelacionom analizom je takođe potvrđena:
 - međusobna povezanost skoro svih ispitivanih biodostupnih frakcija metala – biodostupne koncentracije su u međusobnoj pozitivnoj korelaciji, sa izuzetkom Cu i Co, ali i Zn koji je u pozitivnoj korelaciji samo sa biodostupnom koncentracijom Cu;
 - veza između distribucije i biodostupnosti metala – biodostupna frakcija Mn, Ni, Pb i Cd je u pozitivnoj korelaciji sa sadržajem elemenata u F1 frakciji, a biodostupna frakcija Fe, Co i Pb sa F2. Takođe, statistički značajna negativna korelacija između biodostupne

- koncentracije Cu i koncentracije Cu u F4 ukazuje na to da akumulacija u organskoj frakciji utiče na smanjenje biodostupnosti ovog metala;
- povezanost esencijalnih svojstava zemljišta i biodostupnih koncentracija, što je omogućilo bolje razumevanje uticaja SW na biodostupnost ispitivanih elemenata. Između pH zemljišta i sadržaja svih ispitanih metala postoji značajna negativna korelacija. Istovremeno, SW utiče i na povećanje EC zemljišta, a ovaj faktor je negativno korelisan sa koncentracijama Cu, Zn i Fe u DTPA ekstraktu. Biodostupni Cu i Zn su u značajnoj negativnoj korelaciji sa sadržajem karbonata i organskog ugljenika, čiji je izvor takođe SW. Dobijeni rezultati ukazuju na to da dodatak SW može biti značajan za sprečavanje daljeg prelaska ovih polutanata u lance ishrane.

Na osnovu rezultata prikazanih u ovoj doktorskoj disertaciji, otpadne ljuštore školjki predstavljaju materijal koji je pogodan za separaciju odabranih teških metala iz vodene faze, kako iz sintetičke, tako i iz realne otpadne vode. U ovu svrhu se mogu uspešno primeniti različito tretirane ljuštore školjki, ali treba imati u vidu da žarenje zahteva utrošak energije, a upotreba netretiranih dovodi do generisanja veće količine otpada. Takođe, prema dobijenim rezultatima, ovaj materijal je pogodan za popravljavanje agrohemijjskih svojstava kiselog zemljišta u kojima je povišena koncentracija Cu^{2+} i drugih teških metala.

Literatura

- [1] EPC, “Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council on waste and repealing certain Directives,” *Off. J. Eur. Union*, 2008.
- [2] EC, “The 2030 Agenda for Sustainable Development and SDGs - Environment - European Commission,” 2020. .
- [3] Z. Yao, M. Xia, H. Li, T. Chen, Y. Ye, and H. Zheng, “Bivalve shell: Not an abundant useless waste but a functional and versatile biomaterial,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 22, pp. 2502–2530, 2014.
- [4] C. Barros *et al.*, “From waste to commodity: transforming shells into high purity calcium carbonate,” *J. Clean. Prod.*, vol. 17, no. 3, pp. 400–407, 2009.
- [5] J. Lu, Z. Lu, X. Li, H. Xu, and X. Li, “Recycling of shell wastes into nanosized calcium carbonate powders with different phase compositions,” *J. Clean. Prod.*, vol. 92, pp. 223–229, 2015.
- [6] S. K. Bozbas and Y. Boz, “Low-cost biosorbent: Anadara inaequalis shells for removal of Pb (II) and Cu (II) from aqueous solution,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 103, pp. 144–152, 2016.
- [7] H. E. A. Tudor, C. C. Gryte, and C. C. Harris, *Seashells: Detoxifying agents for metal-contaminated waters*, vol. 173, no. 1–4. 2006.
- [8] S. Dahiya, R. M. Tripathi, and A. G. Hegde, “Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pre-treated arca shell biomass,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, no. 2, pp. 376–386, 2008.
- [9] S. Peña-Rodríguez *et al.*, “Mercury removal using ground and calcined mussel shell,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 25, no. 12, pp. 2476–2486, 2013.
- [10] E. Alvarez *et al.*, “Use of Mussel Shells as a Soil Amendment: Effects on Bulk and Rhizosphere Soil and Pasture Production,” *Pedosphere*, vol. 22, no. 2, pp. 152–164, 2012.
- [11] Y. S. Ok, J. E. Lim, and D. H. Moon, “Stabilization of Pb and Cd contaminated soils and soil quality improvements using waste oyster shells,” *Environ. Geochem. Health*, vol. 33, no. 1, pp. 83–91, 2011.
- [12] D. H. Yun Moon *et al.*, “Stabilization of As-, Pb-, and Cu-contaminated soil using calcined oyster shells and steel slag,” *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, vol. 22, no. 14, pp. 11162–11169, 2015.
- [13] D. Fernández-Calviño *et al.*, “Changes in Cd, Cu, Ni, Pb and Zn Fractionation and Liberation Due to Mussel Shell Amendment on a Mine Soil,” *L. Degrad. Dev.*, vol. 27, no. 4, pp. 1276–1285, 2016.
- [14] J. Trinkunaite-Felsen, H. Birkedal, A. Zarkov, S. Tautkus, Z. Stankeviciute, and A. Kareiva, “Environmentally Benign Fabrication of Calcium Hydroxyapatite using Seashells Collected in Baltic Sea Countries: A Comparative Study,” *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.*, vol. 191, no. 6, pp. 919–925, 2016.
- [15] J. H. Duffus, “‘Heavy metals’ - A meaningless term? (IUPAC technical report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, no. 5, pp. 793–807, 2002.
- [16] N. Bolan *et al.*, “Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize?,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 266, pp. 141–166, 2014.
- [17] S. Gul, A. Naz, I. Fareed, and M. Irshad, “Reducing heavy metals extraction from contaminated soils using organic and inorganic amendments – a review,” *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 24, no. 3, pp. 1423–1426, 2015.
- [18] D. T. Lamb, H. Ming, M. Megharaj, and R. Naidu, “Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 1150–1158, 2009.
- [19] Y. N. Vodyanitskii, “Contamination of soils with heavy metals and metalloids and its ecological hazard (analytic review),” *Eurasian Soil Sci.*, vol. 46, no. 7, pp. 793–801, 2013.

- [20] G. P. S. Sidhu, "Heavy Metal Toxicity in Soils: Sources, Remediation Technologies and Challenges," *Adv. Plants Agric. Res.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–4, 2016.
- [21] Environmental Protection Agency (EPA), "Priority Pollutant List," pp. 2–3, 2014.
- [22] J. Benton Jones, *Plant Nutrition and Soil Fertility Manual*. Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012.
- [23] R. A. Wuana and F. E. Okieimen, "Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation," *ISRN Ecol.*, vol. 2011, pp. 1–20, 2011.
- [24] D. C. Adriano, W. W. Wenzel, J. Vangronsveld, and N. S. Bolan, "Role of assisted natural remediation in environmental cleanup," *Geoderma*, vol. 122, no. 2-4 SPEC. IIS., pp. 121–142, 2004.
- [25] K. T. Semple, K. J. Doick, K. C. Jones, P. Burauel, A. Craven, and H. Harms, "Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 12, pp. 228A-231A, 2004.
- [26] D. de Paiva Magalhães, M. R. da Costa Marques, D. F. Baptista, and D. F. Buss, "Metal bioavailability and toxicity in freshwaters," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 13, no. 1, pp. 69–87, 2015.
- [27] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, and K. N. Beeregowda, "Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals," *Interdisciplinary Toxicology*, vol. 7, no. 2. Slovak Toxicology Society, pp. 60–72, Jun-2014.
- [28] A. Sdiri and S. Bouaziz, "Re-evaluation of several heavy metals removal by natural limestones," *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 8, no. 4, pp. 418–432, 2014.
- [29] J. J. Morgan and W. Stumm, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. John Wiley & Sons, 2012.
- [30] H. B. Bradl, "Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 277, pp. 1–18, 2004.
- [31] WHO, "Lead in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality," 2011.
- [32] A. M. Wightwick, S. A. Salzman, S. M. Reichman, G. Allinson, and N. W. Menzies, "Effects of copper fungicide residues on the microbial function of vineyard soils," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, no. 3, pp. 1574–1585, 2013.
- [33] N. S. Bolan, M. A. Khan, J. Donaldson, D. C. Adriano, and C. Matthew, "Distribution and bioavailability of copper in farm effluent," *Sci. Total Environ.*, vol. 309, no. 1–3, pp. 225–236, 2003.
- [34] Z. W. Myint, T. H. Oo, K. Z. Thein, A. M. Tun, and H. Saeed, "Copper deficiency anemia: review article," *Annals of Hematology*, vol. 97, no. 9. Springer Verlag, pp. 1527–1534, Sep-2018.
- [35] X. Zhou *et al.*, "Long-Term Use of Copper-Containing Fungicide Affects Microbial Properties of Citrus Grove Soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 75, no. 3, p. 898, 2011.
- [36] WHO, "Copper in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality," 2004.
- [37] E. A. Deliyanni, E. N. Peleka, and K. A. Matis, "Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent," *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 1, pp. 176–184, Mar. 2007.
- [38] H. Hasegawa, I. M. M. Rahman, and M. A. Rahman, Eds., *Environmental Remediation Technologies for Metal- Contaminated Soils*. Chittagong, Bangladesh: Springer Japan, 2016.
- [39] N. Roohani, R. Hurrell, R. Kelishadi, and R. Schulin, "Zinc and its importance for human health: An integrative review," *J. Res. Med. Sci.*, vol. 18, no. 2, pp. 144–157, 2013.
- [40] T. Tsonev and F. J. Cebola Lidon, "Zinc in plants - An overview," *Emirates J. Food Agric.*, vol. 24, no. 4, pp. 322–333, 2012.
- [41] WHO, "Guidelines for Drinking-water Quality - 4th edition," 2011.
- [42] N. S. Bolan, D. C. Adriano, and R. Naidu, "Role of phosphorus in (Im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system.," *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*,

- vol. 177, no. Im, pp. 1–44, 2003.
- [43] G. Choppala, N. Bolan, A. Kunhikrishnan, W. Skinner, and B. Seshadri, “Concomitant reduction and immobilization of chromium in relation to its bioavailability in soils,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. 12, pp. 8969–8978, 2015.
- [44] R. A. Griffin, A. K. Au, and P. P. Prost, “Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals,” *J. Environ. Sci. Heal. Part A Environ. Sci. Eng.*, vol. 12, p. 431, 1977.
- [45] D. Rai, L. E. Eary, and J. M. Zachara, “Environmental chemistry of chromium,” *Sci. Total Environ.*, vol. 86, no. 1–2, pp. 15–23, 1989.
- [46] D. R. Schwer and D. H. McNear, “Chromated Copper Arsenate–Treated Fence Posts in the Agronomic Landscape: Soil Properties Controlling Arsenic Speciation and Spatial Distribution,” *J. Environ. Qual.*, vol. 40, no. 4, pp. 1172–1181, 2011.
- [47] A. Asati, M. Pichhode, and K. Nikhil, “Effect of Heavy Metals on Plants: An Overview,” *Int. J. Appl. or Innov. Eng. Manag.*, vol. 5, no. 3, 2016.
- [48] WHO, “Nickel in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality,” 2007.
- [49] Y. A. Iyaka, “Nickel in soils: A review of its distribution and impacts,” *Sci. Res. Essays*, vol. 6, no. 33, pp. 6774–6777, 2011.
- [50] V. Cappuyns, “Use of red mud in soil remediation: review of applications and challenges,” *Bauxite Residue Valoris. Best Pract. Conf. 5-7 October, 2015, Leuven*, vol. 2011, no. October 2015, pp. 81–87, 2015.
- [51] D. L. Sparks, *Environmental soil chemistry*. Academic press, 2003.
- [52] N. S. Bolan, D. C. Adriano, P. Duraisamy, A. Mani, and K. Arulmozhiselvan, “Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils: Effect of phosphate addition,” *Plant Soil*, vol. 250, no. 1, pp. 83–94 ST-Immobilization and phytoavailability o, 2003.
- [53] R. D. Harter1 and R. Naidu, “Role of Metal-Organic complexation in metal sorption by Soils,” *Adv. Agron.*, vol. 55, pp. 219–263, 1995.
- [54] Roberts Darryl, M. Nachtegaal, and D. L. Sparks, “Speciation of Metals in Soils,” in *Chemical Processes in Soils chemicalprocess*, 2005, pp. 619–654.
- [55] C. O. Hong, D. K. Lee, D. Y. Chung, and P. J. Kim, “Liming effects on cadmium stabilization in upland soil affected by gold mining activity,” *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 52, no. 4, pp. 496–502, 2007.
- [56] Y. S. Ok *et al.*, “Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 61, no. 6, pp. 1301–1308, 2010.
- [57] N. S. Bolan, D. C. Adriano, A. Kunhikrishnan, T. James, R. McDowell, and N. Senesi, *Dissolved Organic Matter. Biogeochemistry, Dynamics, and Environmental Significance in Soils.*, vol. 110, no. C. 2011.
- [58] W. T. Frankenberger and M. E. Losi, “Applications of bioremediation in the cleanup of heavy metals and metalloids,” *Bioremediation Sci. Appl. bioremediation*, pp. 173–210, 1995.
- [59] R. Carrillo-González *et al.*, “Mechanisms and Pathways of Trace Element Mobility in Soils,” *Adv. Agron.*, vol. 91, no. 06, pp. 111–178, 2006.
- [60] N. S. Bolan, G. Choppala, A. Kunhikrishnan, J. Park, and R. Naidu, “Microbial Transformation of Trace Elements in Soils in Relation to Bioavailability and Remediation,” in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013.
- [61] D. C. Adriano, “Trace Elements in Terrestrial Environments,” in *Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*, 2nd ed., New York: Springer, 2001.
- [62] B. J. Alloway, *Heavy Metals in Soils*, Environmen. 2013.
- [63] M. J. McLaughlin, R. E. Hamon, R. G. McLaren, T. W. Speir, and S. L. Rogers, “Review: A bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia and New Zealand,” *Aust. J. Soil Res.*, vol. 38, no. 6, pp. 1037–1086, 2000.

- [64] B. Paulose, S. P. Datta, R. K. Rattan, and P. K. Chhonkar, "Effect of amendments on the extractability, retention and plant uptake of metals on a sewage-irrigated soil," *Environ. Pollut.*, vol. 146, no. 1, pp. 19–24, 2007.
- [65] M. Belić, L. Nešić, and V. Ćirić, *Praktikum iz pedologije*. Novi Sad, Serbia: Poljoprivredni fakultet, 2014.
- [66] M. Schnitzer, "A lifetime perspective on the chemistry of soil organic matter," *Adv. Agron.*, vol. 68, pp. 1–30, 30A, 30B, 31–58, 1999.
- [67] M. Balabane, D. Faivre, F. van Oort, and H. Dahmani-Muller, "Mutual effects of soil organic matter dynamics and heavy metals fate in a metallophyte grassland," *Environ. Pollut.*, vol. 105, no. 1, pp. 45–54, 1999.
- [68] A. P. Schwab, D. S. Zhu, and M. K. Banks, "Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil," *Chemosphere*, vol. 72, no. 6, pp. 986–994, 2008.
- [69] R. A. Saar and J. H. Weber, "Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 9, pp. 510–517, 1982.
- [70] R. E. Pettit, "Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: their importance in soil fertility and plant health," 2004.
- [71] Y. Gao, J. He, W. Ling, H. Hu, and F. Liu, "Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils," *Environ. Int.*, vol. 29, no. 5, pp. 613–618, 2003.
- [72] V. Vranova, K. Rejsek, and P. Formanek, "Carbohydrates in Soil: A Review," *Sci. World J.*, 2013.
- [73] M. E. E. Sumner and W. P. P. Miller, "Cation exchange capacity and exchange coefficients," in *Method of Soil Analysis. Part 3. Chemical methods*, no. 5, D. L. Sparks, Ed. Madison: Soil Science Society of America Inc. and American Society of Agronomy Inc., 1996, pp. 1201–1229.
- [74] D. S. Ross and Q. Ketterings, "Recommended Methods for Determining Soil Cation Exchange Capacity," in *Recommended soil testing procedures for the northeastern United States*, vol. 2, 1995, pp. 62–70.
- [75] M. P. F. Fontes, A. T. de Matos, L. M. da Costa, and J. C. L. Neve, "Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper, and lead in three highly-weathered Brazilian soils," *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 31, no. 17–18, pp. 2939–2958, 2000.
- [76] Robert D. Harter and R. Naidub, "An Assessment of Environmental and Solution Parameter Impact on Trace-Metal Sorption by Soils," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 65, no. 3, pp. 597–612, 2001.
- [77] "Cation exchange capacity."
- [78] M. Mench *et al.*, "Successes and limitations of phytotechnologies at field scale: Outcomes, assessment and outlook from COST Action 859," *J. Soils Sediments*, vol. 10, no. 6, pp. 1039–1070, Feb. 2010.
- [79] J. P. Chen, *Decontamination of heavy metals: processes, mechanisms, and applications*. CRC Press, 2012.
- [80] C. Negra, D. S. Ross, and A. Lanzirrotti, "Soil Manganese Oxides and Trace Metals," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 69, no. 2, pp. 353–361, Mar. 2005.
- [81] N. Arndt and C. Ganino, *Metals and Society - An Introduction to Economic Geology*, 1st ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [82] F. Fu and Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review," *J. Environ. Manage.*, vol. 92, pp. 407–418, 2011.
- [83] A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, and M. Ansarpour, "Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters: A Review," *ChemBioEng Rev.*, vol. 4, no. 1, pp. 37–59, 2017.
- [84] L. K. Wang, D. A. Vaccari, Y. Li, and N. K. Shammass, "Chemical Precipitation," in *Physicochemical Treatment Processes. Handbook of Environmental Engineering, vol 3*, L. K. Wang, Y.-T. Hung, and N. K. Shammass, Eds. New Jersey: Humana Press, 2005, pp. 141–197.
- [85] T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W.-H. Lo, and S. Babel, "Physico-chemical treatment

- techniques for wastewater laden with heavy metals,” *Chem. Eng. J.*, vol. 118, no. 1–2, pp. 83–98, May 2006.
- [86] M. A. A. Barakat, “New trends in removing heavy metals from industrial wastewater,” *Arab. J. Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 361–377, 2011.
- [87] A. J. Bora and R. K. Dutta, “Removal of metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, and Co) from drinking water by oxidation-coagulation-absorption at optimized pH,” *J. Water Process Eng.*, vol. 31, p. 100839, Oct. 2019.
- [88] E. A. Deliyanni, G. Z. Kyzas, and K. A. Matis, “Various flotation techniques for metal ions removal,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 225. Elsevier B.V., pp. 260–264, Jan-2017.
- [89] M. Taseidifar, F. Makavipour, R. M. Pashley, and A. F. M. M. Rahman, “Removal of heavy metal ions from water using ion flotation,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 8, pp. 182–190, Nov. 2017.
- [90] H. Wu *et al.*, “Comprehensive evaluation on a prospective precipitation-flotation process for metal-ions removal from wastewater simulants,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 371, pp. 592–602, Jun. 2019.
- [91] A. Bashir *et al.*, “Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods,” *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, no. 2, pp. 729–754, 2019.
- [92] F. Gode and E. Pehlivan, “Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S 100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 2, pp. 330–337, Aug. 2006.
- [93] L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, and P. Moulin, “Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today’s challenges,” *Water Research*, vol. 43, no. 9. Elsevier Ltd, pp. 2317–2348, May-2009.
- [94] A. Bódalo-Santoyo, J. L. Gómez-Carrasco, E. Gómez-Gómez, F. Máximo-Martín, and A. M. Hidalgo-Montesinos, “Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater,” *Desalination*, vol. 155, no. 2, pp. 101–108, Jun. 2003.
- [95] M. Qasim, M. Badrelzaman, N. N. Darwish, N. A. Darwish, and N. Hilal, “Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review,” *Desalination*, vol. 459. Elsevier B.V., pp. 59–104, Jun-2019.
- [96] R. Singh, *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation: Second Edition*, 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014.
- [97] S. S. Shenvi, A. M. Isloor, and A. F. Ismail, “A review on RO membrane technology: Developments and challenges,” *Desalination*, vol. 368. Elsevier B.V., pp. 10–26, Jul-2015.
- [98] K. Sutherland, “Developments in filtration: What is nanofiltration?,” *Filtr. Sep.*, vol. 45, no. 8, pp. 32–35, Oct. 2008.
- [99] G. Moradi, S. Zinadini, L. Rajabi, and A. Ashraf Derakhshan, “Removal of heavy metal ions using a new high performance nanofiltration membrane modified with curcumin boehmite nanoparticles,” *Chem. Eng. J.*, vol. 390, p. 124546, Jun. 2020.
- [100] S. H. Moon and S. H. Yun, “Process integration of electrodialysis for a cleaner environment,” *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 4. Elsevier Ltd, pp. 25–31, May-2014.
- [101] P. Arribas, M. Khayet, M. C. García-Payo, and L. Gil, *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment (chapter 8) Novel and emerging membranes*. Elsevier, 2015.
- [102] G. Chen, “Electrochemical technologies in wastewater treatment,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 38, no. 1, pp. 11–41, Jul. 2004.
- [103] M. C. Collivignarelli, A. Abbà, M. Bestetti, B. M. Crotti, and M. Carnevale Miino, “Electrolytic Recovery of Nickel and Copper from Acid Pickling Solutions Used to Treat Metal Surfaces,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 230, no. 5, pp. 1–13, May 2019.
- [104] V. Kumar *et al.*, “A review on the feasibility of electrolytic treatment of wastewater: Prospective and constraints,” *Arch. Agric. Environ. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 52–62, 2017.
- [105] N. B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, and Rachna, “Water purification by using Adsorbents:

- A Review,” *Environmental Technology and Innovation*, vol. 11. Elsevier B.V., pp. 187–240, Aug-2018.
- [106] O. S. Amuda, A. A. Giwa, and I. A. Bello, “Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon,” *Biochem. Eng. J.*, vol. 36, no. 2, pp. 174–181, Sep. 2007.
- [107] M. Karnib, A. Kabbani, H. Holail, and Z. Olama, “Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite,” in *Energy Procedia*, 2014, vol. 50, pp. 113–120.
- [108] K. Pyrzyńska and M. Bystrzejewski, “Comparative study of heavy metal ions sorption onto activated carbon, carbon nanotubes, and carbon-encapsulated magnetic nanoparticles,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 362, no. 1–3, pp. 102–109, Jun. 2010.
- [109] Y.-F. Zhou and R. J. Haynes, “Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 11, pp. 909–977, Nov. 2010.
- [110] M. Egerić *et al.*, “Investigation of adsorption performance of chitosan for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions,” *Adv. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 58–65, 2019.
- [111] A. O. Dada, J. O. Ojediran, and A. P. Olalekan, “Sorption of Pb 2+ from Aqueous Solution unto Modified Rice Husk: Isotherms Studies,” *Adv. Phys. Chem.*, vol. 2013, 2013.
- [112] P. H. Jai, J. S. Wook, Y. J. Kyu, K. B. Gil, and L. S. Mok, “Removal of heavy metals using waste eggshell,” *J. Environ. Sci.*, vol. 19, no. 12, pp. 1436–1441, 2007.
- [113] A. P. Lim and A. Z. Aris, “A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater,” *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 13, no. 2, pp. 163–181, 2014.
- [114] P. Bartczak *et al.*, “Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study,” *Arab. J. Chem.*, vol. 11, no. 8, pp. 1209–1222, Dec. 2018.
- [115] S. Smiljanić, I. Smičiklas, A. Perić-Grujić, M. Šljivić, B. Dukić, and B. Lončar, “Study of factors affecting Ni²⁺ immobilization efficiency by temperature activated red mud,” *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 2, pp. 610–619, Apr. 2011.
- [116] V. J. Inglezakis and S. G. Pouloupoulos, “Adsorption, Ion Exchange and Catalysis,” in *Design of Operations and Environmental Applications*, 1st ed., Elsevier, 2006, p. 614.
- [117] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. 2012.
- [118] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, and M. Krimissa, “Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement,” *Appl. Geochemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 249–275, 2007.
- [119] T. A. Jackson, “The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements,” in *Environmental Interactions of Clays: Clays and the Environment*, A. Parker and J. E. Rae, Eds. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1998, pp. 93–205.
- [120] M. B. McBride, “Chemisorption and precipitation reactions,” in *Handbook of Soil Science*, M. E. Sumner, Ed. Boca Raton, Fla : CRC Press, 2000, pp. B265–B302.
- [121] R. Apak, “Adsorption of heavy metal ions on soil surfaces and similar substances,” in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, A. T. Hubbard, Ed. New York: Marcel Dekker, 2002, pp. 385–417.
- [122] J. A. Gómez del Río, P. J. Morando, and D. S. Cicerone, “Natural materials for treatment of effluents: Comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: Batch experiments,” *J. Environ. Manage.*, vol. 71, no. 2, pp. 169–177, 2004.
- [123] G. Newcombe, “Adsorption from Aqueous Solutions: Water Purification,” in *Adsorption by Carbons*, 1st ed., E. Bottani and J. Tascón, Eds. Elsevier Ltd, 2008, pp. 679–709.
- [124] I. D. Smičiklas and M. Z. Sljivic-Ivanovic, “Evaluation of factors influencing Co 2+ removal

- by calcinated bone sorbent using experimental design methodology,” *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, vol. 47, no. 6, pp. 896–908, May 2012.
- [125] S. Malamis and E. Katsou, “A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 252–253. Elsevier, pp. 428–461, May-2013.
- [126] M. Açıkyıldız, A. Gürses, and S. Karaca, “Preparation and characterization of activated carbon from plant wastes with chemical activation,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 198, pp. 45–49, Nov. 2014.
- [127] J. Wang and C. Chen, “Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review,” *Biotechnology Advances*, vol. 24, no. 5. Elsevier, pp. 427–451, Sep-2006.
- [128] H. Grajek, A. Świątkowski, and J. Goworek, “The Comparison of the Static and Dynamic Adsorption of Benzene, Methanol and Acetone as Single Adsorbates and Binary Mixtures,” Springer, Boston, MA, 1996, pp. 329–336.
- [129] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, “A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, 1974.
- [130] J. Peng, Y. Song, P. Yuan, X. Cui, and G. Qiu, “The remediation of heavy metals contaminated sediment,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 2–3, pp. 633–640, Jan. 2009.
- [131] L. Liu, W. Li, W. Song, and M. Guo, “Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability,” 2018.
- [132] S. Khalid, M. Shahid, N. K. Niazi, B. Murtaza, I. Bibi, and C. Dumat, “A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils,” *J. Geochemical Explor.*, vol. 182, pp. 247–268, Nov. 2017.
- [133] C. Li *et al.*, “A Review on Heavy Metals Contamination in Soil: Effects, Sources, and Remediation Techniques,” *Soil and Sediment Contamination*, vol. 28, no. 4. Taylor and Francis Inc., pp. 380–394, May-2019.
- [134] P. De Voogt, “In-Situ Remediation Approaches for the Management of Contaminated Sites: A Comprehensive Overview,” *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 236, pp. 1–297, 2015.
- [135] H. Meuser, *Soil Remediation and Rehabilitation - Treatment of Contaminated and Disturbed Land*, 1st ed., vol. 23. Springer Netherlands, 2013.
- [136] NJDEP, “Technical Guidance on the Capping of Sites Undergoing Remediation,” Trenton, 2014.
- [137] S. Paria and P. K. Yuet, “Solidification-stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: A literature review,” *Environ. Rev.*, vol. 14, no. 4, pp. 217–255, 2006.
- [138] A. A. H. Faisal, A. H. Sulaymon, and Q. M. Khaliefa, “A review of permeable reactive barrier as passive sustainable technology for groundwater remediation,” *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 15, no. 5. Center for Environmental and Energy Research and Studies, pp. 1123–1138, May-2018.
- [139] J. Fronczyk, M. Radziemska, and Z. Mazur, “Copper removal from contaminated groundwater using natural and engineered limestone sand in permeable reactive barriers,” *Fresenius Environ. Bull.*, vol. 24, no. 1a, pp. 228–234, 2015.
- [140] J. Zhang *et al.*, “Enhanced remediation of Cr(VI)-contaminated soil by incorporating a calcined-hydrotalcite-based permeable reactive barrier with electrokinetics,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 239–240, pp. 128–134, Nov. 2012.
- [141] S. Mohamadi, M. Saeedi, and A. Mollahosseini, “Enhanced electrokinetic remediation of mixed contaminants from a high buffering soil by focusing on mobility risk,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 6, p. 103470, Dec. 2019.
- [142] Y. B. Acar and A. N. Alshawabkeh, “Principles of Electrokinetic Remediation,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 13, pp. 2638–2647, 1993.
- [143] S. R. Mallampati, Y. Mitoma, T. Okuda, C. Simion, and B. K. Lee, “Dynamic immobilization of simulated radionuclide ¹³⁷Cs in soil by thermal treatment/vitrification

- with nanometallic Ca/CaO composites,” *J. Environ. Radioact.*, vol. 139, pp. 118–124, Jan. 2015.
- [144] CLU-IN, “In situ Flushing: Overview. Contaminated Site Clean-Up Information,” *U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.*, 2017. .
- [145] X. Zhai *et al.*, “Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization,” *Sci. Total Environ.*, vol. 635, pp. 92–99, Sep. 2018.
- [146] Cynthia R. Evanko and David A. Dzombak, “Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater,” *Ground-Water Remediat. echnologies Anal. Cent.*, no. October, 1997.
- [147] D. Dermatas and X. Meng, “Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils,” *Eng. Geol.*, vol. 70, no. 3–4, pp. 377–394, Nov. 2003.
- [148] K. A. Saeed, K. A. Kassim, H. Nur, and N. Z. M. Yunus, “Strength of lime-cement stabilized tropical lateritic clay contaminated by heavy metals,” *KSCE J. Civ. Eng.*, vol. 19, no. 4, pp. 887–892, Apr. 2015.
- [149] W. Y. Xia *et al.*, “In-situ solidification/stabilization of heavy metals contaminated site soil using a dry jet mixing method and new hydroxyapatite based binder,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 369, pp. 353–361, May 2019.
- [150] M. Farrell and D. L. Jones, “Use of composts in the remediation of heavy metal contaminated soil,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 575–582, Mar. 2010.
- [151] Y. Hua, K. V. Heal, and W. Friesl-Hanl, “The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 325, pp. 17–30, 2017.
- [152] A. Ali *et al.*, “Using bamboo biochar with compost for the stabilization and phytotoxicity reduction of heavy metals in mine-contaminated soils of China,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–12, Dec. 2017.
- [153] B. Seshadri *et al.*, “Potential value of phosphate compounds in enhancing immobilization and reducing bioavailability of mixed heavy metal contaminants in shooting range soil,” *Chemosphere*, vol. 184, pp. 197–206, Oct. 2017.
- [154] C. Y. Yin, H. Bin Mahmud, and M. G. Shaaban, “Stabilization/solidification of lead-contaminated soil using cement and rice husk ash,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 3, pp. 1758–1764, Oct. 2006.
- [155] J. Li and C. S. Poon, “Innovative solidification/stabilization of lead contaminated soil using incineration sewage sludge ash,” *Chemosphere*, vol. 173, pp. 143–152, Apr. 2017.
- [156] C. S. Lwin, B. H. Seo, H. U. Kim, G. Owens, and K. R. Kim, “Application of soil amendments to contaminated soils for heavy metal immobilization and improved soil quality—a critical review,” *Soil Sci. Plant Nutr.*, vol. 64, no. 2, pp. 156–167, Mar. 2018.
- [157] G. Huang, X. Su, M. S. Rizwan, Y. Zhu, and H. Hu, “Chemical immobilization of Pb, Cu, and Cd by phosphate materials and calcium carbonate in contaminated soils,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 16, pp. 16845–16856, 2016.
- [158] S. M. Shaheen, J. Rinklebe, and M. H. Selim, “Impact of various amendments on immobilization and phytoavailability of nickel and zinc in a contaminated floodplain soil,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 9, pp. 2765–2776, 2015.
- [159] J. E. Lim *et al.*, “Effects of lime-based waste materials on immobilization and phytoavailability of cadmium and lead in contaminated soil,” *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 41, no. 12, pp. 1235–1241, 2013.
- [160] M. Ahmad, S. Soo Lee, J. E. Yang, H. M. Ro, Y. Han Lee, and Y. Sik Ok, “Effects of soil dilution and amendments (mussel shell, cow bone, and biochar) on Pb availability and phytotoxicity in military shooting range soil,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 79, no. July, pp. 225–231, 2012.
- [161] N. Siebers, F. Godlinski, and P. Leinweber, “Bone char as phosphorus fertilizer involved in cadmium immobilization in lettuce, wheat, and potato cropping,” *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, vol. 177, no. 1. pp. 75–83, 2014.
- [162] S. Dimović, I. Smičklas, M. Šljivić-Ivanović, and B. Dojčinović, “Speciation of ⁹⁰Sr and

- other metal cations in artificially contaminated soils: The influence of bone sorbent addition,” *J. Soils Sediments*, vol. 13, no. 2, pp. 383–393, Dec. 2013.
- [163] M. Ahmad *et al.*, “Speciation and phytoavailability of lead and antimony in a small arms range soil amended with mussel shell, cow bone and biochar: EXAFS spectroscopy and chemical extractions,” *Chemosphere*, vol. 95, no. July, pp. 433–441, 2014.
- [164] Y. F. Zhou, R. J. Haynes, and R. Naidu, “Use of inorganic and organic wastes for in situ immobilisation of Pb and Zn in a contaminated alkaline soil,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 19, no. 4, pp. 1260–1270, 2012.
- [165] M. A. R. Soares, M. J. Quina, and R. M. Quinta-Ferreira, “Immobilisation of lead and zinc in contaminated soil using compost derived from industrial eggshell,” *J. Environ. Manage.*, vol. 164, pp. 137–145, 2015.
- [166] S. S. Lee *et al.*, “Heavy metal immobilization in soil near abandoned mines using eggshell waste and rapeseed residue,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, no. 3, pp. 1719–1726, 2013.
- [167] M. Egerić *et al.*, “Interactions of acidic soil near copper mining and smelting complex and waste-derived alkaline additives,” *Geoderma*, vol. 352, pp. 241–250, 2019.
- [168] M. Basu, M. Pande, P. B. S. Bhadoria, and S. C. Mahapatra, “Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review,” *Prog. Nat. Sci.*, vol. 19, no. 10, pp. 1173–1186, 2009.
- [169] Y. N. Liu, Z. H. Guo, X. Y. Xiao, S. Wang, Z. C. Jiang, and P. Zeng, “Phytostabilisation potential of giant reed for metals contaminated soil modified with complex organic fertiliser and fly ash: A field experiment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 576, pp. 292–302, Jan. 2017.
- [170] D. H. Moon *et al.*, “Stabilization of lead and copper contaminated firing range soil using calcined oyster shells and fly ash,” *Environ. Geochem. Health*, vol. 35, no. 6, pp. 705–714, 2013.
- [171] S. H. Awa and T. Hadibarata, “Removal of Heavy Metals in Contaminated Soil by Phytoremediation Mechanism: a Review,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 231, no. 47, pp. 1–15, Feb. 2020.
- [172] I. Caçador and B. Duarte, “Chromium phyto-transformation in salt marshes: The role of halophytes,” in *Phytoremediation: Management of Environmental Contaminants, Volume 2*, Springer International Publishing, 2015, pp. 211–217.
- [173] Z. Yao, J. Li, H. Xie, and C. Yu, “Review on Remediation Technologies of Soil Contaminated by Heavy Metals,” *Procedia Environ. Sci.*, vol. 16, pp. 722–729, Jan. 2012.
- [174] Y. Jin, Y. Luan, Y. Ning, and L. Wang, “Effects and Mechanisms of Microbial Remediation of Heavy Metals in Soil: A Critical Review,” *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 8, p. 1336, Aug. 2018.
- [175] S. Vyas and Y. P. Ting, “Microbial leaching of heavy metals using *Escherichia coli* and evaluation of bioleaching mechanism,” *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 9, p. 100368, Feb. 2020.
- [176] Kou Yonggang, Fu Xiaoyong, Hou Peiqiang, Zhan Zongcheng, Bai Wei, and Yao Yi, “The study of lead accumulation of earthworm in lead pollution soil,” *Environ. Sci. Manag.*, vol. 33, no. 1, 2008.
- [177] M. I. Jones, L. Y. Wang, A. Abeynaike, and D. A. Patterson, “Utilisation of waste material for environmental applications: Calcination of mussel shells for waste water treatment,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 110, no. 5, pp. 280–286, 2011.
- [178] H. B. Kwon, C. W. Lee, B. S. Jun, J. D. Yun, S. Y. Weon, and B. Koopman, “Recycling waste oyster shells for eutrophication control,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 41, no. 1, pp. 75–82, 2004.
- [179] J. P. Morris, T. Backeljau, and G. Chapelle, “Shells from aquaculture: a valuable biomaterial, not a nuisance waste product,” *Rev. Aquac.*, vol. 11, no. 1, pp. 42–57, 2019.
- [180] K. H. Mo, U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, S. C. Lee, W. I. Goh, and C. W. Yuen, “Recycling of seashell waste in concrete: A review,” *Construction and Building Materials*, vol. 162. Elsevier Ltd, pp. 751–764, Feb-2018.
- [181] M. Mohamed, S. Yusup, S. Maitra, Mustakimah Mohamed, Sara Yousuf, and Saikat Maitra, “Decomposition study of calcium carbonate in cockle shell,” *J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 7, no.

- 1, pp. 1–10, 2012.
- [182] Y. Hou *et al.*, “Marine shells: Potential opportunities for extraction of functional and health-promoting materials,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 11–12, pp. 1047–1116, 2016.
- [183] M. Jović, M. Mandić, M. Šljivić-Ivanović, and I. Smičiklas, “Recent trends in application of shell waste from mariculture,” *Stud. Mar.*, vol. 32, no. 1, pp. 47–62, 2019.
- [184] G.-L. Yoon, B.-T. Kim, B.-O. Kim, and S.-H. Han, “Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell,” *Waste Manag.*, vol. 23, no. 9, pp. 825–834, Jan. 2003.
- [185] E. I. Yang, S. T. Yi, and Y. M. Leem, “Effect of oyster shell substituted for fine aggregate on concrete characteristics: Part I. Fundamental properties,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 11, pp. 2175–2182, Nov. 2005.
- [186] P. Lertwattanaruk, N. Makul, and C. Siripattaraprat, “Utilization of ground waste seashells in cement mortars for masonry and plastering,” *J. Environ. Manage.*, vol. 111, pp. 133–141, 2012.
- [187] EPC, *Regulation (EC) No 1069/2009 of the European Parliament and the Council*. 2009, pp. 1–33.
- [188] Y. Liu, C. Sun, J. Xu, and Y. Li, “The use of raw and acid-pretreated bivalve mollusk shells to remove metals from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 156–162, 2009.
- [189] A. Baraka, H. Hatem, I. Mamdouh, and A. Zaki, “Alkaline treatment of seashells and its use for the removal of Cu(II) from aqueous solution,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 16, no. 1–3, pp. 74–82, 2010.
- [190] Stephan Jürgen Köhler, Pablo Cubillas, Juan Diego Rodríguez-Blanco, Christoph Bauer, and Manuel Prieto, “Removal of Cadmium from Wastewaters by Aragonite Shells and the Influence of Other Divalent Cations,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 1, pp. 112–118, 2007.
- [191] Y. Du, F. Lian, and L. Zhu, “Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells,” *Environ. Pollut.*, vol. 159, no. 7, pp. 1763–1768, 2011.
- [192] S. Peña-Rodríguez *et al.*, “Kinetics of Hg(II) adsorption and desorption in calcined mussel shells,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 180, no. 1–3, pp. 622–627, 2010.
- [193] N. Seco-Reigosa *et al.*, “As(V) retention on soils and forest by-products and other waste materials,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, no. 9, pp. 6574–6583, 2013.
- [194] A. Quintáns-Fondo *et al.*, “As(V)/Cr(VI) pollution control in soils, hemp waste, and other by-products: competitive sorption trials,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 19, pp. 19182–19192, 2016.
- [195] I. M. Rivas-Pérez *et al.*, “As(V) and P competitive sorption on soils, by-products and waste materials,” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 12, no. 12, pp. 15706–15715, 2015.
- [196] R. Craggs, J. Cooke, T. Mathieson, and J. Park, “Potential of mussel shell as a biosorbent for stormwater treatment,” Auckland, 2010.
- [197] M. Masukume, M. S. Onyango, and J. P. Maree, “Sea shell derived adsorbent and its potential for treating acid mine drainage,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 133, pp. 52–59, 2014.
- [198] I. Moodley, C. M. Sheridan, U. Kappelmeyer, and A. Akcil, “Environmentally sustainable acid mine drainage remediation: Research developments with a focus on waste/by-products,” *Miner. Eng.*, no. August, pp. 1–14, 2017.
- [199] B. Uster *et al.*, “The Use of Mussel Shells in Upward-Flow Sulfate-Reducing Bioreactors Treating Acid Mine Drainage,” *Mine Water Environ.*, vol. 34, no. 4, pp. 442–454, 2014.
- [200] R. Paradelo *et al.*, “Phosphorus removal from wastewater using mussel shell: Investigation on retention mechanisms,” *Ecol. Eng.*, vol. 97, pp. 558–566, 2016.
- [201] A. Romar-Gasalla *et al.*, “Phosphorus retention on forest and vineyard soil samples, mussel shell, pine-sawdust, and on pyritic, granitic and waste materials,” *Geoderma*, vol. 280, no. July, pp. 8–13, 2016.
- [202] W. H. Park and C. Polprasert, “Roles of oyster shells in an integrated constructed wetland

- system designed for P removal,” *Ecol. Eng.*, vol. 34, no. 1, pp. 50–56, Aug. 2008.
- [203] R. Yuangsawad and D. Na-Ranong, “Recycling oyster shell as adsorbent for phosphate removal,” *21st Thai Inst. Chem. Eng. Appl. Chem.*, pp. 1–5, 2011.
- [204] A. Quintáns-Fondo *et al.*, “Promoting sustainability in the mussel industry: Mussel shell recycling to fight fluoride pollution,” *J. Clean. Prod.*, vol. 131, pp. 485–490, 2016.
- [205] A. Quintáns-Fondo *et al.*, “F sorption/desorption on two soils and on different by-products and waste materials,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 14, pp. 14676–14685, 2016.
- [206] H.-C. Tsai, S.-L. Lo, and J. Kuo, “Using pretreated waste oyster and clam shells and microwave hydrothermal treatment to recover boron from concentrated wastewater,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 17, pp. 7802–7806, Sep. 2011.
- [207] M. El Haddad *et al.*, “Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, pp. 533–540, 2014.
- [208] C. A. Papadimitriou *et al.*, “The use of waste mussel shells for the adsorption of dyes and heavy metals,” *Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 92, no. 8, pp. 1943–1947, 2017.
- [209] C. H. Lee, D. K. Lee, M. A. Ali, and P. J. Kim, “Effects of oyster shell on soil chemical and biological properties and cabbage productivity as a liming materials,” *Waste Manag.*, vol. 28, no. 12, pp. 2702–2708, 2008.
- [210] Y. T. Kwon, C. W. Lee, and J. H. Yun, “Development of vermicast from sludge and powdered oyster shell,” *J. Clean. Prod.*, vol. 17, pp. 708–711, 2009.
- [211] J. Paz-Ferreiro, D. Baez-Bernal, J. Castro Insúa, and M. I. García Pomar, “Effects of mussel shell addition on the chemical and biological properties of a Cambisol,” *Chemosphere*, vol. 86, pp. 1117–1121 Contents, 2012.
- [212] B. Iglesias-Teixeira, E. Carral-Vilariño, S. Seoane-Labandeira, and M. E. López-Mosquera, “Utilización de concha de mejillón como encalante en suelos ácidos de Galicia (NO de España),” *Boletín la Soc. Española la Cienc. del Suelo*, vol. 2, pp. 69–76, 1997.
- [213] B. Garrido-Rodríguez *et al.*, “pH-dependent copper release in acid soils treated with crushed mussel shell,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 5, pp. 983–994, 2013.
- [214] D. Fernández-Calviño *et al.*, “Cu Immobilization and *Lolium perenne* Development in an Acid Vineyard Soil Amended with Crushed Mussel Shell,” *L. Degrad. Dev.*, vol. 28, no. 2, pp. 762–772, 2017.
- [215] C. Osorio-López *et al.*, “As(V) adsorption on forest and vineyard soils and pyritic material with or without mussel shell: Kinetics and fractionation,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 3, pp. 1007–1014, 2014.
- [216] M. Ahmad *et al.*, “An assessment of the utilization of waste resources for the immobilization of Pb and Cu in the soil from a Korean military shooting range,” *Environ. Earth Sci.*, vol. 67, no. 4, pp. 1023–1031, 2012.
- [217] D. Fernández-Calviño *et al.*, “Effect of crushed mussel shell addition on bacterial growth in acid polluted soils,” *Appl. Soil Ecol.*, vol. 85, pp. 65–68, 2015.
- [218] G. Shen, S. Zhang, X. Liu, Q. Jiang, and W. Ding, “Soil acidification amendments change the rhizosphere bacterial community of tobacco in a bacterial wilt affected field,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 102, no. 22, pp. 9781–9791, Nov. 2018.
- [219] M. Yamada, T. Tatsuno, H. Sano, and K. Tanabe, “A Study on Stabilization Effect of the Acid Sulfate Soil by Using Crushed Oyster Shell,” *J. Soc. Mater. Sci. Japan [in Japanese with English Abstr.]*, vol. 54, no. 11, pp. 1117–1122, 2005.
- [220] S. Asaoka, T. Yamamoto, S. Kondo, and S. Hayakawa, “Removal of hydrogen sulfide using crushed oyster shell from pore water to remediate organically enriched coastal marine sediments,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 18, pp. 4127–4132, Sep. 2009.
- [221] Neville F. Suttle, *Mineral Nutrition of Livestock*. Oxford: CABI, 2010.
- [222] A.U. Çath *et al.*, “Performance and egg quality of aged laying hens fed diets supplemented with meat and bone meal or oyster shell meal,” *S. Afr. J. Anim. Sci.*, vol. 42, no. 1, pp. 74–82, 2012.

- [223] A. O. Oso, A. A. Idowu, and O. T. Niameh, "Growth response, nutrient and mineral retention, bone mineralisation and walking ability of broiler chickens fed with dietary inclusion of various unconventional mineral sources.," *J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. (Berl)*, vol. 95, no. 4, pp. 461–467, Aug. 2011.
- [224] F. Guinotte, Y. Nys, and F. de Monredon, "The Effects of Particle Size and Origin of Calcium Carbonate on Performance and Ossification Characteristics in Broiler Chicks," *Poult. Sci.*, vol. 70, no. 9, pp. 1908–1920, Sep. 1991.
- [225] A. Ajakaiye, J. O. Atteh, and S. Leeson, "Biological availability of calcium in broiler chicks from different calcium sources found in Nigeria," *Anim. Feed Sci. Technol.*, vol. 104, no. 1–4, pp. 209–214, Feb. 2003.
- [226] W. Jozewicz, J. C. Chang, T. G. Brna, and C. B. Sedman, "Reactivation of solids from furnace injection of limestone for sulfur dioxide control," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 7, pp. 664–670, Jul. 1987.
- [227] J.-H. Jung, K.-S. Yoo, H.-G. Kim, H.-K. Lee, and B.-H. Shon, "Reuse of Waste Oyster Shells as a SO₂/NO_x Removal Absorbent," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 13, no. 4, pp. 512–517, 2007.
- [228] P. L. Boey, G. P. Maniam, and S. A. Hamid, "Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 1, pp. 15–22, Mar-2011.
- [229] A. Perea, T. Kelly, and Y. Hangun-Balkir, "Utilization of waste seashells and *Camelina sativa* oil for biodiesel synthesis," *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 9, no. 1, Taylor and Francis Ltd., pp. 27–32, Jan-2016.
- [230] H. Yoon, S. Park, K. Lee, and J. Park, "Oyster shell as substitute for aggregate in mortar.," *Waste Manag. Res.*, vol. 22, no. 3, pp. 158–70, Jun. 2004.
- [231] M. H. Chong, B. C. Chun, Y. C. Chung, and B. G. Cho, "Fire-retardant plastic material from Oyster-shell powder and recycled polyethylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 4, pp. 1583–1589, Feb. 2006.
- [232] M. Li, Z. T. Yao, T. Chen, Z. H. Lou, and M. Xia, "The antibacterial activity and mechanism of mussel shell waste derived material," *Powder Technol.*, vol. 264, pp. 577–582, 2014.
- [233] "κοχυλια ελληνικων θαλασσων, κοχυλια - Greek Seashells." .
- [234] A. Zenetos, E. Vardala-Theodorou, and C. Alexandrakis, "Update of the marine Bivalvia Mollusca checklist in Greek waters," *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom*, vol. 85, p. 4798/1⁶, 2005.
- [235] "Strontium in Drinking Water - Guideline Technical Document for Public Consultation - Canada.ca," *Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water*, 2018. .
- [236] K. C. Stamoulis, K. G. Ioannides, D. T. Karamanis, and D. C. Patiris, "Rapid screening of ⁹⁰Sr activity in water and milk samples using Cherenkov radiation," *J. Environ. Radioact.*, vol. 93, no. 3, pp. 144–156, Jan. 2007.
- [237] M. L'Annunziata, *Handbook of Radioactivity Analysis*, 3rd ed. Academic Press, 2012.
- [238] D. Suteu *et al.*, "The seashell wastes as biosorbent for reactive dye removal from textile effluents," *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 40, no. 2, pp. 198–205, 2012.
- [239] T. M. Florence and G. E. Batley, "Chemical Speciation In Natural Waters," *C R C Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 9, no. 3, pp. 219–296, 1980.
- [240] S. Nag, A. Mondal, N. Bar, and S. K. Das, "Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions and ANN modelling," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 23, pp. 18817–18835, 2017.
- [241] M. Dutta and J. K. Basu, "Application of artificial neural network for prediction of Pb(II) adsorption characteristics," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, no. 5, pp. 3322–3330, 2013.
- [242] G. F. Hepner, T. Logan, N. Pitter, and N. Bryant, "Artificial Neural Network Classification Using a Minimal Training Set: Comparison to Conventional Supervised Classification," *Photogramm. Eng. Remote Sensing*, vol. 56, no. 4, pp. 469–473, Apr. 1990.
- [243] R. Djemili, H. Bourouba, and M. C. Amara Korba, "Application of empirical mode

- decomposition and artificial neural network for the classification of normal and epileptic EEG signals,” *Biocybern. Biomed. Eng.*, vol. 36, no. 1, pp. 285–291, Jan. 2016.
- [244] T. Sarkar and M. Mishra, “Soil Erosion Susceptibility Mapping with the Application of Logistic Regression and Artificial Neural Network,” *J. Geovisualization Spat. Anal.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–17, Jun. 2018.
- [245] D. Kim and H.-S. Jung, “Mapping Oil Spills from Dual-Polarized SAR Images Using an Artificial Neural Network: Application to Oil Spill in the Kerch Strait in November 2007,” *Sensors*, vol. 18, no. 7, p. 2237, Jul. 2018.
- [246] A. O. Acheampong and E. B. Boateng, “Modelling carbon emission intensity: Application of artificial neural network,” *J. Clean. Prod.*, vol. 225, pp. 833–856, Jul. 2019.
- [247] D. Podstawczyk, A. Witek-Krowiak, A. Dawiec, and A. Bhatnagar, “Biosorption of copper(II) ions by flax meal: Smpirical modeling and process optimization by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) simulation,” *Ecological Engineering*, vol. 83, pp. 364–379, 2015.
- [248] D. I. Mendoza-Castillo, N. Villalobos-Ortega, A. Bonilla-Petriciolet, and J.-C. Tapia-Picazo, “Neural Network Modeling of Heavy Metal Sorption on Lignocellulosic Biomasses: Effect of Metallic Ion Properties and Sorbent Characteristics,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 1, pp. 443–453, 2015.
- [249] H. Esfandian, M. Parvini, B. Khoshandam, and A. Samadi-Maybodi, “Artificial neural network (ANN) technique for modeling the mercury adsorption from aqueous solution using Sargassum Bevanom algae,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 37, pp. 17206–17219, 2016.
- [250] Z. Sekulić, D. Antanasijević, S. Stevanović, and K. Trivunac, “Application of artificial neural networks for estimating Cd, Zn, Pb removal efficiency from wastewater using complexation-microfiltration process,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 7, pp. 1383–1396, 2017.
- [251] Sandhya Samarasinghe, “Neural networks for nonlinear pattern recognition,” in *Neural Networks for Applied Sciences and Engineering: from Fundamentals to Complex Pattern Recognition*, New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2006, pp. 69–112.
- [252] Simon Haykin, *Neural Networks: a Comprehensive Foundation*, 2nd ed. 1998.
- [253] D. Z. Antanasijević, “Modelovanje indikatora kvaliteta životne sredine primenom veštačkih neuronskih mreža,” Doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija, 2014.
- [254] S. Kalogirou, *Artificial Intelligence in Energy and Renewable Energy Systems*. Nova Publishers, 2007.
- [255] M. R. Sabour and S. Moftakhari Anasori Movahed, “Application of radial basis function neural network to predict soil sorption partition coefficient using topological descriptors,” *Chemosphere*, vol. 168, pp. 877–884, Feb. 2017.
- [256] D. Z. Antanasijević, V. V. Pocaajt, D. S. Povrenović, M. Đ. Ristić, and A. A. Perić-Grujić, “PM10 emission forecasting using artificial neural networks and genetic algorithm input variable optimization,” *Sci. Total Environ.*, vol. 443, pp. 511–519, Jan. 2013.
- [257] M. Khorsandi, O. Bozorg-Haddad, and M. A. Mariñoi, “Application of Data-Driven and Optimization Methods in Identification of Location and Quantity of Pollutants,” *J. Hazardous, Toxic, Radioact. Waste*, vol. 19, no. 2, p. 4014031, 2015.
- [258] L. C. Jain and N. M. Martin, *Fusion of Neural Networks, Fuzzy Systems and Genetic Algorithms: Industrial Applications*. Washington, USA: CRC Press LLC, 1998.
- [259] Z. Stevanović *et al.*, “Mine Waste Water Management in the Bor Municipality in Order to Protect the Bor River Water,” in *Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments*, Fernando Sebastian García Einschlag and L. Carlos, Eds. Intech, 2013, pp. 41–62.
- [260] R. A. Fisher, *The design of experiments*, 4th ed. Edinburg: Oliver and Boyd, 1947.
- [261] D. Granato and V. M. de Araújo Calado, “The use and importance of design of experiments (DOE) in process modelling in food science and technology,” in *Mathematical and Statistical Methods in Food Science and Technology*, Daniel Granato and Gastón Ares, Eds.

Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2013, pp. 1–18.

- [262] J. P. Davim, *Design of Experiments in Production Engineering*, no. January. Springer, 2016.
- [263] G. I. Guerrero and E. G. Moreno, “Design of Experiments for Evaluation of Variables Involved in the Removal of Heavy Metal Ions From Water Using Agro-Industrial Waste-Based Adsorbents,” in *Design of Experiments for Chemical, Pharmaceutical, Food, and Industrial Applications*, E. G. Carrillo-Cedillo, J. A. Rodríguez-Avila, K. C. Arredondo-Soto, and J. M. Cornejo-Bravo, Eds. IGI Global, 2019, p. 24.
- [264] E. G. Carrillo-Cedillo, J. A. Rodríguez-Avila, K. C. Arredondo-Soto, and J. M. Cornejo-Bravo, *Design of Experiments for Chemical, Pharmaceutical, Food, and Industrial Applications*. IGI Global, 2019.
- [265] J. A. B. Montevechi, A. F. De Pinho, F. Leal, and F. A. S. Marins, “Application of Design of experiments on the simulation of a process in an automotive industry,” in *Proceedings - Winter Simulation Conference*, 2007, pp. 1601–1609.
- [266] D. L. Massart, Ed., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. Amsterdam: Elsevier, 1997.
- [267] B. Durakovic, “Design of experiments application, concepts, examples: State of the art,” *Period. Eng. Nat. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 421–439, 2017.
- [268] Živorad R. Lazić, *Design of Experiments in Chemical Engineering: A Practical Guide*. 2004.
- [269] R. L. Mason, R. F. Gunst, and J. L. Hess, *Statistical Design and Analysis of Experiments*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [270] V. Ličina *et al.*, “The soils of Serbia and their degradation,” *F. Veg. Crop. Res.*, vol. 48, pp. 285–290, 2011.
- [271] SEPA, “The report on the environmental situation in the Republic of Serbia for 2017,” 2018.
- [272] Republika Srbija Ministarstvo zaštite životne sredine - Agencija za zaštitu životne Sredine, “Izveštaj o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2018. godinu,” Beograd, 2019.
- [273] Republika Srbija Ministarstvo poljoprivrede i zaštite životne sredine Agencija za zaštitu životne Sredine, “Izveštaj o stanju životne sredine u Republici Srbiji za 2014. godinu,” 2015.
- [274] M. M. Antonijević, M. D. Dimitrijević, S. M. Milić, and M. M. Nujkić, “Metal concentrations in the soils and native plants surrounding the old flotation tailings pond of the Copper Mining and Smelting Complex Bor (Serbia),” *J. Environ. Monit.*, vol. 14, pp. 866–877, 2012.
- [275] V. Mrvić, G. Antonović, and L. Martinović, Eds., *Plodnost i sadržaj opasnih i štetnih materija u zemljištima centralne Srbije*. Beograd: Institut za zemljište, 2009.
- [276] V. M. Marjanović, A. T. Ivanović, and V. C. Stamenković, “Soot participation in total air pollution in the municipality of Bor with statistical data processing,” *Min. Metall. Eng. Bor*, vol. 3, 2014.
- [277] P. De Zorzi *et al.*, “Terminology in soil sampling (IUPAC recommendations 2005),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 77, no. 5, pp. 827–841, May 2005.
- [278] Y. Li, S. Cui, S. X. Chang, and Q. Zhang, “Liming effects on soil pH and crop yield depend on lime material type, application method and rate, and crop species: a global meta-analysis,” *J. Soils Sediments*, vol. 19, no. 3, pp. 1393–1406, 2019.
- [279] J. D. Jones and A. P. Mallarino, “Influence of source and particle size on agricultural limestone efficiency at increasing soil pH,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 82, no. 1, pp. 271–282, 2018.
- [280] G. W. Gee and D. Or, “Soil Particle Size Analysis - Utah State University.” pp. 255–278.
- [281] J. B. Jones, *Laboratory guide for conducting soil tests and plant analysis*. Boca Raton, London New York Washington, D.C: CRC press, 2001.
- [282] V. N. S. Murthy, *Geotechnical engineering : principles and practices of soil mechanics and foundation engineering*. Marcel Dekker, 2002.
- [283] U.S. Department of Agriculture, “Soil taxonomy,” in *Agriculture Handbook*, U.S. Department of Agriculture, 1975.
- [284] NRCS Soils, “Soil Texture Calculator,” *United States Department of Agriculture*. .

- [285] US EPA, "US Environmental Protection Agency: Test Methods for Evaluating Solid Waste," *Phys. Chem. Methods, SW 846, Test Method*, 2004.
- [286] S. P. Friedman, "Soil properties influencing apparent electrical conductivity: a review," *S.P. Friedman / Comput. Electron. Agric.*, vol. 46, pp. 45–70, 2005.
- [287] E. Otabbong, K. Börling, T. Kätterer, and L. Mattsson, "Compatibility of the ammonium lactate (AL) and sodium bicarbonate (Olsen) methods for determining available phosphorus in Swedish soils," *Acta Agric. Scand. Sect. B — Soil Plant Sci.*, vol. 59, pp. 373–378, 2009.
- [288] H. Enger and H. Riehm, "Die ammoniumlaktatessigsäure-methode zur bestimmung der leichtlöslichen phosphorsäure in karbonathaltigen böden," *Agrochimica*, vol. 3, pp. 49–65, 1958.
- [289] D. L. Sparks, A. L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, D. W. W. Nelson, and L. E. E. Sommers, "Total carbon, organic carbon, and organic matter," in *Methods of Soil Analysis Part 3 - Chemical Methods*, no. 5, D. L. Sparks, Ed. Madison: Soil Science Society of America Inc. and American Society of Agronomy Inc., 1996, pp. 961–1010.
- [290] "Standard Operating Procedure for Vario EL III CHNOS Elemental Analyzer Operation (CNS R01.doc)," 2007.
- [291] "Calciometer," 2018. .
- [292] US EPA, "Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Test methods evaluation solid waste," Washington, DC, 2007.
- [293] J. R. Bacon and C. M. Davidson, "Is there a future for sequential chemical extraction?," *Analyst*, vol. 133, no. 1, pp. 25–46, 2008.
- [294] E. J. Dawson and M. G. Macklin, "Speciation of heavy metals in floodplain and flood sediments: a reconnaissance survey of the Aire Valley, West Yorkshire, Great Britain," *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 20, no. 2. pp. 67–76, 1998.
- [295] D. Turer and A. Genc, "Assessing effect of electrode configuration on the efficiency of electrokinetic remediation by sequential extraction analysis," *J. Hazard. Mater.*, vol. 119, no. 1–3, pp. 167–174, 2005.
- [296] J. W. Moore and S. Ramamoorthy, *Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [297] A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson, "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals," *Anal. Chem.*, vol. 51, no. 7, pp. 844–851, 1979.
- [298] W. L. Lindsay and W. A. Norvell, "Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 42, no. 3, p. 421, 1978.
- [299] International Organization for Standardization, "ISO 14870:2001(en), Soil quality — Extraction of trace elements by buffered DTPA solution." 2001.
- [300] X. Hou and B. T. Jones, "Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [301] A. S. Kamba, M. Ismail, T. A. T. Ibrahim, and Z. A. B. Zakaria, "Synthesis and Characterisation of Calcium Carbonate Aragonite Nanocrystals from Cockle Shell Powder (Anadara granosa)," *J. Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–9, 2013.
- [302] Flemming A. Andersen *et al.*, "Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate," *Acta Chem. Scand.*, vol. 45, pp. 1018–1024, 1991.
- [303] B. Janković *et al.*, "Thermo-oxidative evolution and physico-chemical characterization of seashell waste for application in commercial sectors," *Thermochim. Acta*, vol. 686, p. 178568, Apr. 2020.
- [304] George T. Faust, "Thermal analysis studies on carbonates I-aragonite and calcite," *Am. Mineral.*, vol. 35, no. 3–4, pp. 207–224, 1950.
- [305] W. Siriprom, W. Onreabroy, and P. Limsuwan, "Water Absorption and Phase Transition of Calcium Carbonate in the Sea Water Mussel (Anadara granosa)," *Adv. Mater. Res.*, vol. 55–57, pp. 329–332, 2008.
- [306] A. Sdiri, T. Higashi, F. Jamoussi, and S. Bouaziz, "Effects of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems," *J. Environ. Manage.*, vol. 93, no. 1,

- pp. 245–253, 2012.
- [307] I. Labastida, M. A. Armienta, R. H. Lara-Castro, A. Aguayo, O. Cruz, and N. Cenicerros, “Treatment of mining acidic leachates with indigenous limestone, Zimapan Mexico,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 262, pp. 1187–1195, 2013.
- [308] Y. S. Ho and G. McKay, “Pseudo-second order model for sorption processes,” *Process Biochem.*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, Jul. 1999.
- [309] W. J. Weber and J. C. Morris, “Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution,” *J. Sanit. Eng. Div.*, vol. 89, no. 2, pp. 31–60, 1963.
- [310] R. N. J. Comans and J. J. Middelburg, “Sorption of trace metals on calcite: Applicability of the surface precipitation model,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 51, no. 9, pp. 2587–2591, 1987.
- [311] J. Schott, O. S. Pokrovsky, and E. H. Oelkers, *The Link Between Mineral Dissolution/Precipitation Kinetics and Solution Chemistry*, vol. 70, no. 1. GeoScienceWorld, 2009, pp. 207–258.
- [312] P. Somasundaran and G. E. Agar, “The Zero Point of Charge of Calcite,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 24, no. 4, pp. 433–440, 1967.
- [313] Q. Wu, J. Chen, M. Clark, and Y. Yu, “Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 311, pp. 264–272, 2014.
- [314] J. C. Echeverria, M. T. Morera, C. Mazkarian, and J. J. Garrido, “Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments,” *Enviromental Pollut.*, vol. 101, pp. 275–284, 1998.
- [315] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, Sep. 1918.
- [316] H. Freundlich, *Kapillarchemie*. Leipzig, Germany: Akademische Verlagsgesellschaft, 1909.
- [317] Charles F. Baes and Robert E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [318] J. Wang and C. Chen, “Biosorbents for heavy metals removal and their future,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, no. 2, pp. 195–226, Mar. 2009.
- [319] I. Smičiklas, A. Onjia, S. Raičević, Đ. Janačković, and M. Mitrić, “Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 2, pp. 876–884, Apr. 2008.
- [320] M. Menadakis, G. Maroulis, and P. G. Koutsoukos, “Incorporation of Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ and Zn²⁺ into aragonite and comparison with calcite,” *J. Math. Chem.*, vol. 46, no. 2, pp. 484–491, Aug. 2009.
- [321] P. Papadopoulos and D. L. Rowell, “The Reactions of Copper and Zinc with Calcium-Carbonate Surfaces,” *J. Soil Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 39–48, 1989.
- [322] J. A. Dean, Ed., *Lange’s Handbook of chemistry*, Fifteenth., vol. 229, no. 1. McGRAW-HILL, INC, 1999.
- [323] T. Shahwan, B. Zunbul, and D. Akar, “Study of the scavenging behavior and structural changes accompanying the interaction of aqueous Pb²⁺ and Sr²⁺ ions with calcite,” *Geochem. J.*, vol. 39, no. 4, pp. 317–326, 2005.
- [324] W. Preis and H. Gamsjäger, “(Solid + solute) phase equilibria in aqueous solution. XIII. Thermodynamic properties of hydrozincite and predominance diagrams for (Zn²⁺+ H₂O+ CO₂),” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 33, no. 7, pp. 803–819, 2001.
- [325] Z. Miljković and D. Aleksendrić, *Veštačke neuronske mreže: zbirka rešenih zadataka sa izvodima iz teorije*, 1. izdanje. Beograd: Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet, 2009.
- [326] I. Chairez, I. García-Peña, and A. Cabrera, “Dynamic numerical reconstruction of a fungal biofiltration system using differential neural network,” *J. Process Control*, vol. 19, no. 7, pp. 1103–1110, Jul. 2009.
- [327] E. R. Rene, M. C. Veiga, and C. Kennes, “Experimental and neural model analysis of styrene removal from polluted air in a biofilter,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 84, no. 7, pp. 941–948, Jul. 2009.

- [328] T. Mitra, B. Singha, N. Bar, and S. K. Das, "Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using water hyacinth root by fixed-bed column and ANN modeling," *J. Hazard. Mater.*, vol. 273, pp. 94–103, 2014.
- [329] J. Sola and J. Sevilla, "Importance of input data normalization for the application of neural networks to complex industrial problems," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 44, no. 3 PART 3, pp. 1464–1468, 1997.
- [330] B. Singha, N. Bar, and S. K. Das, "The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of adsorption of Cr(VI) ions," *Desalin. Water Treat.*, vol. 52, no. 1–3, pp. 415–425, 2014.
- [331] G. De Wu and S. L. Lo, "Effects of data normalization and inherent-factor on decision of optimal coagulant dosage in water treatment by artificial neural network," *Expert Syst. Appl.*, vol. 37, no. 7, pp. 4974–4983, Jul. 2010.
- [332] N. A. Memon, M. A. Unar, and A. K. Ansari, "pH Prediction by Artificial Neural Networks for the Drinking Water of the Distribution System of Hyderabad City," *Mehran Univ. Res. J. Eng. Technol.*, vol. 31, no. 1, pp. 137–146, Apr. 2012.
- [333] H. A. Zaqoot, A. Baloch, A. K. Ansari, and M. A. Unar, "Application of artificial neural networks for predicting pH in seawater along gaza beach," *Appl. Artif. Intell.*, vol. 24, no. 7, pp. 667–679, Aug. 2010.
- [334] C. J. Willmott and K. Matsuura, "Advantages of the mean absolute error (MAE) over the root mean square error (RMSE) in assessing average model performance," *Clim. Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 79–82, 2005.
- [335] S. P. G. Zaferani, M. R. S. Emami, M. K. Amiri, and E. Binaeian, "Optimization of the removal Pb (II) and its Gibbs free energy by thiosemicarbazide modified chitosan using RSM and ANN modeling," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 139, pp. 307–319, 2019.
- [336] B. Cerqueira, D. Arenas-Lago, M. L. Andrade, and F. A. Vega, "Validation of TOF-SIMS and FE-SEM/EDS techniques combined with sorption and desorption experiments to check competitive and individual Pb²⁺ and Cd²⁺ association with components of B soil horizons," *PLoS One*, vol. 10, no. 4, p. 22, Apr. 2015.
- [337] I. D. Smičiklas, V. M. Lazić, L. S. Živković, S. J. Porobić, S. P. Ahrenkiel, and J. M. Nedeljković, "Sorption of divalent heavy metal ions onto functionalized biogenic hydroxyapatite with caffeic acid and 3,4-dihydroxybenzoic acid," *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, vol. 54, no. 9, pp. 899–905, Jul. 2019.
- [338] Jonathan D. Cuppett, S. E. Duncan, and A. M. Dietrich, "Evaluation of Copper Speciation and Water Quality Factors That Affect Aqueous Copper Tasting Response," *Chem. Senses*, vol. 31, no. 7, pp. 689–697, Jun. 2006.
- [339] F. M. Francisca and D. A. Glatstein, "Influence of pH on cadmium, copper, and lead removal from wastewater by steel slag," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 45, pp. 21610–21618, Sep. 2016.
- [340] L. Hidmi and M. Edwards, "Role of temperature and pH in Cu(OH)₂ solubility," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 15, pp. 2607–2610, 1999.
- [341] Y. Zhao *et al.*, "Room temperature synthesis of 2D CuO nanoleaves in aqueous solution," *Artic. Nanotechnol.*, vol. 22, pp. 115604–115613, 2011.
- [342] Y. Cudennec and A. Lecerf, "The transformation of Cu(OH)₂ into CuO, revisited," *Solid State Sci.*, vol. 5, no. 11–12, pp. 1471–1474, Nov. 2003.
- [343] M. Temmam, J. Paquette, and H. Vali, "Mn and Zn incorporation into calcite as a function of chloride aqueous concentration," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 64, no. 14, pp. 2417–2430, Jul. 2000.
- [344] Robert L. Mason, Richard F. Gunst, and James L. Hess, *Statistical Design and Analysis of Experiment With Applications to Engineering and Science*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- [345] A. I. Zouboulis and K. A. Kydros, "Use of red mud for toxic metals removal: The case of nickel," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 58, no. 1, pp. 95–101, Apr. 2007.
- [346] H. Scheffé, *The Analysis of Variance*. John Wiley & Sons, 1999.

- [347] U. Meier, "A note on the power of Fisher's least significant difference procedure," *Pharm. Stat.*, vol. 5, no. 4, pp. 253–263, Oct. 2006.
- [348] R. Pivić and S. Maksimović, *Studija o stepenu ugroženosti zemljišta i vode opasnim i štetnim materijama u MZ na obodu deponije pepela na području gradske Opštine Obrenovac*. Beograd: Institut za zemljište - Beograd, 2008.
- [349] S. Odutola Oshunsanya, "Introductory Chapter: Relevance of Soil pH to Agriculture," in *Soil pH for Nutrient Availability and Crop Performance*, IntechOpen, 2018.
- [350] E. K. Bünemann *et al.*, "Soil quality - A critical review," *Soil Biol. Biochem.*, vol. 120, pp. 105–125, 2018.
- [351] K. W. T. Goulding, "Soil acidification and the importance of liming agricultural soils with particular reference to the United Kingdom," *Soil Use Manag.*, vol. 32, no. 3, pp. 390–399, 2016.
- [352] N. S. Bolan, D. C. Adriano, and D. Curtin, "Soil acidification and liming interactions with nutrient and heavy metal transformation and bioavailability," *Adv. Agron.*, vol. 78, pp. 215–272, 2003.
- [353] S. Odutola Oshunsanya, "Introductory Chapter: Relevance of Soil pH to Agriculture," in *Soil pH for Nutrient Availability and Crop Performance*, IntechOpen, 2018.
- [354] C. D. Welch and C. Gray, "Soil Acidity and Liming," 1980.
- [355] C. Wang, W. Li, Z. Yang, Y. Chen, W. Shao, and J. Ji, "An invisible soil acidification: Critical role of soil carbonate and its impact on heavy metal bioavailability," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 12735, 2015.
- [356] I. Virto, R. Antón, M. Apesteguía, and A. Plante, "Role of Carbonates in the Physical Stabilization of Soil Organic Matter in Agricultural Mediterranean Soils," in *Soil Management and Climate Change: Effects on Organic Carbon, Nitrogen Dynamics, and Greenhouse Gas Emissions*, Elsevier Inc., 2018, pp. 121–136.
- [357] C. J. Bronick and R. Lal, "Soil structure and management: A review," *Geoderma*, vol. 124, no. 1–2, pp. 3–22, Jan. 2005.
- [358] N. B. Dellavalle, "Determination of specific conductance in supernatant 1:2 soil:water solution," in *Handbook on reference methods for soil analysis*, N. B. Dellavalle, Ed. Athens, GA: Soil and Plant Analysis Council, Inc., 1992, pp. 44–50.
- [359] J. Benton Jones, *Soil Analysis Handbook of Reference Methods*. CRC press, 1999.
- [360] Y. Gan *et al.*, "Ridge-Furrow Mulching Systems-An Innovative Technique for Boosting Crop Productivity in Semiarid Rain-Fed Environments," in *Advances in Agronomy*, vol. 118, Academic Press Inc., 2013, pp. 429–476.
- [361] R. Džamić and D. Stevanović, *Agrochemistry*. Faculty of Agriculture, Belgrade, Partenon. (In Serbian), 2000.
- [362] R. J. A. Jones, R. Hiederer, E. Rusco, P. J. Loveland, and L. Montanarella, "The map of organic carbon in topsoils in Europe," Luxembourg, 2004.
- [363] D. Varga, "Priručnik za đubrenje ratarskih i povrtarskih kultura," Subotica, 2015.
- [364] NRC, "Soil Nitrogen - Guides for Educators," 2014.
- [365] M. L. V. Fernandes, R. Indiati, J. Coutinho, and A. Buondonno, "Soil properties affecting phosphorus extraction from Portuguese soils by conventional and innovative methods," *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 30, no. 7–8, pp. 921–936, 1999.
- [366] H. Egnér, H. Riehm, and W. R. Domingo, "Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Böden. II. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor- und Kaliumbestimmung. Kungliga Lantbrukshögskolans Annaler, 26, 199–215. - References - Scie," *K. Lantbrukshögskolans Ann.*, vol. 26, pp. 199–215, 1960.
- [367] K. I. Peverill, L. A. Sparrow, and D. J. Reuter, *Soil Analysis: An Interpretation Manual*. CSIRO Publishing, 1999.
- [368] R. Kastori, Ž. Ilin, I. Maksimović, and M. Putnik-Delić, *Kalijum u ishrani biljaka: kalijum i povrće*. Novi Sad: Poljoprivredni fakultet Novi Sad, 2013.

- [369] MEF, *Government decree on the assessment of soil contamination and remediation needs*. Ministry of the Environment, Finland, 2007.
- [370] “UREDBA KVALITETA, O PROGRAMU SISTEMSKOG PRAĆENJA ZEMLJIŠTA, INDIKATORIMA ZA OCENU RIZIKA OD ZA, DEGRADACIJE ZEMLJIŠTA I METODOLOGIJI IZRADU REMEDIJACIONIH PROGRAMA, Sl. glasnik RS, br. 88/2010,” 2010.
- [371] G. Tóth, T. Hermann, M. R. Da Silva, and L. Montanarella, “Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety,” *Environ. Int.*, vol. 88, pp. 299–309, 2016.
- [372] N. Panichev, Khakhathi L. Mandiwan, D. Moema, R. Molatlhegi, and P. Ngobeni, “Distribution of vanadium(V) species between soil and plants in the vicinity of vanadium mine,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, pp. 649–653, 2006.
- [373] W.-Y. Chiou and F.-C. Hsu, “Copper Toxicity and Prediction Models of Copper Content in Leafy Vegetables,” *Sustainability*, vol. 11, no. 22, p. 6215, Nov. 2019.
- [374] EPC, “Regulation (EC) No 765/2008 of the European Parliament and of the Council laying down rules on the making available on the market of EU fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009 and repealing Regulation (EC) No ,” 2019.
- [375] GBN Canada, “Guidelines for the beneficial use of industrial by-products as soil amendments,” *Interdepartmental committee of environment and local government and agriculture, aquaculture and fisheries*, 2014. .
- [376] Peter S. Hooda, “Assessing bioavailability of soil trace elements,” in *Trace elements in soils*, Peter S. Hooda, Ed. Chippenham, UK: Blackwell Publishing Ltd., 2010, pp. 229–265.
- [377] A. S. Bucher and M. K. Schenk, “Characterization of Phytoavailable Copper in Compost-Peat Substrates and Determination of a Toxicity Level,” 2000.
- [378] D. Joshi, P. C. Srivastava, R. Dwivedi, S. P. Pachauri, and A. K. Shukla, “Chemical speciation and suitability of soil extractants for assessing Cu availability to maize (*Zea mays* l.) in acidic soils,” *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, vol. 15, no. 4, pp. 1024–1034, Dec. 2015.
- [379] J. J. Wang, D. L. Harrell, R. E. Henderson, and P. F. Bell, “Comparison of Soil-Test Extractants for Phosphorus, Potassium, Calcium, Magnesium, Sodium, Zinc, Copper, Manganese, and Iron in Louisiana Soils,” *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 35, no. 1–2, pp. 145–160, 2004.
- [380] N. K. Fageria, C. Baligar, and R. B. Clark, “Micronutrients in crop production,” in *Advances in Agronomy*, vol. 77, Academic Press Inc., 2002, pp. 185–268.
- [381] M. Sillanpää, “Micronutrients and the Nutrient Status of Soils: A Global Study,” in *FAO Soils Bulletin 48*, Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 1982, p. 444.
- [382] S. Belanović *et al.*, “Availability of some trace elements (Pb, Cd, Cu and Zn) in relation to the properties of pasture soils in Stara Planina mountain,” *Glas. Šumarskog Fak.*, no. 106, pp. 41–56, 2012.
- [383] Z. Dinić, J. Maksimović, A. Stanojković-Sebić, and R. Pivić, “Prediction Models for Bioavailability of Mn, Cu, Zn, Ni and Pb in Soils of Republic of Serbia,” *Agronomy*, vol. 9, no. 12, p. 856, Dec. 2019.
- [384] M. Ž. Jelić, J. Ž. Milivojević, S. R. Trifunović, I. G. Đalović 4#, D. S. Milošev, and S. I. Šeremešić, “Distribution and forms of iron in the vertisols of Serbia,” *Orig. Sci. Pap. # Serbian Chem. Soc. Memb.*, vol. 76, no. 5, pp. 781–794, 2011.
- [385] W. Barrett *et al.*, “Micronutrients In Agronomy Handbook,” in *Soil and Plant Analysis Resource Handbook*, D. Ankerman and R. Large, Eds. Omaha, NE, USA: Midwest laboratories, INC., 2017, pp. 65–76.
- [386] L. M. Walsh, W. H. Erhardt, and H. D. Seibel, “Copper Toxicity in Snapbeans (*Phaseolus vulgaris* L.),” *J. Environ. Qual.*, vol. 1, no. 2, pp. 197–200, Apr. 1972.
- [387] X. E. Yang *et al.*, “Assessing copper thresholds for phytotoxicity and potential dietary

toxicity in selected vegetable crops,” *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes*, vol. 37, no. 6, pp. 625–635, 2002.

[388] T. Chatzistathis, *Micronutrient Deficiency in Soils and Plants*. Bentham Science Publishers, 2014.

Prilog

Tabela P1. Procentualna distribucija odabranih metala u zemljištu i rezultati jednofaktorske analize varijanse (ANOVA) i Fisher-ovog testa najmanje značajnih razlika (LSD) pri odabranom nivou pouzdanosti od 95 % ($p < 0,05$)

	Cu-F₁	Cu-F₂	Cu-F₃	Cu-F₄	Cu-F₅
S	1,3±0,07 ^A	9,28±0,51 ^A	31,73±1,74 ^A	22,66±1,24 ^A	35,35±1,94 ^A
SW0,15	0,31±0,02 ^B	8,14±0,41 ^B	31,58±1,60 ^A	22,75±1,15 ^A	36,56±1,85 ^A
SW0,3	0,35±0,02 ^B	8,28±0,5 ^B	31,16±1,87 ^A	23,70±1,42 ^A	37,18±2,23 ^A
SW2	0,31±0,01 ^B	8,69±0,39 ^{AB}	31,73±1,44 ^A	23,52±1,06 ^A	35,41±1,60 ^A
SW5	0,30±0,02 ^B	7,89±0,51 ^B	29,74±1,94 ^A	24,44±1,60 ^A	37,30±2,44 ^A
	Zn-F₁	Zn-F₂	Zn-F₃	Zn-F₄	Zn-F₅
S	2,13±0,12 ^A	0,58±0,03 ^D	43,61±2,39 ^A	5,71±0,31 ^A	48,30±2,65 ^C
SW0,15	0,79±0,04 ^B	2,37±0,12 ^C	33,86±1,72 ^B	5,60±0,28 ^A	56,71±2,87 ^B
SW0,3	0,12±0,01 ^C	2,82±0,17 ^B	22,38±1,34 ^C	5,63±0,34 ^A	69,72±4,17 ^A
SW2	0 ^D	3,77±0,17 ^A	17,69±0,80 ^C	5,39±0,24 ^A	72,82±3,29 ^A
SW5	0 ^D	3,53±0,23 ^A	15,17±0,99 ^C	5,71±0,37 ^A	75,25±4,91 ^A
	Fe-F₁	Fe-F₂	Fe-F₃	Fe-F₄	Fe-F₅
S	0,00	0,037±0,002 ^A	8,70±0,48 ^A	1,03±0,06 ^{AB}	90,56±4,97 ^A
SW0,15	0,00	0,016±0,001 ^B	9,27±0,47 ^A	1,09±0,06 ^A	88,96±4,51 ^A
SW0,3	0,00	0,014±0,001 ^B	9,25±0,55 ^A	1,10±0,07 ^A	90,30±5,41 ^A
SW2	0,00	0,0101±0,0005 ^C	8,96±0,41 ^A	0,95±0,04 ^{BC}	89,75±4,06 ^A
SW5	0,00	0,007±0,0005 ^D	8,92±0,58 ^A	0,93±0,06 ^C	89,81±5,86 ^A
	Mn-F₁	Mn-F₂	Mn-F₃	Mn-F₄	Mn-F₅
S	2,60±0,14 ^A	1,48±0,08 ^{BC}	47,32±2,60 ^B	14,34±0,79 ^B	34,60±1,90 ^A
SW0,15	0,84±0,04 ^B	1,29±0,07 ^C	54,48±2,76 ^A	14,41±0,73 ^B	28,32±1,44 ^B
SW0,3	0,59±0,04 ^C	1,52±0,09 ^B	52,34±3,13 ^{AB}	15,74±0,94 ^B	30,47±1,82 ^B
SW2	0,11±0,01 ^D	2,55±0,12 ^A	54,36±2,46 ^A	14,40±0,65 ^B	28,25±1,28 ^B
SW5	0,08±0,01 ^D	2,45±0,16 ^A	51,39±3,36 ^{AB}	18,13±1,18 ^A	27,62±1,80 ^B
	Ni-F₁	Ni-F₂	Ni-F₃	Ni-F₄	Ni-F₅
S	6,84±0,38 ^A	1,68±0,09 ^C	8,17±0,45 ^C	5,18±0,28 ^D	78,47±4,31 ^A
SW0,15	2,35±0,12 ^B	2,01±0,10 ^B	10,25±0,52 ^B	9,70±0,49 ^A	75,03±3,80 ^A
SW0,3	1,53±0,09 ^C	2,12±0,13 ^B	12,45±0,75 ^A	6,70±0,40 ^B	77,87±4,66 ^A
SW2	0,24±0,01 ^D	2,93±0,13 ^A	12,53±0,57 ^A	6,11±0,28 ^{BC}	77,85±3,52 ^A
SW5	0,38±0,02 ^D	2,90±0,19 ^A	11,12±0,73 ^B	5,64±0,37 ^{CD}	79,63±5,20 ^A
	Pb-F₁	Pb-F₂	Pb-F₃	Pb-F₄	Pb-F₅
S	1,003±0,055 ^A	2,81±0,15 ^A	32,32±1,77 ^C	14,52±0,80 ^C	49,68±2,73 ^A
SW0,15	0,114±0,006 ^B	2,01±0,10 ^B	34,62±1,75 ^{BC}	15,32±0,78 ^{BC}	47,27±2,40 ^A
SW0,3	0,00 ^C	1,98±0,12 ^B	32,97±1,97 ^C	15,08±0,90 ^{BC}	50,64±3,03 ^A
SW2	0,00 ^C	1,97±0,09 ^B	40,27±1,82 ^A	16,49±0,75 ^B	40,93±1,85 ^B
SW5	0,00 ^C	1,61±0,10 ^C	38,07±2,49 ^{AB}	19,97±1,30 ^A	40,02±2,61 ^B
	Co-F₁	Co-F₂	Co-F₃	Co-F₄	Co-F₅
S	0,00	0,045±0,002 ^A	33,91±1,86 ^A	12,10±0,66 ^C	54,28±2,98 ^A
SW0,15	0,00	0,00 ^B	37,13±1,88 ^A	13,67±0,69 ^{AB}	48,52±2,46 ^B
SW0,3	0,00	0,00 ^B	36,23±2,17 ^A	12,55±0,75 ^{BC}	51,88±3,11 ^{AB}
SW2	0,00	0,00 ^B	37,38±1,69 ^A	11,90±0,54 ^C	50,38±2,28 ^{AB}
SW5	0,00	0,00 ^B	35,17±2,30 ^A	14,71±0,96 ^A	49,78±3,25 ^{AB}
	Cd-F₁	Cd-F₂	Cd-F₃	Cd-F₄	Cd-F₅
S	32,70±1,79 ^A	12,32±0,68 ^D	18,97±1,04 ^D	3,13±0,17 ^C	33,22±1,82 ^B
SW0,15	24,71±1,25 ^B	14,50±0,73 ^C	34,88±1,77 ^A	3,71±0,19 ^B	21,54±1,09 ^D
SW0,3	24,99±1,50 ^B	17,28±1,03 ^B	28,66±1,72 ^B	3,27±0,20 ^C	26,47±1,58 ^C
SW2	16,38±0,74 ^C	20,53±0,93 ^A	28,22±1,28 ^{BC}	1,71±0,08 ^D	32,83±1,49 ^B
SW5	13,40±0,88 ^D	18,74±1,22 ^B	25,67±1,68 ^C	4,73±0,31 ^A	37,12±2,42 ^A

Tabela P2. Pirsonovi koeficijenti korelacije između svojstava zemljišta i distribucije metala

Metal - faza	CaCO₃ (%)	CEC (meq/100g)	N (%)	C_{organski} (%)	P₂O₅ (mg/100g)	K₂O (mg/100g)	pH_{H2O} 1:2	EC_{1:2} (dS/m)
Cu-F1	-0,441	-0,395	-0,381	-0,543	-0,320	-0,864	-0,795	-0,561
Cu-F2	-0,537	-0,336	0,187	-0,649	-0,173	-0,780	-0,621	-0,236
Cu-F3	-0,769	0,246	0,570	-0,811	-0,504	-0,589	-0,497	-0,221
Cu-F4	0,907*	-0,089	-0,026	0,951*	0,805	0,919*	0,896*	0,706
Cu-F5	0,474	0,224	-0,410	0,587	0,060	0,640	0,455	0,036
Zn-F1	-0,577	-0,084	-0,420	-0,666	-0,591	-0,927	-0,908*	-0,728
Zn-F2	0,660	0,196	0,496	0,721	0,684	0,955*	0,966**	0,849
Zn-F3	-0,740	0,067	-0,352	-0,800	-0,795	-0,945*	-0,961**	-0,833
Zn-F4	0,152	-0,002	-0,996**	0,153	-0,296	-0,198	-0,350	-0,585
Zn-F5	0,731	-0,084	0,350	0,792	0,790	0,940*	0,955*	0,825
Fe-F1	*	*	*	*	*	*	*	*
Fe-F2	-0,653	-0,296	-0,344	-0,734	-0,555	-0,967**	-0,926*	-0,721
Fe-F3	-0,131	0,520	0,225	-0,006	-0,338	0,382	0,246	-0,029
Fe-F4	-0,834	0,071	-0,144	-0,755	-0,925*	-0,551	-0,671	-0,807
Fe-F5	0,357	-0,450	-0,141	0,233	0,553	-0,143	0,003	0,265
Mn-F1	-0,628	-0,251	-0,422	-0,706	-0,586	-0,958**	-0,935*	-0,761
Mn-F2	0,822	-0,052	0,387	0,781	0,976**	0,736	0,855	0,957*
Mn-F3	0,151	0,633	0,622	0,223	0,101	0,625	0,596	0,489
Mn-F4	0,848	-0,112	-0,491	0,889*	0,560	0,698	0,607	0,330
Mn-F5	-0,619	-0,538	-0,332	-0,687	-0,440	-0,920*	-0,867	-0,670
Cr-F1	*	*	*	*	*	*	*	*
Cr-F2	0,735	-0,294	0,399	0,751	0,937*	0,805	0,891*	0,894*
Cr-F3	-0,595	-0,134	0,206	-0,470	-0,523	-0,107	-0,195	-0,365
Cr-F4	0,868	-0,026	-0,452	0,912*	0,560	0,747	0,652	0,367
Cr-F5	-0,705	0,095	0,348	-0,795	-0,439	-0,764	-0,644	-0,299
Ni-F1	-0,615	-0,226	-0,447	-0,693	-0,595	-0,951*	-0,935*	-0,771
Ni-F2	0,840	0,138	0,422	0,842	0,895*	0,910*	0,976**	0,967**
Ni-F3	0,330	-0,065	0,627	0,420	0,510	0,763	0,784	0,687
Ni-F4	-0,338	0,781	0,112	-0,263	-0,624	0,039	-0,093	-0,280
Ni-F5	0,759	-0,487	-0,233	0,702	0,827	0,379	0,456	0,504
Pb-F1	-0,462	-0,278	-0,401	-0,566	-0,391	-0,882*	-0,826	-0,601
Pb-F2	-0,705	-0,288	-0,137	-0,793	-0,508	-0,964**	-0,885*	-0,614
Pb-F3	0,712	0,342	0,562	0,683	0,793	0,774	0,870	0,957*
Pb-F4	0,992**	0,185	-0,183	0,990**	0,757	0,833	0,808	0,657
Pb-F5	-0,882*	-0,287	-0,281	-0,841	-0,857	-0,791	-0,864	-0,902*
Co-F1	*	*	*	*	*	*	*	*
Co-F2	-0,415	-0,371	-0,387	-0,521	-0,304	-0,851	-0,781	-0,545
Co-F3	0,006	0,596	0,734	0,068	0,041	0,500	0,498	0,458
Co-F4	0,656	0,500	-0,561	0,697	0,125	0,569	0,409	0,077
Co-F5	-0,404	-0,767	-0,221	-0,477	-0,106	-0,730	-0,631	-0,398
Cd-F1	-0,875	-0,227	-0,296	-0,899*	-0,817	-0,973**	-0,991**	-0,891*
Cd-F2	0,655	-0,020	0,587	0,690	0,826	0,881*	0,951*	0,936*
Cd-F3	-0,054	0,701	0,353	0,044	-0,253	0,433	0,328	0,119
Cd-F4	0,434	0,192	-0,868	0,475	-0,095	0,235	0,051	-0,296
Cd-F5	0,699	-0,404	-0,129	0,610	0,818	0,274	0,390	0,534

* $p < 0,05$, ** $p < 0,01$

Tabela P3. Pirsonov koeficijent korelacije između biodostupnih koncentracija ispitivanih metala određenih DTPA ekstrakcijom

	Cu DTPA	Zn DTPA	Fe DTPA	Mn DTPA	Ni DTPA	Pb DTPA	Co DTPA
Cu DTPA							
Zn DTPA	0,937*						
Fe DTPA	0,984**	0,902*					
Mn DTPA	0,929*	0,783	0,972**				
Ni DTPA	0,930*	0,810	0,977**	0,996**			
Pb DTPA	0,950*	0,810	0,984**	0,997**	0,991**		
Co DTPA	0,843	0,646	0,907*	0,980**	0,967**	0,965**	
Cd DTPA	0,927*	0,750	0,954*	0,973**	0,953*	0,984**	0,951*

* $p < 0,05$, ** $p < 0,01$

Tabela P4. Koncentracije biodostupnih metala u polaznom zemljištu i nakon dodavanja različitog procenta SW prema rezultatima DTPA ekstrakcije, sa rezultatima jednofaktorske analize varijanse (ANOVA) i Fisher-ovog testa najmanje značajnih razlika (LSD) pri odabranom nivou pouzdanosti od 95 % ($p < 0,05$)

mg/kg	Uzorak				
	S	SW0,15	SW0,3	SW2	SW5
Cu	47,216±3,157 ^A	43,359±2,106 ^B	42,452±1,145 ^B	37,348±1,566 ^C	34,679±1,696 ^C
Fe	82,594±4,038 ^A	60,080±2,866 ^B	52,711±2,341 ^C	28,691±1,395 ^D	25,360±1,240 ^D
Mn	56,296±2,588 ^A	29,260±1,423 ^B	21,716±1,051 ^C	9,679±0,447 ^D	8,210±0,536 ^D
Zn	2,976±0,138 ^A	3,044±0,151 ^A	2,847±0,139 ^A	2,377±0,123 ^B	2,248±0,117 ^B
Cd	0,177±0,008 ^A	0,134±0,006 ^B	0,141±0,007 ^B	0,119±0,005 ^C	0,113±0,005 ^C
Co	0,2054±0,0105 ^A	0,0678±0,0028 ^B	0,0369±0,0018 ^C	0,0162±0,0008 ^D	0,0132±0,0006 ^D
Ni	1,745±0,080 ^A	1,135±0,058 ^B	0,845±0,040 ^C	0,509±0,025 ^D	0,527±0,023 ^D
Pb	2,342±0,119 ^A	1,593±0,075 ^B	1,475±0,074 ^B	1,049±0,051 ^C	0,983±0,050 ^C

Tabela P5. Pirsonov koeficijent korelacije između koncentracija biodostupnih formi metala i njihovog sadržaja u različitim frakcijama kontrolnog i tretiranog zemljišta zemljišta

Cu DTPA		Zn DTPA	
Cu-F1	0,713	Zn-F1	0,667
Cu-F2	0,610	Zn-F2	-0,765
Cu-F3	0,589	Zn-F3	0,845
Cu-F4	-0,929*	Zn-F4	0,234
Cu-F5	-0,467	Zn-F5	-0,838
Fe DTPA		Mn DTPA	
Fe-F1	*	Mn-F1	0,989**
Fe-F2	0,921*	Mn-F2	-0,729
Fe-F3	-0,233	Mn-F3	-0,709
Fe-F4	0,679	Mn-F4	-0,558
Fe-F5	-0,016	Mn-F5	0,917*
Ni DTPA		Pb DTPA	
Ni-F1	0,980**	Pb-F1	0,908*
Ni-F2	-0,921*	Pb-F2	0,934*
Ni-F3	-0,894*	Pb-F3	-0,825
Ni-F4	0,010	Pb-F4	-0,747
Ni-F5	-0,331	Pb-F5	0,790
Co DTPA		Cd DTPA	
Co-F1	*	Cd-F1	0,958*
Co-F2	0,962**	Cd-F2	-0,876
Co-F3	-0,692	Cd-F3	-0,571
Co-F4	-0,397	Cd-F4	-0,122
Co-F5	0,772	Cd-F5	-0,148

* $p < 0,05$, ** $p < 0,01$

Tabela P6. Pirsonov koeficijent korelacije između esencijalnih svojstva zemljišta i biodostupnosti ispitivanih metala

	CaCO ₃	CEC	N	C	S	P	K	pH	EC
Cu DTPA	-0,909*	-0,055	0,338	-0,928*	-0,400	-0,858	-0,964**	-0,985*	-0,888*
Zn DTPA	-0,907*	0,170	0,550	-0,887*	-0,205	-0,980**	-0,815	-0,897*	-0,915*
Fe DTPA	-0,820	-0,044	0,183	-0,852	-0,413	-0,830	-0,967**	-1,000*	-0,914*
Mn DTPA	-0,708	-0,082	-0,034	-0,770	-0,542	-0,697	-0,971**	-0,974*	-0,830
Ni DTPA	-0,704	-0,008	-0,016	-0,762	-0,520	-0,740	-0,957*	-0,977*	-0,858
Pb DTPA	-0,747	-0,126	0,027	-0,800	-0,497	-0,719	-0,980**	-0,986*	-0,852
Co DTPA	-0,586	-0,127	-0,215	-0,670	-0,627	-0,548	-0,936*	-0,911*	-0,720
Cd DTPA	-0,735	-0,297	0,012	-0,787	-0,459	-0,632	-0,974**	-0,958*	-0,806

* $p < 0,05$, ** $p < 0,01$

BIOGRAFIJA AUTORA

Marija Egerić je rođena u Kruševcu 11.03.1987. godine. Osnovnu i srednju školu završila je u Trsteniku, nakon čega je 2006. godine upisala Biološki fakultet u Beogradu, smer Ekologija i zaštita životne sredine. Diplomski rad sa temom „Ishrana nekih vrsta šaranki na području Dunava, nizvodno od Beograda” odbranila je 2012. godine sa ocenom 10, diplomirala je sa prosečnom ocenom 8,89 i stekla zvanje Diplomirani biolog zaštite životne sredine.

Master studije upisala je 2013. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, na studijskom programu Inženjerstvo zaštite životne sredine. Master rad na temu „Sadržaj teških metala u sedimentima Dunava uzvodno od Beograda“ odbranila je 2014. godine sa ocenom 10, prosečnom ocenom 9,63 i stekla zvanje Master inženjer zaštite životne sredine.

Doktorske studije upisala je školske 2014/2015. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Inženjerstvo zaštite životne sredine. U okviru doktorskih studija položila je sve ispite predviđene studijskim planom i programom sa prosečnom ocenom 9,25.

Na izradi doktorske disertacije saraduje sa kolegama iz Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ od 2016. godine, gde je i zaposlena od 2017. godine u Laboratoriji za zaštitu životne sredine i zaštitu od zračenja, a od marta 2018. godine u Laboratoriji za materijale.

U septembru 2021. godine, kao pobednica nacionalnog takmičenja, predstavljala je Srbiju na evropskom takmičenju mladih naučnika u oblasti keramike „ECerS 2021 Student Speech Contest“.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Марија Егерић _____

Број индекса _____ 4001/2014 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и земљишта применом
отпадних лџштура шкољки

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

Потпис аутора

У Београду, _____ 10.11.2021. _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Марија Егерић

Број индекса: 4001/2014

Студијски програм: Инжењерство заштите животне средине

Наслов рада: Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и
земљишта применом отпадних љуштура шкољки

Ментори: др Александра Перић-Грујић, др Ивана Смичиклас

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, 10.11.2021.

Изјава о коришћењу

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

Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и земљишта применом
отпадних лџуштура шкољки

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, 10.11.2021.

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ


На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и земљишта применом отпадних љуштура шкољки”, аутора Марије Егерић, констатујемо да утврђено подударане текста износи 5%. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, односно општих места и података, као и претходно публикованих резултата истраживања докторанткиње, који су проистекли из њене дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

16.12.2021. године

Ментори


Др Александра Перић Грујић, ред. проф.


Др Ивана Смичиклас, научни саветник