



**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
TEHNOLOŠKI FAKULTET**



**HEMIJSKO-TEHNOLOŠKE NAUKE**

**DEGRADACIJA I ZAŠTITA  
MATERIJALA NEPOKRETNOG  
KULTURNOG NASLEĐA**  
*DOKTORSKA DISERTACIJA*

Mentor:  
Prof. dr Jonjaua Ranogajec

Kandidat:  
Snežana Vučetić, dipl. inž.

Novi Sad, 2017. godina

**UNIVERZITET U NOVOM SADU**  
**TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

---

Redni broj:

RBR

---

Identifikacioni broj:

IBR

---

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

---

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

---

Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): Doktorska disertacija

VR

---

Ime i prezime autora: Snežana Vučetić

AU

---

Mentor

(titula, ime, prezime, zvanje): dr Jonjaua Ranogajec, redovan profesor

MN

---

Naslov rada: Degradacija i zaštita materijala nepokretnog kulturnog nasleđa

NR

---

Jezik publikacije: Srpski

JP

---

Jezik izvoda: srp. / eng.

JI

---

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

---

Uže geografsko područje: Vojvodina

UGP

---

Godina: 2017

GO

---

Izdavač: autorski reprint

IZ

---

Mesto i adresa: MA	Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija
Fizički opis rada: FO	9 poglavlja, 112 stranica, 65 slika, 42 tabele, 79 referenci, 5 priloga
Naučna oblast: NO	Hemijsko-tehnološke nauke
Naučna disciplina: ND	Inženjerstvo materijala
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	Kulturno nasleđe, degradacija, zaštita, desalinacija, bioaktivne pulpe
UDK	
Čuva se: ČU	U biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	U okviru ove doktorske disertacije prikazan je holistički pristup proučavanju objekata kulturnog nasleđa, koji je podrazumevao postavljanje metodologije ispitivanja originalnih istorijskih materijala, simulacije procesa degradacije na laboratorijski pripremljenim model supstratima, kao i razvoj novih materijala koji imaju funkciju čišćenja degradiranih struktura. Kroz multidisciplinarni istraživački rad je izvršena je detaljna dijagnostika stanja srednjovekovne tvrđave Bač, procesirani su (proizvedeni i veštački ostareni) model supstrati opeka tako da poseduju slične karakteristike kao i ispitivani istorijski materijali, razvijene su i primenjene glinene pulpe i na bazi njih projektovani su bioaktivni sistemi za uklanjanje nitratnih soli. Ovi novorazvijeni sistemi predstavljaju kombinaciju glinenih pulpi srednje efikasnosti koje imaju ulogu nosača bakterijske kulture <i>Pseudomonas stutzeri</i> , koja povećava kapacitet čišćenja razvijenih glinenih pulpi. Rezultati ispitivanja efikasnosti bioaktivnih sistema pokazali su da upotreba suspenzije <i>P.stutzeri</i> (direktno naneta ili umešana u projektovane pulpe) dovodi do značajnog povećanja

---

kapaciteta čišćenja polaznih pulpi, odnosno do formiranja sistema visoke efikasnosti za proces desalinacije nitratnih soli. Pored laboratorijske primene, novorazvijeni bioaktivni sistem primenjen je u realnim uslovima na severoistočnom bedemu Tvrđave Bač varijacijom procedura nanošenja (jednostepene, dvostepene i trostepene primene). Ovaj sistem pokazao je više pozitivnih performansi u realnim uslovima primene u odnosu na očekivanja bazirana na laboratorijskim istraživanjima. Na osnovu svih eksperimentalnih podataka dobijenih u okviru laboratorijskih istraživanja razvijen je algoritam (Matematičko modelovanje veštačkih neuronskih mreža). Ovaj algoritam bi u budućnosti svoju primenu mogao naći u predviđanju ponašanja razvijenih sistema na drugim supstratima čija je poroznost poznata, čime se skraćuje vreme projektovanja desalinacionih sistema za druge objekte.

---

Datum prihvatanja teme od strane Senata: 31.03.2014. na 24. sednici Senata

DP

---

Datum odbrane:

DO

---

Članovi komisije:  
(ime i prezime / titula /  
zvanje / naziv organizacije /  
status)

KO

**predsednik:** dr Eva Lončar, Tehnološki fakultet,  
Univerzitet u Novom Sadu, redovan profesor

**mentor:** dr Jonjaua Ranogajec, Tehnološki fakultet,  
Univerzitet u Novom Sadu, redovan profesor

**član:** dr Siniša Markov, Tehnološki fakultet,  
Univerzitet u Novom Sadu, redovan profesor

**član:** dr Branka Pilić, Tehnološki fakultet, Univerzitet  
u Novom Sadu, redovan profesor

**član:** dr Andrijana Sever-Škapin, Univerzitet u  
Ljubljani, Fakultet za hemiju i hemijsku tehnologiju,  
Slovenija, docent

---

**UNIVERSITY OF NOVI SAD**  
**FACULTY OF TECHNOLOGY**  
**KEY WORD DOCUMENTATION**

---

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	PhD thesis
Author: AU	Snežana Vučetić
Mentor: MN	Dr Jonjaua Ranogajec, Full professor
Title: TI	Degradation and protection of the imovable cultural heritage materials
Language of text: LT	Serbian/Latin script
Language of abstract: LA	Serbian/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2017
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1
Physical description: PD	9 chapters, 112 pages, 65 figures, 42 tables, 79 references, 5 accessories

---

Scientific field SF	Technological engineering
Scientific discipline SD	Materials engineering
Subject, Key words SKW	Cultural heritage, degradation, protection, desalination, bioactive poultices
UC	
Holding data: HD	Library of the Faculty of Technology, 21000 Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Serbia
Note: N	None
Abstract: AB	<p>The research approach to cultural heritage degradation and protection, presented in this thesis is a holistic one. It involved establishment of methodology for the investigation of original historical materials, the simulation of the degradation processes on laboratory prepared model substrates, as well as the development of novel materials with cleaning function for degraded structures. The thesis encompasses a detailed diagnostics of the medieval Bač Fortress, processing (manufacturing and artificial weathering) of brick model substrates with the characteristics similar to the investigated historical materials, and finally, the development and application of clay poultices which were the basis for the design of bioactive systems for the reduction of nitrate salts. These newly developed systems present a combination of moderately efficient clay poultices that are used as a carrier for bacterial culture <i>Pseudomonas stutzeri</i>. These bacteria had a role of increasing the cleaning capacity of the developed clay poultices. The results of the investigation of the efficacy of the developed systems showed that the use of <i>P. stutzeri</i> suspension (directly applied or mixed in the designed poultices) leads to a significant increase of the cleaning capacity of the developed poultices and to the formation of highly efficient bioactive systems for desalination of nitrate salts. Apart from laboratory application, the most efficient newly developed bioactive system was applied in real environmental conditions on the north-eastern rampart of Bač fortress, by varying the application procedure (one-step, two-step and three-step application). This system showed more positive performances in real environmental conditions of application compared to the expectations based on laboratory investigations. Based on all the experimental data obtained within laboratory investigations, an</p>

---

algorithm (mathematical modelling of artificial neuron networks) was programmed. The developed model could find its application in the assessment of the application parameters of the developed systems on other substrates with known porosity. This would greatly decrease the time needed for the design of desalination systems for other objects.

---

Accepted on Senate on: 31.03.2014.

AS

---

Defended on:

DE

---

Thesis Defence Board:

DB

**president:** Dr Eva Lončar, Faculty of Technology,  
University of Novi Sad, Full professor

**mentor:** Dr Jonjaua Ranogajec, Faculty of Technology,  
University of Novi Sad, Full professor

**member:** Dr Siniša Markov, Faculty of Technology,  
University of Novi Sad, Full professor

**member:** Dr Branka Pilić, Faculty of Technology,  
University of Novi Sad, Full professor

**member:** Dr Andrijana Sever-Škapin, University of  
Ljubljana, Faculty of chemistry and Chemical  
Technology, Slovenia, Assistant Professor

---

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. ZADACI I CILJ ISTRAŽIVANJA .....	3
3. TEORIJSKI DEO .....	4
3.1. DEGRADACIJA MATERIJALA DEJSTVOM RASTVORLJIVIH SOLI .....	6
3.1.1. Mogući mehanizmi degradacije materijala izazvani dejstvom rastvorljivih soli	10
3.1.2. Uticaj prirode i količine rastvorljivih soli na mehanizme degradacije materijala	15
3.1.3. Mogućnost primene ravnotežnih dijagrama stanja u predviđanju kristalizacije rastvorljivih soli .....	20
3.2. POSTUPCI SANACIJE ŠTETNOG DEJSTVA RASTORLJIVIH SOLI.....	23
3.2.1. Redukcija rastvorljivih soli upotrebom pulpi.....	27
3.2.2. Redukcija rastvorljivih soli bioremedijacijom/biočišćenjem.....	34
3.3. UPOTREBA VEŠTAČKIH NEURONSKIH MREŽA U ANALIZI EKSPERIMENTALNIH PODATAKA .....	44
3.3.1. Osnovi veštačkih neuronskih mreža.....	44
3.3.2. Upotreba programskog paketa Matlab u dizajniranju neuronskih mreža .....	46
4. EKSPERIMENTALNI DEO.....	47
4.1. DIJAGNOSTIKA STANJA SREDNJEVEKOVNE TVRĐAVE BAČ .....	48
4.2. PRIPREMA MODEL SUPSTRATA I PARALELNA KARAKTERIZACIJA SA ISTORIJSKIM MATERIJALIMA.....	52
4.2.1. Kontaminacija laboratorijskih modela nitratnim solima .....	54
4.3. PROJEKTOVANJE I PRIMENA DESALINACIONIH SISTEMA U LABORATORIJSKIM USLOVIMA.....	57
4.3.1. Ispitivanja pulpi.....	59
4.3.2. Postupak pripreme suspenzije bakterijske kulture P. stutzeri, formiranje i ispitivanje novoprojektovanih bioaktivnih sistema .....	60
4.3.3. Praćenje uticaja projektovanih bioaktivnih sistema na stanje kontaminiranih modela nakon njihove primene .....	62
4.4. MATEMATIČKA OBRADA PODATAKA .....	63
4.5. PRIMENA BIOAKTIVNIH SISTEMA U REALNIM USLOVIMA .....	64
4.5.1. Ispitivanje efikasnosti desalinacije sistema primenjenih u realnim uslovima....	66
5. REZULTATI I DISKUSIJA.....	67
5.1. DIJAGNOSTIKA STANJA SREDNJEVEKOVNE TVRĐAVE BAČ .....	67
5.1.1. Vizuelna inspekcija severoistočnog bedema Tvrdave Bač.....	67
5.1.2. Ispitivanja uzoraka maltera severoistočnog bedema Tvrdave Bač .....	69
5.1.3. Ispitivanja uzoraka opeka severoistočnog bedema Tvrdave Bač .....	71
5.1.4. Ispitivanja prisustva rastvorljivih soli i analiza mehanizama degradacije.....	75
5.2. KARAKTERIZACIJA PRIPREMILJENIH MODEL SUPSTRATA I ISTORIJSKIH OPEKA.....	82
5.3. PROJEKTOVANJE I PRIMENA BIOAKTIVNIH SISTEMA.....	85
5.3.1. Projektovanje pulpi kao nosača mikrobiološke kulture i njihova eliminaciona ispitivanja.....	85
5.3.2. Primena projektovanih pulpi i praćenje efikasnosti desalinacije.....	91
5.3.3. Projektovanje i primena bioaktivnih sistema u laboratorijskim uslovima.....	99



5.4. MATEMATIČKA OBRADA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA .....	112
5.5. PRIMENA NOVOPROJEKTOVANIH BIOAKTIVNIH SISTEMA U REALNIM USLOVIMA .....	114
6. INTEGRALNA DISKUSIJA .....	117
7. ZAKLJUČAK.....	120
8. LITERATURA .....	122
9. PRILOZI.....	128
Prilog 1. Tvrđava Bač- Istorijski podaci, sprovedeni konzervatorski radovi i arheološka iskopavanja .....	128
Prilog 2. Ispitivanje gline temeljne zone severoistočnog bedema - rezultati ustraživanja sprovedeni tokom 2013.godine na Tvrđavi Bač .....	130
Prilog 3. Ispitivanje sadržaja jona rastvorljivih soli u temeljnoj zoni severoistočnog bedema, Tvrđava Bač.....	131
Prilog 4. Ispitivanje sadržaja rastvorljivih soli - severoistočni bedem, Tvrđava Bač 2013 i 2014 godina .....	132
Prilog 5. Eksperimentalni podaci pripremljeni za učitavanje u Matlab .....	134

## SPISAK SLIKA

Slika 1. Kristalizacija rastvorljivih soli: osobine, faktori, procesi i oštećenja [8].....	7
Slika 2. Doprinos prisustva rastvorljivih soli kapilarnom dizanju vlage: .....	8
Slika 3. Šematski prikaz kretanja vlage/rastvora soli.....	9
Slika 4. Međusobni uticaj oblika kristala i geometrije pora a) Kristalizacija se odvija u cilindričnim porama; b) Kristalizacija se odvija u porama sa malim ulazom, u tzv. trbušastim porama [16].....	12
Slika 5. Kretanje rastvora soli i zakrivljenost meniska: a) visoka relativna vlažnost; b) niska relativna vlažnost .....	13
Slika 6. Prekid kontinuiteta filma rastvora soli između zidova pora i kristala - slučaj vlažnih džepova unutar materijala.....	14
Slika 7. Ciklus azota (prirodni izvori) .....	19
Slika 8. Uloga bakterija u ciklusu azota [23] .....	19
Slika 9. Fazni dijagram: Relativna vlažnost- temperatura sistema $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ , [24] puna linija predstavlja ravnotežu čvrsto-tečno, isprekidane linije ravnotežuhidratacija-dehidratacija: (1) led, (2) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (3) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (4) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (5) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .....	21
Slika 10. Fazni dijagrami: rastvorljivost (levo) i saturaciona vlažnost (desno) u sistemu $\text{Na}^+\text{-Mg}^{2+}\text{-NO}_3^-\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ na $25^\circ\text{C}$ [24] .....	22
Slika 11. Primer loše intervencije u procesu desalinacije [10] .....	25
Slika 12 Šematski prikaz hemijske impregnacije [10] .....	25
Slika 13. Postupak ulivanja odgovarajućeg sredstva za hemijsku impregnaciju[10] ....	26
Slika 14. Proces degradacije opeka dejstvom rastvorljivih soli iznad vodo-nepropusne zone nakon postupka hemijske impregnacije [10] .....	26
Slika 15. Funkcionisanje sistema elektroosmoze [10] .....	27
Slika 16. Zastupljenost primene pulpi na osnovu njihovog sastava [25] .....	28
Slika 17. Šematski prikaz faze navlaživanja i sušenja u zavisnosti od veličine pora supstrata i pulpe [26] .....	31
Slika 18. Odabrani tipovi nosača u procesu biočišćenja: .....	36
Slika 19. SEM snimak <i>Pseudomonas stutzeri</i> [38] .....	42
Slika 20. Šematski prikaz neuronske mreže.....	44
Slika 21. Opšti prikaz pet faza eksperimentalnog postupka.....	47
Slika 22. Severoistočni bedem Tvrđave Bač - Izgled .....	48
Slika 23. Severoistočni bedem Tvrđave Bač - pozicija.....	49
Slika 24. Zone uzorkovanja originalnih istorijskih materijala (2013. i 2014. godine) - Severoistočni bedem Tvrđave Bač .....	49
Slika 25. Termički režim pečenja laboratorijskih model supstrata .....	52
Slika 26. Fotografski snimci sirovina upotrebljenih za pripremu model supstrata .....	53
Slika 27. Fotografski snimak kontaminiranih modela laboratorijskih opeka.....	55
Slika 28. Fotografski snimak laboratorijskih modela: a) model kontaminiran po usvojenom postupku, b) nekontaminiran model .....	56
Slika 29. Pozicije bušenja kontaminiranih modela: šematski prikaz i izgled modela nakon bušenja .....	57
Slika 30. Šematski prikaz faze 3: Projektovanje bioaktivnih desalinacionih sistema.....	58
Slika 31. Primena projektovanih desalinacionih sistema: šematski prikaz i izgled modela u toku primene desalinacionog sistema.....	60

Slika 32. Šematski prikaz tačaka XRF snimanja poprečnih preseka modela opeka nakon primene bioaktivnih sistema (x- oznaka tačke snimanja) .....	63
Slika 33. Primena bioaktivnih sistema u realnim uslovima: a) zone primene na severoistočnom bedemu; b) prosečne vrednosti dnevne temperature za period primene (20.10.-09.11.2016) [57] .....	64
Slika 34. Stanje severoistočnog bedema Tvrđave Bač, decembar 2014. godine .....	67
Slika 35. Stanje severoistočnog bedema Tvrđave Bač, decembar 2014. godine - mapiranje oštećenja .....	68
Slika 36. Usporedna rendgenostrukturalna analiza uzoraka maltera .....	69
Slika 37. Raspodela veličine poluprečnika pora uzoraka maltera .....	70
Slika 38. Usporedni prikaz rendgenograma uzoraka opeka SIB-O1 i SIB-O3 .....	72
Slika 39. Usporedni prikaz rendgenograma uzoraka opeka SIB-O4 i SIB-O6 .....	72
Slika 40. Usporedni prikaz rendgenograma uzoraka opeka SIB-O7 i SIB-O9 .....	73
Slika 41. Raspodela veličina poluprečnika pora uzoraka opeka SIB-O1 i SIB-O3 .....	74
Slika 42. Raspodela veličina poluprečnika pora uzoraka opeka SIB-O4 i SIB-O6 .....	74
Slika 43. Raspodela veličina poluprečnika pora uzoraka opeka SIB-O7 i SIB-O9 .....	74
Slika 44. Raspodela nitrata po visini severoistočnog bedema (2014. god.) .....	77
Slika 45. Raspodela sulfata po visini severoistočnog bedema (2014. god.) .....	77
Slika 46. Raspodela hlorida po visini severoistočnog bedema (2014. god.) .....	78
Slika 47. Konstrukcione karakteristike severoistočnog bedema, Tvrđava Bač (kretanje vlage-tamno plave strelice; evaporacija- svetlo plave strelice) .....	80
Slika 48. Uzroci, posledice i mehanizmi degradacije prisutni na severoistočnom bedemu .....	81
Slika 49. Usporedna XRD analiza model supstrata pre kontaminacije i istorijske opeke SIB O7 .....	82
Slika 50. Usporedna XRD analiza ostarenih laboratorijskih modela (ciklusi mržnjenja, izduvnih gasova, dejstvo mikroorganizama) .....	83
Slika 51. Raspodela veličine poluprečnika pora kontaminiranog modela i pripremljenih pulpi P3, P4, P5 (na bazi komercijalnih sirovina) .....	89
Slika 52. Raspodela veličine poluprečnika pora kontaminiranog modela i novoprojektovanih pulpi P7 i P11 .....	90
Slika 53. Primena celulozne pulpe: a) prvi dan primene; b) sedmi dan primene - kristalizacija nitrata ispod silikona na stranama modela suprotnim od onih na koje je naneta pulpa .....	93
Slika 54. Primena novoprojektovane pulpe P7: a) prvi dan primene; b) 21. dan primene: trostepena primena od po 7 dana – ne uočava se ispljavanje ispod površine zatopljene silikonom .....	94
Slika 55. Sadržaj nitrata jona u polovinama poprečnog preseka kontaminiranih modela nakon primene Pulpe P7 .....	96
Slika 56. Sadržaj nitrata jona u polovinama poprečnog preseka kontaminiranih modela nakon primene Pulpe P11 .....	98
Slika 57. Izgled bušenih modela nakon 24h od nanošenja suspenzije P. stutzeri pripremljene u fiziološkom rastvoru .....	99
Slika 58. Vijabilnosti ćelija Pseudomonas stutzeri u bioaktivnim sistemima P7M, P7MU, P11M i P11MU .....	101
Slika 59. Usporedni prikaz vrednosti efikasnosti pulpe P7 i bioaktivnih sistema P7M i P7MU po dubinama kontaminiranih modela .....	104

Slika 60. Uporedni prikaz vrednosti efikasnosti pulpe P11 i bioaktivnih sistema P11M i P11MU po dubinama kontaminiranih modela .....	106
Slika 61. Zavisnost stepena korelacije od broja skrivenih neurona u neuronskoj mreži .....	112
Slika 62. Relativni uticaji ulaznih parametara .....	113
Slika 63. Arhitektura mreže: oznake ulaza: + pozitivan uticaj na efikasnost; - negativan uticaj na efikasnost; veličina krugova se odnosi na značajnost .....	113
Slika 64. Primena odabranog bioaktivnog sistema u realnim uslovima .....	114
Slika 65. Količina anjona u bioaktivnom sistemu nakon primene u realnim uslovima .....	116

## SPISAK TABELA

Tabela 1. Zastupljenost određenih grupa organizama/mikroorganizama .....	5
Tabela 2. Rastvorljivost pojedinih grupa soli na 20°C[19] .....	16
Tabela 3. Vrednosti kristalizacionih pritisaka nekih soli [20] .....	16
Tabela 4. Klasifikacija stepena oštećenja u zavisnosti od ukupnog sadržaja soli [20] ...	17
Tabela 5. Klasifikacija stepena oštećenja u zavisnosti od sadržaja grupa soli u mas. % [21] .....	17
Tabela 6. Klase pulpi u odnosu na poroznost supstrata[26].....	31
Tabela 7. Klasifikacija desalinacionog tretmana na osnovu postignute efikasnosti [26]	34
Tabela 8. Prednosti, nedostaci i cena koštanja sistema za biočišćenje [29].....	41
Tabela 9. Taksonomija <i>Pseudomonas stutzeri</i> .....	42
Tabela 10. Pregled ispitivanih materijala sa Slike 24 i upotrebljenih metoda po periodu ispitivanja severoistočnog bedema Tvrdave .....	50
Tabela 11. Sadržaj nitrata po dubini modela nakon usvojenog postupka kontaminacije	57
Tabela 12. Primena bioaktivnih sistema u realnim uslovima: opis primene i prikaz vremenskih uslova.....	65
Tabela 13. Hemijska analiza uzoraka maltera SIB-M2, SIB-M5 i SIB-M8 izraženih u mas. % .....	69
Tabela 14. Rezultati živine porozimetrije i niskotemperaturne adsorpcije azota uzoraka maltera.....	71
Tabela 15. Rezultati živine porozimetrija i niskotemperaturne adsorpcije .....	75
Tabela 16. Sadržaj nitrata, hlorida i sulfata u uzorcima istorijskih opeka i maltera .....	76
Tabela 17. Rezultati živine porozimetrije i površinskih karakteristika istorijskih opeka i laboratorijski pripremljenih i ostarenih model supstrata.....	84
Tabela 18. Vizuelna ocena ponašanja pulpi u toku 2 nedelje sušenja na sobnim uslovima .....	86
Tabela 19. Izgled pripremljenih glinenih pulpi .....	87
Tabela 20. Fizičke karakteristike pripremljenih pulpi .....	88
Tabela 21. Poroznost pripremljenih pulpi (živina porozimetrija) .....	89
Tabela 22. Poroznost pripremljenih pulpi (niskotemperaturna adsorpcija azota) i ispitivani prečnik pora.....	91
Tabela 23. Efikasnost celulozne pulpe (P4) .....	92
Tabela 24. Efikasnost novoprojektovane pulpe P7, trostepena primena od po 7 dana-..	94
Tabela 25. Efikasnost novoprojektovane pulpe P7, trostepena primena od po 3 dana-..	95
Tabela 26. Efikasnost novoprojektovane pulpe P7 izražena preko ukupnog sadržaja nitratnih anjona u polovinama poprečnog preseka modela - II grupa eksperimenata .....	96
Tabela 27. Efikasnost novoprojektovane pulpe P11- trostepena primena od po 3 dana- II grupa eksperimenata.....	97
Tabela 28. Efikasnost novoprojektovane Pulpe P11, izražena preko ukupnog sadržaja nitratnih jona u polovinama poprečnog preseka modela - II grupa eksperimenata	98
Tabela 29. Promena vijabilnosti ćelija <i>Pseudomonas stutzeri</i> u različitim medijumima tokom vremena.....	100
Tabela 30. Promene $a_w$ vrednosti pulpi P7 i P11.....	102
Tabela 31. Efikasnost bioaktivnog sistema P7M .....	103
Tabela 32. Efikasnost bioaktivnog sistema P7MU .....	103

Tabela 33. Efikasnost bioaktivnog sistema P11M .....	105
Tabela 34. Efikasnost bioaktivnog sistema P11MU .....	105
Tabela 35. Rezultati ispitivanja $a_w$ vrednost kontaminiranih modela nakon 3h primene sistema za biočišćenje .....	107
Tabela 36. Rezultati XRF analize kontaminiranih modela i glinenih pulpi P7 i P11 ...	108
Tabela 37. Preliminarna ispitivanja sadržaja lantana .....	109
Tabela 38. XRF analiza po dubini poprečnih preseka modela nakon 3h primene bioaktivnih sistema.....	110
Tabela 39. Ispitivanje promene boje kontaminiranih modela nakon primene razvijenih desalinacionih sistema.....	111
Tabela 40. Optimizacija modela veštačke neuronske mreže.....	114
Tabela 41. Sadržaj anjona rastvorljivih soli u istorijskim materijalima pre i nakon trostepene primene (3x3 dana) bioaktivnog sistema P7MU .....	115
Tabela 42. Sadržaj jona rastvorljivih soli u bioaktivnom sistemu pre i nakon primene u realnim uslovima .....	115

## Reči zahvalnosti

*Eksperimentalni deo doktorske disertacije urađen je na Katedri za inženjerstvo materijala i Katedri za biotehnologiju i farmaceutsko inženjerstvo Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, u Zavodu za građevinarstvo Slovenije, Ljubljana i na zidinama srednjeevokovne Tvrđave Bač. Kako je višegodišnji istraživački rad na ovu temu sada zaokružen, smatram da je ovo pravi trenutak da kažem hvala svima koji su doprineli tome da izrada doktorske disertacije bude jedinstveno, veoma uzbudljivo i dragoceno iskustvo.*

*Pre svega zahvalnost dugujem svom šefu i mentorki prof. dr Janji Ranogajec na svemu što sam od nje naučila za ovih deset godina zajedničkog rada, problemima na kojima smo radili, ali i na svim onim iskustvima koja ne predstavljaju samo poslovnu saradnju. Posebno se zahvaljujem za ono više od mentorstva, za sve one situacije kada sam mislila da od mene traži nemoguće, što je uticala i pomogla mi da upravo to nemoguće postane moguće.*

*Članovima komisije prof. dr Evi Lončar, prof. dr Siniši Markovu, prof. dr Branki Pilić, dr Andrijani Severškapin, zahvaljujem se na brojnim savetima, razumevanju i velikoj podršci koja je od izuzetne važnosti svima nama mlađim saradnicima u izazovnom naučnom istraživanju. Posebno se zahvaljujem profesorici Evi Lončar i profesoru Siniši Markovu na vremenu, dugim diskusijama i pravim pitanjima, na optimizmu i znanju koje su mi pružili, naročito u trenucima kad nije baš sve išlo po planu.*

*Svojim kolegama Dmitru, Ognjenu, Damiru i Heleni se zahvaljujem za divne godine zajedničkog rada, obeležene ne samo kolegijalnim već i iskrenim prijateljskim odnosom. Zahvaljujem im se na pomoći i podršci u toku eksperimentalnog rada, naročito na terenu kada je trebalo kopati, uzorkovati sirovinu i penjati se po skelama. Hvala što ste uvek bili divne kolege i prijatelji. Dragoj Heleni se posebno zahvaljujem na pomoći oko uobličavanja doktorske disertacije, optimizmu i ogromnom strpljenju koje uvek ima za mene. Koleginici Ani Vidaković veliko hvala za sve sate, angažovanje, uloženi trud i pomoć oko mikrobiološkog dela ovog rada, kao i na entuzijazmu i istraživanjima u oblasti biočišćenja. Dr Bojanu Miljeviću i John Milan van der Berghu se zahvaljujem na pomoći u svakodnevnim obavezama i tokom rada na rendgenskoj fluorescentnoj spektroskopiji, na izuzetnoj kolegijalnosti i razumevanju.*

*Kolegi dr Oskaru Beri se zahvaljujem što mi je pomogao da otkrijem jedan novi svet i da eksperimentalne rezultate uobličim kroz programiranje veštačkih neuronskih mreža, kao i na tome što je uvek imao vremena i strpljenja za moje ideje.*

*Dr Slavici Vujović iz Pokrajinskog zavoda za zaštitu spomenika kulture hvala na ogromnom, svakodnevnom poverenju koje ima u naš tim, na nepresušnoj podršci, na pitanjima koja postavljala, na energiji i ljubavi koju ima za očuvanje nasleđa, a koju nesebično deli sa nama, pokreće nas i motiviše. Naročito joj se zahvaljujem na poverenju koje mi je ukazala i na tome što mi je dala priliku da materijale koje sam projektovala u svojim istraživanjima primenim u realnim uslovima na zidanim strukturama Tvrđave Bač.*

*Mojim drugaricama Ani, Nani, Tinji i Jeleni se zahvaljujem na podršci, na tome što me uvek saslušaju i trude se da razumeju čime se bavim, imaju strpljenja za preduge razgovore oko mog posla u koje se uvek sa velikim interesovanjem i razumevanjem uključuju.*

*Svojoj braći Draganu i Radovanu Petroviću i baki Nadi se zahvaljujem na podršci koju mi svakodnevno pružaju, podršci koja je više nego roditeljska.*

*Svekrvi Aranki Vučetić se zahvaljujem na ljubavi i podršci u svakodnevnim obavezama, i ponajviše na bezbrižnosti koju osećam kada su naša deca sa njom, kada nam nesebično pomaže u našim roditeljskim obavezama.*

*Na kraju, ali za mene najvažnije, koristim ovu priliku da se zahvalim svom suprugu Ljubomiru. Hvala Ti na tome što veruješ i što si uz mene svaki dan i posebno kada mi je to najpotrebnije, na strpljenju i ljubavi koju mi zajedno sa Milicom i Dušanom pružaš jer, na kraju krajeva, vas troje ste moja motivacija za sve što u životu radim i postizem.*

*I hvala svima onima koji mi upute osmeh, daju reč podrške, koji su godinama tu uz nas i pomažu nam da radimo lepe i korisne stvari, svim našim partnerima, kolegama i prijateljima. Zadovoljstvo je imati vas pored sebe.*



# 1. UVOD

Zaštita kulturnog nasleđa obuhvata širok spektar aktivnosti u kojima tehnološka ispitivanja zauzimaju nezamenljivo mesto. U našoj zemlji u oblasti zaštite nepokretnog kulturnog nasleđa postoji mali broj publikacija u koje su uključena tehnološka ispitivanja, ne postoji nijedna akreditovana laboratorija za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu niti postoje standardi koji bi regulisali svaku fazu ispitivanja materijala u kulturnom nasleđu (uzorkovanje, odabir naučne metode, priprema uzoraka i tumačenje rezultata). Zbog navedenog, vrlo često zaštita kulturnog nasleđa u našoj zemlji nije bazirana na naučnim dostignućima.

Svi građevinski objekti su tokom eksploatacije neminovno izloženi brojnim štetnim uticajima koji dovode do njihove degradacije. Veoma pojednostavljeno, može se reći da svi materijali tokom eksploatacije teže da se vrate u svoje prvobitno stanje. Tokom procesiranja građevinskih materijala dolazi do nastajanja novih struktura koje su u određenom stepenu uređenije od struktura minerala koji ulaze u sastav sirovinske smeše. Započinjanjem eksploatacije ovih građevinskih materijala, opisana uređenost postaje privremena (lokalizovana), što je posledica drugog zakona termodinike, po kojem sistemi teže da povećaju stepen neuređenosti. Kako bi se pomenuti zakon termodinamike zadovoljio, neminovno dolazi do povećanja entropije, odnosno usled degradacije materijala nastajace strukture većeg stepena neuređenosti. Poznavanjem degradacionih mehanizama, opisani procesi se jedino mogu usporiti, a njihova brzina će pored uslova eksploatacije zavisiti od vrste i karakteristika materijala (kako originalnih tako i onih koji su upotrebljeni tokom naknadnih intervencija).

Opšte prihvaćeni princip odgovorne i održive zaštite objekata kulturnog nasleđa podrazumeva upotrebu naučnih metoda i rad u multidisciplinarnim i interdisciplinarnim timovima. Sistematski i sveobuhvatni pristup zaštiti spomenika kulture trebalo bi da se sastoji od: anamneze, dijagnoze i predloga sanacije. **Anamneza** podrazumeva prikupljanje svih raspoloživih podataka i dokumenata vezanih za spomenik kulture i njegovu istoriju. Sledeći korak – **Dijagnoza** podrazumeva kvalitativnu i kvantitativnu analizu materijala ugrađenih u spomenik kulture, identifikaciju i analizu prisutnih mehanizama (procesa) i uzroka degradacije, kao i parametre uslova sredine posmatranog objekta. Rezultat dijagnoze su odgovarajuće preporuke za naredni korak – **Sanaciju**. Najčešće se u okviru ove faze procenjuje otpornost potencijalnih sanacionih materijala na određene degradacione procese (simulacija procesa starenja). Sanacija – podrazumeva primenu mera zaštite (zapreminske i površinske), čišćenje, reparaciju i zamenu oštećenih elementa. U okviru multidisciplinarnih timova, dijagnoza je korak koji zahteva uključivanje nauke i naučnih metoda u cilju: karakterizacije materijala ugrađenih u spomenik kulture; karakterizacije i kvantifikacije prisutnih oštećenja; utvrđivanje prisutnih mehanizama (procesa) i uzroka degradacije materijala; rane detekcije oštećenja koja je nemoguće identifikovati samo na osnovu vizuelne inspekcije; utvrđivanje kvaliteta ugrađenih materijala i selekcija materijala za sanaciju na osnovu kriterijma trajnosti i kompatibilnosti; davanja prognoze dalje degradacije i rizika; određivanja urgentnosti budućih tretmana.

U postupku sanacije neophodno je upotrebljavati materijale koji će obezbediti odgovarajuću efikasnost sprovedenih tretmana, uz očuvanje autentičnosti, funkcionalnosti i estetskih vrednosti originalnih istorijskih materijala. Iako na tržištu postoji veliki broj komercijalno dostupnih materijala, neophodno je njihovo ispitivanje pre same primene, kao i dugogodišnje praćenje i re-evaluacija sprovedenih tretmana. S obzirom na to da svaki objekat kulturnog nasleđa predstavlja slučaj za sebe, često je potrebno razvijati nove materijale specifičnih osobina koje odgovaraju objektu koji je u procesu sanacije.

## 2. ZADACI I CILJ ISTRAŽIVANJA

Kao dobra strategija koja bi trebalo da bude sastavni deo istraživanja i standardna praksa u postupcima zaštite spomenika kulture, u ovom radu prikazan je naučni pristup proučavanju objekata kulturnog nasleđa na primeru Tvrđave Bač. Shodno istraživačkoj tezi, osnovni cilj ove disertacije bio je postavljanje metodologije ispitivanja originalnih istorijskih materijala, simulacija procesa degradacije na laboratorijski pripremljenim model supstratima, kao i razvoj novih materijala koji imaju funkciju „čišćenja“ degradiranih struktura. Bilo je potrebno realizovati sledeće specifične ciljeve:

- I. Izvršiti detaljnu dijagnostiku stanja: utvrditi sastav i strukturu istorijskih materijala, kao i prisutne mehanizme degradacije srednjovekovne Tvrđave Bač;
- II. Procesirati (proizvesti i veštački ostariti) model supstrate tako da poseduju slične karakteristike kao i ispitivani istorijski materijali;
- III. Projektovati efikasne desalinacione sisteme (redukcija nitratnih soli): glinene pulpe za uklanjanje soli advekcionim mehanizmom, kao i bioaktivne sisteme (na bazi glinenih pulpi i bakterijske kulture *Pseudomonas stutzeri*) koji vrše desalinaciju zasnovanu na principima biočišćenja;
- IV. Primeniti novoprojektovane sisteme u realnim uslovima (Tvrđava Bač).

Istraživanja je bilo potrebno postaviti kroz holistički pristup proučavanju objekata kulturnog nasleđa, kako bi se dokazala neophodnost sprovođenja svih nabrojanih specifičnih ciljeva, radi sprovođenja odgovorne zaštite spomenika kulture, koji predstavljaju nenadoknadiv resurs. U novijim istraživanjima postoji veliki broj publikacija koje se pojedinačno bave dijagnostikom stanja, projektovanjem novih materijala i simulacijom procesa degradacije dok se sveobuhvatan pristup zaštiti nasleđa teško može naći u dostupnoj literaturi. Osim navedenog, projektovani bioaktivni sistemi predstavljaju novinu u odnosu na dostupna istraživanja jer se kao nosači odabrane bakterijske kulture ovih sistema koriste glinene pulpe koje samostalno pokazuju određeni nivo efikasnosti desalinacije. Zbog ovog koncepta, bakterijska kultura dobija ulogu komponente koja povećava kapacitet čišćenja razvijenih glinenih pulpi. Krajnji cilj rada prikazanog u disertaciji predstavlja formiranje veštačkih neuronskih mreža koje bi poslužile u razvoju budućih materijala za desalinaciju i procenu efikasnosti primene novoprojektovanih sistema u realnim uslovima.

### 3. TEORIJSKI DEO

Kao što je istaknuto u uvodu, odgovaran pristup zaštiti objekata kulturnog nasleđa podrazumeva, da se pored utvrđivanja prisutnih oštećenja, definišu uzroci i mehanizmi degradacije konstitutivnih elemenata posmatranog objekta [1]. U literaturi je dostupan veliki broj radova koji se bave uzrocima degradacije materijala, kao i veliki broj preglednih članaka vezanih za fizičku, hemijsku i mikrobiološku degradaciju materijala [1-3]. Međutim, većina publikacija se bavi pojedinačnim fenomenima, najčešće u laboratorijskim uslovima, zbog čega se dostupna naučna dostignuća u ovoj oblasti teško primenjuju na realne probleme na samim objektima (*in-situ*). U realnim uslovima uzroci degradacije materijala su vrlo retko očigledni, a uočena oštećenja su najčešće rezultat nekoliko mehanizama degradacije koji se odigravaju paralelno. Neki mehanizmi degradacije materijala deluju vrlo intenzivno i brzo, a neki su spori i dovode do destrukcije materijala tek nakon dužeg vremenskog perioda.

Generalno, mehanizmi degradacije materijala u kulturnom nasleđu mogu se svrstati u tri grupe: fizički, hemijski i (mikro)biološki mehanizmi, a uzroci koji ih izazivaju su: prisustvo rastvorljivih soli i vlage, zagađenje vazduha, dejstvo ciklusa zamrzavanja i odmrzavanja, vetrovi, temperaturne fluktuacije i dejstvo Sunčeve energije, požari, vandalizam i prirodne nepogode, dejstvo mikroorganizama, prethodne neadekvatne intervencije. Od svih nabrojanih uzroka degradacije materijala, u dostupnim publikacijama kao ***najdestruktivniji izdvajaju se dejstvo vlage i rastvorljivih soli, zagađenje vazduha i fiziološka aktivnost prisutnih mikroorganizama*** [4, 5].

*Proučavanje zagađenja vazduha* na degradaciju materijala kulturnog nasleđa dobilo je veliku pažnju devedesetih godina prošlog veka, pre svega zbog brige za zdravlje ljudi. Tada se pokazalo da zagađenje vazduha nije samo problem modernog društva nego i istorijski problem, a oštećenja na spomenicima kulture su kao svedoci dugogodišnjeg zagađenja sredine, su dala značajan doprinos u proučavanju zagađenja vazduha. Istraživanja degradacije materijala kao posledice zagađenja vazduha uglavnom su fokusirana na uticaj nivoa zagađivača, kiselost kiša i količine padavina. Pregledom dostupne literature moguće je konstatovati nedostatak proučavanja tzv. memorijskog efekta, odnosno kako se nekadašnji nivoi zagađenja projektuju na sadašnje stanje spomenika kultura. Proučavanje degradacije materijala kao funkcije zagađenja vazduha zavisilo je i zavisilo od proučavanja uticaja spoljašnje sredine na zdravlje ljudi, pa se u tom smislu očekuje da će najveći značaj imati proučavanje klimatskih promena i globalnog zagrevanja na stanje spomenika kulture.

*Dejstvo mikroorganizama* kao uzrok degradacije materijala je fenomen poznat kao biokorozija. Pod ovim terminom podrazumeva se skup fizičkih i hemijskih procesa promene materijala koje su izazvane prisustvom i rastom viših organizama i mikroorganizama. Hronoloski posmatrano, svakom rastu i razviću viših organizama prethodio je odgovarajući mikrobiološki rast, a on je prisutan i tokom biološkog te se zbog toga može smatrati primarnim uzročnikom biokorozije

Fenomeni fizičke biokorozije su rezultat gubitka privlačnih sila i razgradnje supstrata zbog penetracije, pritiska ili dimenzionog rasta bioloških struktura unutar materijala. Fizičko

razaranje više je izraženo u slučaju viših biljaka, mahovina i lišaja, koji poseduju delove za učvršćivanje i apsorpciju [6]. Fenomeni hemijske biokorozije su posledica bioloških procesa koji vode transformaciji hemijske prirode supstrata. Mnogo su složeniji i rasprostranjeniji nego fizički. Hemijska dejstva mikroorganizama se mogu pripisati procesima asimilacije, kada organizmi koriste materijal posredstvom medijatora (vode) kao hranu za enzimsku aktivnost ili za razmenu jona, kao i procesima izlučivanja metaboličkih intermedijera ili završnih produkata koji imaju inhibitornu ili štetnu funkciju (kao što su kisele, bazne i kompleksne supstance i pigmenti).

Izlučene organske kiseline kao produkti metabolizma različitih mikroorganizama potpomažu eroziju, zbog interakcije sa strukturom supstrata, nastalim solima i produktima reakcije. Pored organskih kiselina, mikroorganizmi luče i aminokiseline i polisaharide. Lučenje nabrojanih organskih jedinjenja kao produkata metabolizma je često rezultat neravnomernog rasta u stresnim uslovima. Osim navedenog, mnogi mikroorganizmi su sposobni da fermentacijom stvaraju organske rastvarače: etanol, propanol i butanol. Ovi rastvarači reaguju sa supstratom na kojem se mikroorganizmi nalaze, te ga potpuno ili delimično rastvaraju i razaraju.

Kada je reč o objektima kulturnog nasleđa, uzročnicima biokorozije se najčešće smatraju bakterije, alge, lišajevi i mahovine. Osim uslova okruženja, temperature, vlage sredine, veoma bitan parametar za rast i razvoj mikroorganizama je i sam supstrat, odnosno njegove kako fizičke tako i hemijske karakteristike. U mnogim slučajevima neki mikroorganizmi *napadaju* određeni supstrat zato što mogu da ga koriste kao nutritivni izvor potreban za njihov rast **Tabela 1** [7].

**Tabela 1.** Zastupljenost određenih grupa organizama/mikroorganizama

	Organizmi	Autotrofne bakterije	Heterotrofne bakterije	Gljive	Alge	Lišajevi	Biljke
<b>Materijal</b>	Sintetički organski materijal	-	*	**	-	-	-
	Drvo	-	**	***	+	+	-
	Kamen	**	*	*	***	***	**/**
	Oslikane zidne površine	*	*	**	***	*	+
	Staklo	*	-	-	*	*	-
	<b>Papir</b>	-	**	***	-	-	-

- odsustvo; + retko; \* povremeno; \*\* uobičajeno; \*\*\* veoma učestalo

Na osnovu **Tabele 1** uviđa se da se alge veoma učestalo javlju na kamenu i zidnim oslikanim površinama, kod kojih je uobičajena i pojava gljiva. Prisustvo autotrofnih bakterija je uobičajeno za kamen na kojem se veoma učestalo javljaju i lišajevi. Prisutnost određenih

mikroorganizama, se ne može prihvatiti jednostrano jer ponekad prisustvo jedne grupe mikroorganizama stvara uslove za rast i razvoj drugih. U slučaju neorganskih materijala kao uzročnici mikrobiološke korozije najčešće se javljaju autotrofni mikroorganizmi. Neki od heterotrofnih mikroorganizama takođe mogu napadati neorganski građevinski materijal, ali u slučaju da su na materijal dospela organska jedinjenja u vidu čestica. Kao posledica mikrobiološke korozije neorganskih materijala javlja se širok spektar oštećenja: pojava patine, tankih filmova, tačkasto pokrivenih površina, eksfoliacije, pulverzacije, pukotine, pa sve do potpunog raspada supstrata. Mogućnost rasta određenih mikroorganizama ne zavisi samo od osobina supstrata već i od uslova spoljašnje sredine, kao što su vlaga, temperatura, svetlost i depozicija organskih materijala.

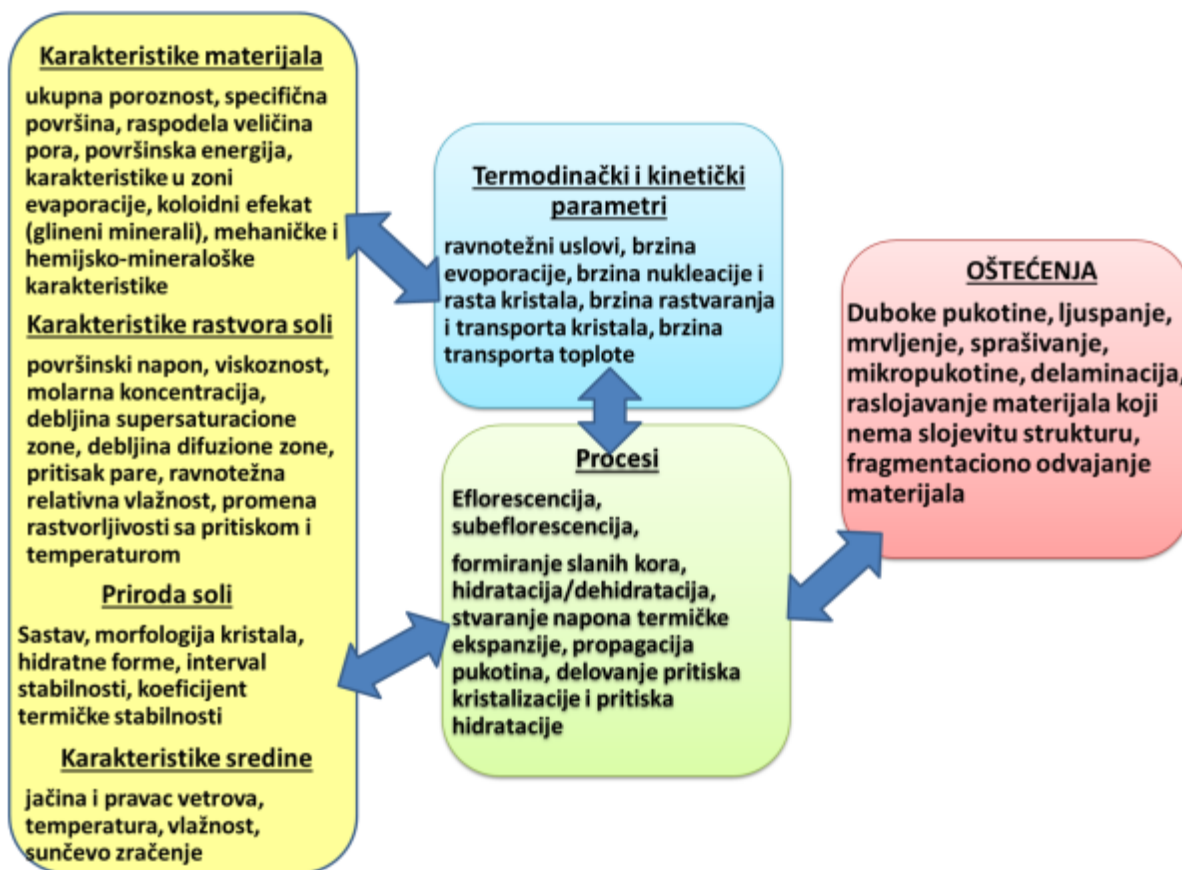
Ispitivanje mikrobiološke korozije objekata kulturnog nasleđa podrazumeva sprovođenje multidisciplinarnih istraživanja, jer mikrobiološkim ispitivanjima treba da predhode istraživanja vezana za karakteristike supstrata. Ove karakteristike omogućavaju preliminarno sagledavanje mogućnosti prisustva i aktivnog delovanja određenih vrsta mikroorganizama.

*Dejstvo rastvorljivih soli* predstavlja jedan od najdestruktivnijih uzroka degradacije materijala, kroz mehanizme vezane za rast kristala u porama materijala. Izvori i priroda soli koje imaju štetno dejstvo na spomenik kulture mogu biti različiti, a mehanizmi koji dovode do degradacije materijala zavise od: karakteristika supstrata, uslova spoljašnje sredine i prirode prisutnih soli (jedne ili više vrsta). S obzirom na kompleksnost problema dejstva rastvorljivih soli i cilja ove disertacije, u poglavljima koja slede fenomeni degradacije materijala, usled dejstva rastvorljivih soli, biće detaljnije objašnjeni.

### **3.1. DEGRADACIJA MATERIJALA DEJSTVOM RASTVORLJIVIH SOLI**

Degradacija materijala izazvana dejstvom rastvorljivih soli predstavlja vrlo aktuelan problem već duži niz godina, kako u slučaju objekata kulturnog nasleđa tako i u slučaju novih objekata. Pregledom literature moguće je konstatovati da su u ovu problematiku uključene različite discipline poput nauke o materijalima, nauke o konzervaciji, geomorfologije i geotehnike, zaštite životne sredine, kristalografije, hemije i građevinarstva. Veliki broj naučnih disciplina koja se bave ovom problematikom upućuju na kompleksnost problema, ali istovremeno dovodi i do nerazumevanja u pogledu tumačenja određenih fenomena kao posledica neujednačene upotrebe termina.

U osnovi problema koji se nameću prilikom izučavanja dejstva rastvorljivih soli na degradaciju materijala nalazi se veliki broj parametara koji utiču na proces kristalizacije i hidratacije rastvorljivih soli, **Slika 1** [8]. Osim navedenog, većina fizičko-hemijskih reakcija od interesa se odigrava na nanometarskoj skali unutar poroznih struktura, što za posledicu ima nemogućnost izučavanja fenomena na samom materijalu (objektu) i sa vremenom (*in-situ i in-tempo*).



**Slika 1.** Kristalizacija rastvorljivih soli: osobine, faktori, procesi i oštećenja [8]

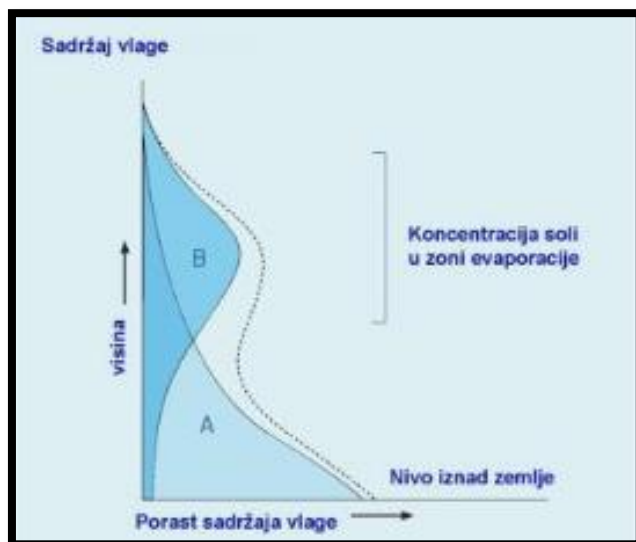
Imajući u vidu prikazanu šemu, **Slika 1**, prilikom izučavanja mehanizama dejstva rastvorljivih soli na degradaciju materijala postavljaju se sledeća pitanja: Zašto su neki materijali otporniji na dejstvo soli u odnosu na druge? Kako kretanje vlage, rastvora soli i zona njihove kristalizacije utiču na destrukciju materijala? Zašto su određene soli destruktivnije za materijal? Da li su i u kojoj meri, razorni mehanizmi funkcija spoljašnjih faktora? Da li postoji *dogovor* oko fundamentalnog mehanizma destrukcije materijala dejstvom rastvorljivih soli? Koje su odgovarajuće jednačine za izračunavanje pritiska hidratacije i kristalizacije? Kakvi su efekti konzervatorskih tretmana?

Radi pojednostavljenja izloženih problema, faktori koji utiču na mehanizme degradacije materijala se najčešće grubo svrstavaju na spoljašnje faktore (uslove spoljašnje sredine) i unutrašnje faktore (osobine materijala). Od uslova spoljašnje sredine kao najbitnije treba izdvojiti temperaturu, relativnu vlažnost i hemijsku prirodu prisutnih soli (ukoliko su u pitanju strane soli koje u materijal dospevaju iz spoljašnjosti). Unutrašnji faktori koji utiču na mehanizme degradacije materijala usled dejstva rastvorljivih soli su osobine samog materijala koje zavise kako od karakteristika početne sirovinske smeše (mineralne i hemijske prirode), tako i od karakteristika finalnog proizvoda (čvrstoća, poroznost i homogenost). S obzirom na to da su svi građevinski materijali u manjoj ili većoj meri porozni materijali, evidentno je da će teksturalne karakteristike (raspodela veličina pora, vrednost ukupne poroznosti i oblik pora) imati najveći uticaj prilikom razmatranja kretanja i dejstva rastvorljivih soli kroz građevinski materijal.

### Kretanje rastvorljivih soli kroz porozan materijal

Kada se govori o destrukciji materijala usled dejstva soli, pre svega se mora poći od činjenice da soli postoje u materijalu odnosno u njegovim porama i da se kroz pomenuti materijal kreću. Kretanje soli moguće je jedino ukoliko je u materijalu prisutna vlaga. Vlaga u materijal može dospeti u tečnom ili gasnom/parnom stanju. Ukoliko je u tečnom stanju, vlaga u materijal ulazi infiltracijom ili kapilarnim mehanizmom. Dok prvi mehanizam zavisi od sile privlačenja kao funkcije površinskog napona vode i površinske energije kapilarnih pora, drugi mehanizam je funkcija permeabilnosti poroznog građevinskog materijala i zahteva određeni hidrostatički pritisak. Ukoliko je vlaga u gasnom stanju, u materijal dospeva ili kondenzacijom ili kao higroskopna vlaga. Kondenzacija se može odvijati na površini materijala ili kao tzv. mikro - kondenzacija unutar pora materijala. Mehanizmi higroskopnog vezivanja vlage mogu biti različiti i delovati pojedinačno ili simultano. Ukoliko su u materijalu prisutne soli one absorbuju određenu količinu vlage (iz atmosfere u gasnom stanju). Veoma rastvorne soli mogu absorbirati toliku količinu vlage do nastanka zasićenog rastvora. Nastali zasićen rastvor ima niži pritisak pare od čiste vode zbog čega se javlja kondenzacija kako bi se postigla ravnoteža. Parametar koji određuje kretanje vlage u materijalu je kritični sadržaj vlage i funkcija je uslova spoljašnje sredine i poroznosti materijala (raspodele veličine pora) [9].

Prisustvo soli u slučaju kapilarnog podizanja vlage imaće značajan uticaj na visinu koju vlaga dostiže. Naime, kapilarno podizanje vlage u slučaju prisustva rastvornih soli dostižeće veću visinu u odnosu na kapilarno podizanje vlage bez prisustva soli, **Slika 2**, što je posledica higroskopne prirode soli.



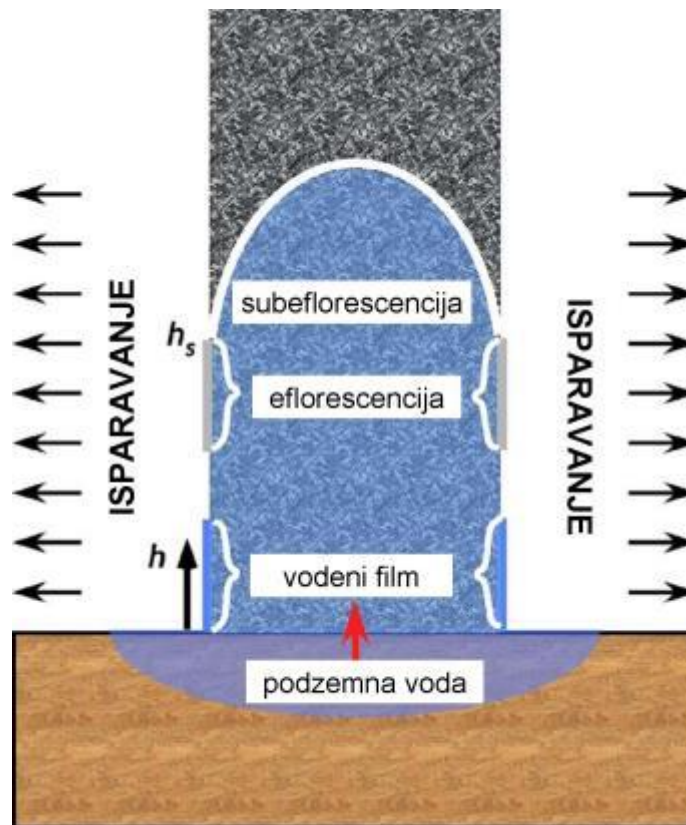
isprekidanim linijom prikazan je ukupan sadržaj vlage u zidovima

**Slika 2.** Doprinos prisustva rastvorljivih soli kapilarnom dizanju vlage:

- A) kapilarno dizanje vlage bez prisustva soli; B) kapilarno dizanje vlage uz prisustvo higroskopnih soli [10]



Ukoliko se radi o objektu kod kojeg se prisutna vlaga kreće kapilarnim mehanizmom, kretanje soli biće određeno kapilarnošću materijala i njihovom koncentracijom, **Slika 3**.



**Slika 3.** Šematski prikaz kretanja vlage/rastvora soli

Brzina podizanja vlage najveća je blizu temeljne zone jer je u tom delu isparavanje neznatno što dovodi do stvaranja vodenog filma visine  $h$ . Isparavanjem dolazi do zasićenja rastvora soli koje kristališu – *zona eflorescencije*, **Slika 3** [11]. U ovoj zoni brzina podizanja vlage može biti takva da obezbedi dovoljnu količinu vlage za ponovno rastvaranje soli, zbog čega se u ovoj zoni najčešće javlja naizmjenična kristalizacija i rastvaranje. Kada vlaga dostigne visinu  $h_s$ , brzina podizanja vlage jednaka je brzini isparavanja. Iznad ove zone brzina isparavanja je veća od brzine podizanja vlage zbog čega dolazi do kristalizacije soli unutar materijala – *zona subeflorescencije*. Zona u kojoj se odvija kristalizacija rastvorljivih soli u najvećem broju slučajeva određivaće i morfologiju nastalih kristala. Ukoliko se rast kristala soli odvija u blizini zone vodenog filma one će rasti polihedralno, dok će u višim (suvljim) zonama imati igličastu morfologiju. To je posledica činjenice da rast počinje na površini i da se nastavlja od površine zida snabdevajući se iz pora materijala sa novim jonima. U zoni subeflorescencije morfologija nastalih soli odgovara morfologiji soli koje kristališu u zoni eflorescencije.

Prilikom eflorescencije i subeflorescencije moguća su dva mehanizma kretanja jona soli u rastvoru: difuzija i advekcija. Ukoliko se joni soli kreću difuzijom, uglavnom ne dolazi do njihove akumulacije i u pitanju su spori procesi. U slučaju advekcije (fluidno kretanje jona), proces kretanja soli je značajno brži i najčešće dolazi do njihove akumulacije. U poroznoj

strukturi materijala uvek će postajati *takmičenje* između ova dva mehanizma i transport jona se može opisati sledećom relacijom:

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \theta \left( D_c \frac{\partial c}{\partial x} - cU \right) \right) - R \quad (\text{J.1a})$$

U prikazanoj jednačini  $c$  (mol/l) je koncentracija jona u vodi,  $D_c$  (m<sup>2</sup>/s) je difuzioni koeficijent,  $U$ (m/s) je brzina kretanja vlage i  $R$ (mol/l/s) je stepen kristalizacije,  $\theta c$  predstavlja ukupan sadržaj soli u poroznom materijalu. Prvi deo jednačine sa desne strane opisuje difuziju, a drugi deo se odnosi na advekciju. Pojednostavljeno *Pekletovim brojem* ( $Pe$ ) se može opisati koji od dva spomenuta mehanizma će biti dominantan [12]:

$$Pe \equiv \frac{UL}{D_c} \quad (\text{J.1b})$$

pri čemu su:  $L$ (m) dužina uzorka,  $D_c$ (m<sup>2</sup>/s) koeficijent difuzije i  $U$ (m/s) je brzina kretanja vlage. U slučaju da je Pekletov broj mnogo manji od 1 ( $Pe \ll 1$ ), difuzija je dominantan mehanizam, a u slučaju da je Pekletov broj mnogo veći od 1 ( $Pe \gg 1$ ) advekcija je dominantan mehanizam kretanja *soli koje se akumuliraju u zoni sušenja*.

### ***3.1.1. Mogući mehanizmi degradacije materijala izazvani dejstvom rastvorljivih soli***

U osnovi svih do danas razvijenih modela koji se bave mehanizmima degradacije materijala usled dejstva rastvorljivih soli, osnovni pritisci su sledeći:

- pritisak kristalizacije,
- pritisak hidratacije.

#### *Pritisak kristalizacije*

Prvi matematički model za izračunavanje pritiska kristalizacije dao je Korens 1949 godine. U osnovi ovog modela je činjenica da kristalizacioni pritisak nastaje jedino u slučaju kada u porama postoji presičen rastvor soli, jednačina J.2:

$$P_C = \frac{nRT}{V_c} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (\text{J.2})$$

U prikazanoj jednačini  $P_C$  je pritisak kristalizacije,  $C$  koncentracija presičenja,  $C_0$  je koncentracija soli u materijalu,  $V_c$  je molarna zapremina soli i  $n$  je broj jona koji izgrađuju so koja kristališe.

U kasnijim istraživanjima Rijniers [13] je pokazano da relacija J.2 važi samo u slučaju kad se kristalizacija odigrava u veoma malim porama (manjim od 10 μm), što u realnim uslovima nije slučaj jer su istorijski materijali visoko porozni materijali sa širokom raspedelom pora. Osim toga prikazana relacija ne uzima u obzir stepen povezanosti i oblik pora, različitu prirodu soli i njihov međusobni uticaj, kao i morfologiju nastalih kristala.

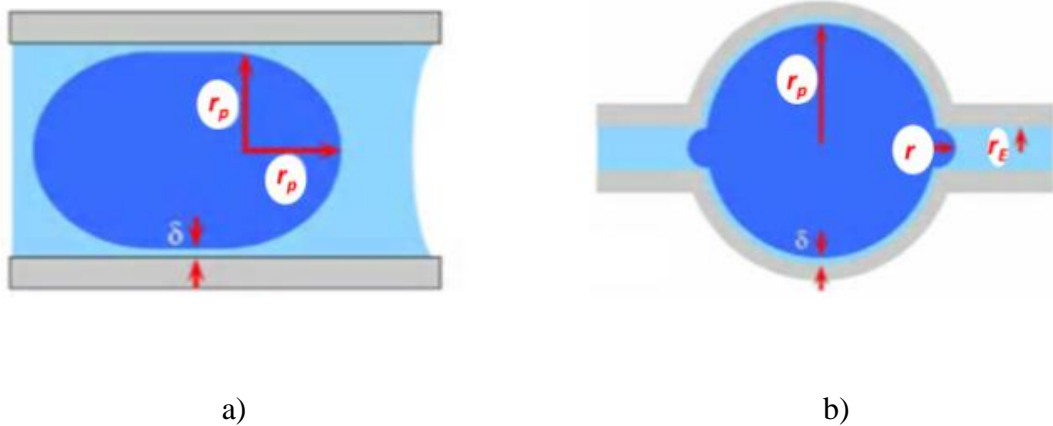
Evidentno je da se kristalizacijom rastvorljivih soli prisutnih u nekom materijalu javljaju oštećenja. Međutim, postavlja se pitanje kako do oštećenja dolazi kad je zapremina kristala soli manja od zapremine koju zauzima njihov rastvor. Odgovor na ovo pitanje može se naći u činjenici da do degradacije materijala dolazi usled „energetskog nepodudaranja“ između zidova pora i površinske energije rastućih kristala koje je dao *Sherer* [14]. Naime, kristalizacija soli započinje stvaranjem nukleusa koji zatim formiraju klastere na nanometarskoj skali [15]. Ukoliko se pretpostavi da kristali rastvornih soli rastu iz presičenog rastvora u vidu sfera poluprečnika  $r$  i da je slobodna energija na granici faza kristal/rastvor  $\gamma_{CL}$  onda se povećanje slobodne energije može opisati izrazom  $\gamma_{CL}dA$ , pri čemu je  $A = 4\pi r^2$  i predstavlja pomenutu graničnu površinu. Povećanje energije inhibira i rast kristala; što je ekvivalentno sa primenom mehaničkog pritiska  $p$ , odnosno kristali pri povećanju svoje zapremine moraju da izvrše rad koji je jednak  $p dV$ , gde je  $dV$  promena njihove zapremine usled kristalizacije. Ukoliko bi se kristali nalazili u rastvoru okruženom semi - permeabilnom elastičnom membranom, čija je propusnost takva da dozvoljava kretanje molekula soli iz rastvora, ali ne i kretanje u suprotnom smeru, kako bi kristali soli rasli, morala bi se uložiti energija proporcionalna njihovoj zapremini da bi prošli kroz membranu. Ukoliko bi izjednačili energiju na granici faza  $\gamma_{CL}$  sa energijom rasta kristala dobija se izraz za pritisak koji vrši kristal na pomenutu membranu i čija vrednost raste sa rastom pomenutog kristala. U slučaju kristala sferičnog oblika, čija je zapremina  $V = 4\pi r^3/3$  dobija se sledeći izraz za pritisak:

$$p = \gamma_{CL} \frac{dA}{dV} = \frac{2\gamma_{CL}}{r} \quad (\text{J.3})$$

Na osnovu jednačine J.3 evidentno je da prilikom kristalizacije, kristali soli vrše pritisak koji je proporcionalan njihovoj slobodnoj površinskoj energiji i da će kristalizacija malih kristala dovesti do mnogo većeg povećanja pritiska nego kristalizacija krupnih kristala. Povećanjem slobodne površinske energije kristala povećaće se i njihova rastvorljivost, pri čemu proizvod rastvorljivosti  $Q$  nalazi svoje mesto u sledećoj relaciji:

$$\gamma_{CL} K_{CL} = \frac{R_g T}{V_c} \ln\left(\frac{Q}{K}\right) \quad (\text{J.4})$$

gde je:  $K_{CL}$  – zakrivljenost kristala ( $dA/dV$ ),  $K$ -ravnotežna rastvorljivost,  $R_g$  – relativna gasna konstanta,  $T$  – apsolutna temperatura i  $V_c$  – molska zapremina kristala. Fizički interpretacija relacije J.4 je da atomi na površini malih kristala imaju veću tendenciju da se vrate u rastvor, tj. ponovo rastvore nego atomi na površini velikih kristala. Međusobni uticaj zakrivljenosti kristala koji kristališu unutar pora i oblika pora u kojima se odvija kristalizacija prikazan je na **Slici 4**.



**Slika 4.** Međusobni uticaj oblika kristala i geometrije pora a) Kristalizacija se odvija u cilindričnim porama; b) Kristalizacija se odvija u porama sa malim ulazom, u tzv. trbušastim porama [16]

Ukoliko se **kristalizacija soli odvija u cilindričnim porama, Slika 4a**, onda će kristali težiti da rastu radijalno uz smanjenje debljine filma ( $-\delta$ ) između kristala i zidova pora. U ovom slučaju zakrivljenost kristala će u hemisferičnom delu iznositi  $K_{CL}^h = 2/(r_p - \delta)$ , dok će njihov cilindričan deo imati zakrivljenost  $K_{CL}^c = 1/(r_p - \delta)$ . U tom slučaju će pritisak koji vrše kristali tokom kristalizacije na zidove pora iznositi:

$$p = \sum K_{CL} \gamma_{CL} = \frac{2\gamma_{CL}}{(r_p - \delta)} - \frac{2\gamma_{CL}}{(r_p - \delta)} = \frac{\gamma_{CL}}{(r_p - \delta)} \quad (J.5)$$

pri čemu su  $\delta$  debljina filma rastvora između kristala soli i zidova pora,  $r_p$ - poluprečnik cilindričnih pora.

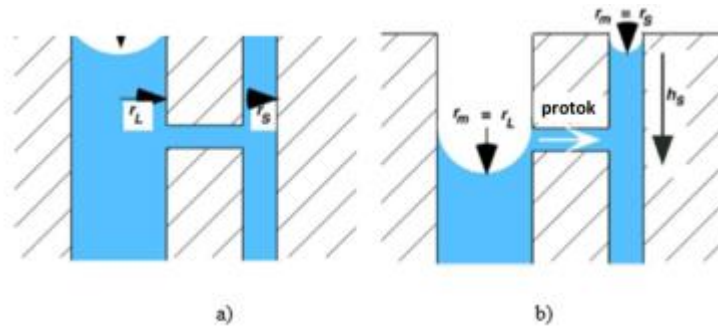
U slučaju da se **kristalizacija odvija u velikim porama sa malim prečnicima ulaza, Slika 4b**, na vrednost pritiska bitan uticaj će imati samo zakrivljenost kristala na ulazu u poru, budući da je  $r_E \ll r_p$ , a izraz za pritisak će glasiti kao što je prikazano u jednačini:

$$p = K_{CL} \gamma_{CL} = \frac{\gamma_{CL}}{(r - \delta)} = \frac{\gamma_{CL}}{(r_E - \delta)} \quad (J.6)$$

S obzirom na to da u jednačini J.6. u deliocu figurišu poluprečnici koji su značajno manji nego u relaciji J.5. evidentno je da će se u slučaju pora koje imaju mali poluprečnik ulaza razvijati značajno veći pritisci, nego u slučaju da se kristalizacija odvija u cilindričnim porama. Ovi pritisci najčešće prevazilaze zateznu čvrstoću zidova pora što izaziva pojavu pukotina.

#### Stvaranje vlažnih zona u poroznim materijalima usled prisustva rastvora soli

Građevinski materijali predstavljaju materijale sa mrežom međusobno povezanih pora te ukoliko dođe do isparavanja rastvora soli koji se nalazi u porama, u njima će se formirati menisk, **Slika 5**.



**Slika 5.** Kretanje rastvora soli i zakrivljenost meniska: a) visoka relativna vlažnost; b) niska relativna vlažnost

$h_s$ - rastojanje od suvog fronta;  $r_L$ - poluprečnik velike pore;  $r_S$  - poluprečnik male pore;  $r_m$  - poluprečnik zakrivljenosti meniska rastvora

Prilikom isparavanja rastvora koji se nalazi u porama materijala dolazi do smanjenja kapilarnog pritiska što je prikazano Laplasovom jednačinom, jednačina J.7:

$$p_C = p_e + \gamma_{LV} K_{LV} = p_e + \frac{2\gamma_{LV}}{r_m} \quad (J.7)$$

gde je:  $p_e$  – ravnotežni napon pare iznad ravne površine (prva jednakost) ili ravnotežni napon pare iznad zakrivljene sferične površine sa poluprečnikom zakrivljenosti  $r_m$  (druga jednakost),  $\gamma_{LV}$  – površinska energija na granici faza tečnost (rastvor)-gas i  $k_{LV}$  – zakrivljenost meniska koji je funkcija relativne vlažnosti RH kao što je prikazano u J.8:

$$p_C - p_e = \frac{2\gamma_{LV}}{r_m} = \frac{RgT}{VL} \ln(RH) \quad (J.8)$$

Kako zakrivljenost meniska mora biti ista u svakoj od pora, kapilarni pritisak će izazvati kretanje rastvora između pora sve dok se ne postigne ravnotežno stanje u pogledu zakrivljenosti meniska. Kako je poluprečnik zakrivljenosti meniska funkcija relativne vlažnosti tako će i kapilarni pritisak biti funkcija relativne vlažnosti. Ukoliko se pođe od najjednostavnijeg slučaja gde su povezane dve pore (jedna velikog poluprečnika  $r_L$  i druga malog poluprečnika  $r_S$ ) u uslovima visoke relativne vlažnosti neće doći do kretanja rastvora i menisk će u obe pore imati jednak poluprečnik zakrivljenosti  $r_m$ , **Slika 5a**.

Ukoliko dođe do kretanja rastvora doći će do stvaranja razlike pritiska za koju se može napisati:

$$\Delta p = 2\gamma_{LV} \cos \theta \left( \frac{1}{r_L} - \frac{1}{r_{mS}} \right) \quad (J.9.)$$

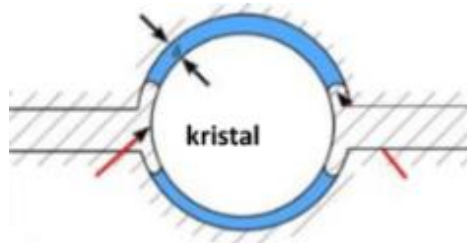
gde je:  $\theta$  – ugao kvašenja,  $r_L$  i  $r_{mS}$  - poluprečnici pora prikazanih na **Slici 5**.

Kretanje rastvora iz malih u velike pore određeno je upravo razlikom pritiska, odnosno veličinom pora, uglom kvašenja i veličinom pora. Ukoliko su uslovi relativne vlažnosti niski prvo će doći do kretanja rastvora iz većih u manje pore, a zatim i isparavanja rastvora iz manjih pora sve dok se ne postigne ravnoteža, **Slika5b**. Isparavanjem će nastajati sve zasićeniji rastvor, sve dok se ne dostigne presićenje kad započinje *homogena kristalizacija soli u malim porama*.

U slučaju mreže povezanih pora, ukoliko posmatramo dve pore malog i velikog poluprečnika najčešći slučaj je kristalizacija soli u porama manjeg prečnika zbog veće koncentracije rastvora u njima u odnosu na velike pore. Međutim, može se desiti i slučaj da se kristalizacija soli prvo odvija u velikim porama zbog nejednakosti u sadržaju soli usled difuzije jona iz pora manjih poluprečnika ka porama većeg poluprečnika (kretanje mase iz oblasti veće u oblast manje koncentracije). Proces difuzije je brži od procesa kristalizacije soli u malim porama. U velikim porama započinje rast velikih kristala dok se mali kristali rastvaraju, a rastom kristala u velikim porama, pritisak kristalizacije je značajno manji nego onaj u malim porama. Uslov za odvijanja ovog fenomena je da je ulaz u velike pore takav da je njegov poluprečnik veći od poluprečnika kristala koji se nalaze u malim porama i da je razlika u sadržaju jona takva da izaziva veoma brz proces difuzije. I ovaj fenomen je destruktivan, jer je napon koji se javlja prilikom prelaska jona i kristala iz jedne pore u drugu značajno veći od relaksacije zidova malih pora.

U slučaju da je rastvor kristala soli zarobljen u tzv. *džepovima vlažnih zona* doći će do još veće destrukcije materijala nego u prethodno opisanom slučaju mreže povezanih pora: Opadanjem relativne vlažnosti, doći će do povećanja zasićenja rastvora uz istovremeno isparavanje filma rastvora između kristala i zidova pora. S obzirom na to da u jednom momentu neće postojati pore koje će se snabdevati rastvorom, u porama u kojima se odvija kristalizacija doći će do prekida kontinuiteta pomenutog filma rastvora soli, **Slika 6**.

Daljim isparavanjem rastvora, kristali će biti u kontaktu sa sve presićenijim rastvorom, ali neće moći da kristališu zbog čega će se javiti izrazito veliki pritisci koji će dovesti do pucanja materijala. Ovaj fenomen se naziva subflorescencija kada u jednom momentu ne postoji više kretanje rastvora, a kristalizacija se odvija unutar poroznog materijala.



**Slika 6.** Prekid kontinuiteta filma rastvora soli između zidova pora i kristala - slučaj vlažnih džepova unutar materijala

### Pritisak hidratacije

Pritisak hidratacije se javlja kao posledica povećanja zapremine koju zauzimaju soli u hidratisanom obliku. Mortensen (1933) je postavio relaciju za izračunavanje pritiska hidratacije [17]:

$$P = [nRT/(V_h - V_a)] \ln(p_w/p'_w) \quad (J.10)$$

pri čemu je  $P$  – pritisak hidratacije,  $n$  – broj molekula vode vezanih tokom hidratacije,  $R$  – idealna gasna konstanta,  $T$ - temperatura,  $V_h$ - molarna zapremina hidratnog oblika soli,  $V_a$ -

molarna zapremina anhidratnog oblika soli,  $p_w$  - napon čiste vodene pare na temperaturi T i  $p'_w$  - napon pare anhidrata.

Uzimajući u obzir prikazanu relaciju može se konstatovati da će uticaj pritiska hidratacije na mehanizme destrukcije zavisi u najvećoj meri od prirode soli, s obzirom na to da postoje soli koje ne vezuju vodu u svoju strukturu direktnom hidratacijom. Njihovi hidratni oblici nastaju rastvaranjem anhidratnih oblika, a zatim kristalizacijom hidratnog oblika, slučaj natrijum-sulfata. Naime, u naučnoj zajednici dugo je vladalo mišljenje da je direktna hidratacija tenardita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) odgovorna za njegovo izrazito jako destruktivno dejstvo na degradaciju poroznih materijala. Međutim, razvojem novih tehnika konstatovano je da dekahidratni oblik ove soli - mirabilit ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) nastaje rastvaranjem tenardita i kristalizacijom mirabilita iz rastvora tenardita, a ne direktnim vezivanjem molekula vode. Odnosno u ovom slučaju glavni doprinos destrukciji posledica je pritiska kristalizacije, pritiska hidratacije i termičke ekspanzije. Posledica ove kristalizacije je činjenica da mirabilit ima molarnu zapreminu 240 puta veću od tenardita [18].

U pogledu destruktivne moći rastvorljivih soli najveću ulogu pored parametara uslova spoljašnje sredine i poroznih karakteristika materijala ima njihova priroda. Karakterističan primer je natrijum-hlorid koji postoji u hidratnom obliku samo pri vrlo ekstremnim uslovima. I pored toga što ne hidratiše u realnim uslovima, natrijum-hlorid ima izrazito veliku razornu moć usled velikih kristalizacionih pritisaka.

### ***3.1.2. Uticaj prirode i količine rastvorljivih soli na mehanizme degradacije materijala***

Uticaj prirode soli prisutnih u materijalu pre svega se ogleda u njihovoj rastvorljivosti, veličini kristalizacionih pritisaka koje njihova kristalizacija izaziva, agresivnosti izgrađujućih jona (na materijal u kojem se nalaze) i sposobnosti hidratacije.

Kod izučavanja mehanizma degradacije usled dejstva rastvorljivih soli, od velike važnosti su vrednosti rastvorljivosti soli u temperaturnom opsegu od 20 do 40 °C, što predstavlja prosečni opseg dnevnih temperatura, **Tabela 2**. Kao što je prethodno izneto, do degradacije materijala dejstvom rastvorljivih soli dolazi jedino ukoliko je u materijalu prisutna vlaga, pa samim tim jedino soli koje se rastvaraju u pomenutom temperaturnom intervalu mogu destruktivno delovati na materijal u kojem se nalaze. Fenomenološki, moguće je uspostaviti korelaciju između stepena degradacije materijala i rastvorljivosti prisutnih soli:

- **nerastvorne soli:** njihov uticaj na degradaciju materijala je zanemarljiv,
- **teško rastvorne soli:** imaju značajan uticaj na degradaciju materijala. Usled loše rastvorljivosti, ove soli kristališu uglavnom ispod same površine materijala, izazivajući fragmentaciono odvajanje materijala. Jedna od najdestruktivnijih loše rastvorljivih soli (u temperaturnom opsegu od 20 do 40 °C) je gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i javlja se u objektima u kojima je prisutan visok nivo vlažnosti,

- **dobro rastvorne soli:** u objektima kulturnog nasleđa, to su uglavnom nitrati i hloridi zbog velike rastvorljivosti. Njihova koncentracija u objektima je najčešće značajna. U uslovima velike vlažnosti, kada ne kristališu, izazivaju fleke različitog obojenja, dok u uslovima smanjene vlažnosti kristališu, i to najčešće na površini gde je i isparavanje najbrže.

**Tabela 2.** Rastvorljivost pojedinih grupa soli na 20°C[19]

Grupa soli	Hemijska formula najznačajnijih predstavnika	Rastvorljivost [g/l ]
SULFATI	Ca SO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	2,58
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	363,4
HLORIDI	CaCl <sub>2</sub>	595
	NaCl	264
NITRATI	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	2660
	Na NO <sub>3</sub>	921
KARBONATI	CaCO <sub>3</sub>	0,015
	MgCO <sub>3</sub>	0,106

Na osnovu **Tabele 2** konstatuje se da najveću rastvorljivost imaju soli iz grupe nitrata i hlorida, te, ukoliko postoji njihov izvor, može se očekivati da će one dospeti u materijal i kroz njega se kretati zajedno sa vlagom. Stepen destrukcije koje će ove soli izazvati zavisice od pritiska kristalizacije, **Tabela 3**, kao i od sposobnosti hidratacije na prosečnim dnevnim temperaturama.

**Tabela 3.** Vrednosti kristalizacionih pritisaka nekih soli [20]

Hemijska formula	Vrednost kristalizacionog pritiska [MPa]
Ca SO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	2,4
Mg SO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	10,5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	7,2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	7,8
NaCl	55,4

Ukoliko su u materijalu prisutne soli koje ne hidratišu, to ne znači da neće izazvati destrukciju materijala, jer, ukoliko izazivaju velike kristalizacione pritiske, mogu biti mnogo destruktivnije za materijal nego soli koje imaju sposobnost hidratacije – slučaj natrijum-hlorida koji ne hidratiše, ali izaziva kristalizacione pritiske i do 55, 4 MPa, **Tabela 3**. Količina soli, pored prirode soli, određuje stepen i brzinu oštećenja objekata. Postoji nekoliko



kvalifikacija vezanih za količinu rastvorljivih soli u materijalu, ali se kao opšte pravilo pokazalo da sadržaj soli u nekom materijalu veći od 0,5 mas. % dovodi do ozbiljnih oštećenja. Klasifikacija stepena oštećenja u zavisnosti od sadržaja soli u materijalu prikazana je u **Tabelama 4 i 5.**

**Tabela 4.** Klasifikacija stepena oštećenja u zavisnosti od ukupnog sadržaja soli [20]

Stepen oštećenja	Sadržaj soli, mmol/kg materijala	Posledice
oštećenje I stepena	0,0-2,5	soli su prisutne u tragovima i potreban je dug vremenski period da dođe do ozbiljnih oštećenja
oštećenje II stepena	2,5 -8,0	prisutne soli sporo degradiraju materijal i izazivaju slabe napone u materijalu u kojem kristališu
oštećenje III stepena	8-25	prisutne soli sporo degradiraju materijal i izazivaju relativno jake napone u materijalu u kojem kristališu
oštećenje IV stepena	25 -80	prisutne soli brzo degradiraju materijal i izazivaju slabe napone u materijalu u kojem kristališu
oštećenje V stepena	više od 80	objekat je ozbiljno oštećen

**Tabela 5.** Klasifikacija stepena oštećenja u zavisnosti od sadržaja grupa soli u mas. % [21]

Grupa soli	oštećenje 0 stepena	oštećenje I stepena	oštećenje II stepena	oštećenje III stepena	oštećenje IV stepena
Hloridi	0,00 -0,01	0,01 -0,03	0,03 -0,09	0,09-0,28	> 0,28
Nitrati	0,00 -0,01	0,01 -0,05	0,05 -0,15	0,15-0,50	> 0,5
Sulfati	0,00 -0,02	0,02 -0,08	0,08 -0,24	0,24 -0,77	> 0,77

Ukoliko su poznati maseni sadržaj i priroda soli, može se predvideti koliko će destruktivno biti dejstvo rastvorljivih soli u odnosu na materijal u kojem se nalaze, **Tabela 5:**

- **oštećenje 0 stepena** – vrlo mali sadržaj soli čija kristalizacija ne izaziva napone dovoljne za destrukciju materijala,
- **oštećenje I stepena** – mali sadržaj soli čije prisustvo dovodi do značajne degradacije jedino pri vrlo ekstremnim uslovima (konstantno kapilarno podizanje vlage i visoko porozne strukture ili u slučaju opekarskih proizvoda nedovoljno pečene strukture),
- **oštećenje II stepena** – povećan sadržaj soli čijom kristalizacijom se vrši napon unutar pora materijala i mogu uticati na stvaranje značajnih oštećenja (najčešće oštećenja u vezivnim materijalima),
- **oštećenje III stepena** - velik sadržaj soli koji izaziva značajna oštećenja,

- **oštećenje IV stepena** – velik sadržaj soli koji izaziva značajna oštećenja, gde se u veoma kratkom vremenu očekuje ljušpanje ili odvajanje pojedinih delova materijala.

Osim pritiska kristalizacije, veoma značajan parametar u pogledu destrukcije materijala predstavlja morfologija nastalih kristala. Naime, iako se kristalizacijom natrijum-hlorida javljaju veći kristalizacioni pritisci, činjenica je da u realnim uslovima kristalizacija natrijum-sulfata izaziva veća oštećenja, što je posledica morfologije nastalih kristala.

### 3.1.1.1. Poreklo rastvorljivih soli i vrste oštećenja

U dostupnim publikacijama kao najčešći uzroci degradacije materijala navode se soli nitrata, sulfata, hlorida, karbonata, oksalata i fosfata [22]. Imajući u vidu rastvorljivost pojedinih grupa soli, od nabrojanih soli najznačajniji su sulfati, hloridi i nitrati.

#### Sulfati

U objektima kulturnog nasleđa najčešće se javljaju kalcijum-sulfat (gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), natrijum-sulfat (tenardit,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i mirabilit,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) i ređe magnezijum-sulfat (epsomit,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Najčešći izvor sulfata su zagađenja vazduha u vidu suve materije čestica izduvnih gasova raznih industrijskih i energetskih grana ili kao posledica kiselih kiša. Pored zagađenja vazduha, njihov izvor može biti obradiva zemlja (izvor amonijum-sulfata), konstitutivni elementi objekta (cement sadrži oko 4 mas.% sulfata) i ponekad mikroorganizmi ako proizvode metabolite na bazi sumpora.

Najčešći oblici oštećenja do kojih dolazi su tzv. crne kore, koje nastaju u reakciji sulfatacije krečnjačkih materijala i izazivaju oštećenja estetske prirode kao i oštećenja površinskih slojeva materijala [19].

#### Hloridi

Izvor hlorida, pored blizine mora u mediteranskim lokalitetima, najčešće predstavljaju onečišćenja sirovina korišćenih za pripremu materijala (pesak kod pripreme maltera), kao i kuhinjska so kojom se posipaju putevi.

S obzirom na visoku rastvorljivost, hloridi se nalaze u porama materijala gde izazivaju degradaciju usled pritisaka kristalizacije. Hloridi su i higroskopni ( $\text{CaCl}_2$ ), zbog čega indukuju veće vrednosti vlage, te povećavaju razorno dejstvo cikličnog zamrzavanja i odmrzavanja.

Prisustvo hlorida izaziva karakteristična oštećenja u vidu pukotina i mrvljenja materijala [19].

#### Nitrati

Nitrati su u objektima najčešće prisutni kao posledica raspada organskih materijala i često se javljaju kod objekata koji se nalaze na zemljištu sa visokim nivoom podzemnih voda koje je obradivo. Osim zemljišta, izvor nitrata predstavljaju i nitratne kiseline koje potiču od azotovih oksida, kao i mikroorganizmi odnosno njihovi metabolički produkti. Uzimajući u

obzir kruženje azota u prirodi, **Slika 7**, generalno se može reći da izvori nitrata mogu biti prirodni i antropogeni.



**Slika 7.** Ciklus azota (prirodni izvori)

Štetno dejstvo nitrata na objekte kulturnog nasleđa najčešće je posledica pojačanog izvora nitrata antropogene prirode. Do fiksacije azota iz atmosfere i njegovog prevođenja iz inertnog u aktivni oblik dolazi prilikom električnih pražnjenja u atmosferi, mikrobiološkom fiksacijom i u fabrikama azotnog đubriva. Fiksacijom azota do amonijaka zemljište postaje bogato ovom komponentom koja se dalje nitrifikacijom (bakterijski) transformiše do oksidativnih oblika (nitrata i nitrita). Suprotno ovom procesu u zemljištu može dolaziti do denitrifikacije i prevođenja oksidativnih oblika azota u molekularni azot. U ovom procesu učestvuju bakterije nekih rodova (npr. *Pseudomonas*), kao i neke gljive koje koriste nitrati i nitrite, kao i azotove okside kao akceptore elektrona, **Slika 8** [20].



**Slika 8.** Uloga bakterija u ciklusu azota [23]

Analizom kruženja azota u prirodi, **Slike 7 i 8**, može se zaključiti da je prisustvo nitrata i nitrita neminovno, a stepen destrukcije objekata kulturnog nasleđa je u najvećoj meri funkcija

njihove količine, uslova spoljašnje sredine i karakteristika konstitutivnih delova objekta. Budući da su u pitanju vrlo rastvorne soli, nitrati razaraju materijal kroz mehanizme prethodno iznete za hloride, a oštećenja koja izazivaju najčešće su odvajanje fragmenata i spršavanje materijala.

### 3.1.3. *Mogućnost primene ravnotežnih dijagrama stanja u predviđanju kristalizacije rastvorljivih soli*

Prilikom rasta kristala rastvorljivih soli moguće je odigravanje sledećih faznih transformacija: kristalizacija iz presičenih rastvora, promena hidratacione forme i hemijska reakcija koja rezultuje novom kristalnom formom. Imajući u vidu pomenute fazne transformacije, može se reći da su osnova svih degradacionih procesa poremećaj ravnotežnih uslova. Naime, ukoliko se neki objekat stalno održava u uslovima ravnotežnog stanja, neće dolaziti do njegove degradacije. Parametri koji određuju ravnotežno stanje su temperatura, pritisak, relativna vlažnost i hemijski sastav. Od nabrojanih parametara uticaj pritiska se može zanemariti pod pretpostavkom da se kristalizacija soli odvija u ambijentalnim uslovima, dok se hemijski sastav mora pratiti u čvrstoj, tečnoj i gasovitoj fazi. Hemijski sastav čvrste faze u slučaju kristalizacije rastvorljivih soli je jednostavan, budući da soli ne formiraju čvrste rastvore, te se svaka čvrsta faza može posmatrati individualno. Nasuprot čvrstoj fazi, sastav tečne faze značajno utiče na fazne transformacije [24].

#### *Ravnoteža faza tečno-gas*

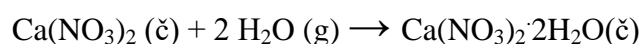
Kada su voda u tečnoj fazi (pritiska  $p_w$ ) i vodena para (pritiska  $p_o$ ) u gasnoj fazi u ravnoteži, tada će aktivnost vode u rastvoru,  $a_w$  soli biti jednaka relativnoj vlažnosti okolne sredine, jednačina J.11:

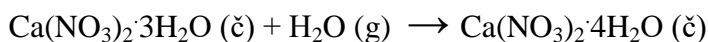
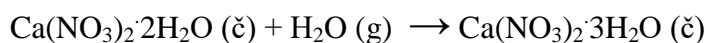
$$a_w = \frac{p_w}{p_o} \quad (J.11)$$

U slučaju da je  $a_w > p_w/p_o$  doći će do isparavanja vode iz rastvora soli, dok će u slučaju da je  $a_w < p_w/p_o$  doći do kondenzacije vodene pare. Aktivnost vode zavisi od hemijskog sastava i koncentracije soli u rastvoru i moguće ga je eksperimentalno odrediti. Ukoliko se promeni relativna vlažnost, dolaziće i do promene koncentracije soli, pa će, u slučaju značajnog smanjenja relativne vlažnosti, doći do povećanje koncentracije soli [24].

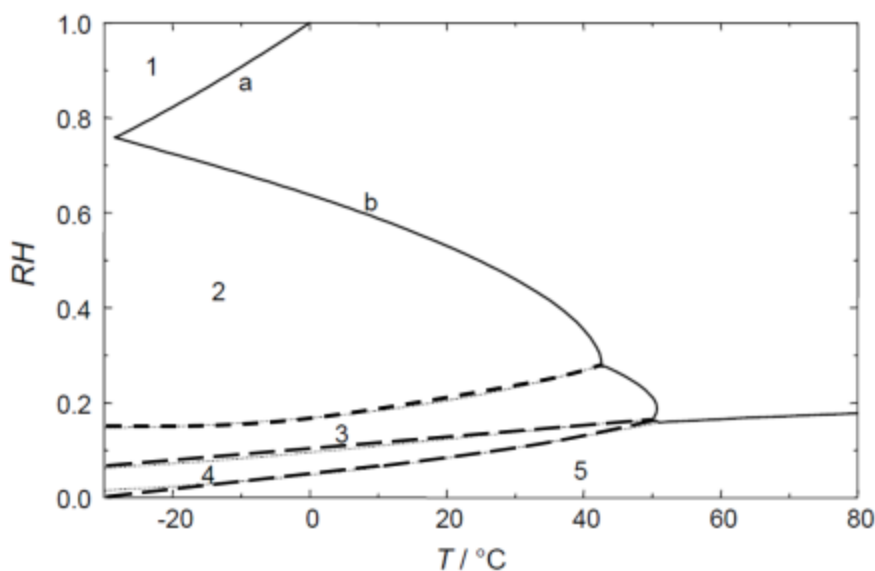
#### *Ravnoteža čvrsto- gas*

Većina soli koje se javljaju u objektima kulturnog nasleđa imaju hidratnu formu čije formiranje zavisi od relativne vlažnosti. Sa termodinamičkog stanovišta, ukoliko relativna vlažnost poraste iznad kritične vrednosti, anhidratni oblik uz prisutnu vlagu prelazi u više hidratno stanje. Dobar primer uticaja relativne vlažnosti na formiranje hidratnih formi predstavlja so kalcijum-nitrat. Na 20°C dolazi do formiranja di-, tri- i tetra hidrata sa malim promenama relativne vlažnosti: 8,35; 12,45 i 20,55 respektivno. Odgovarajuće transformacije mogu se prikazati na sledeći način [24]:





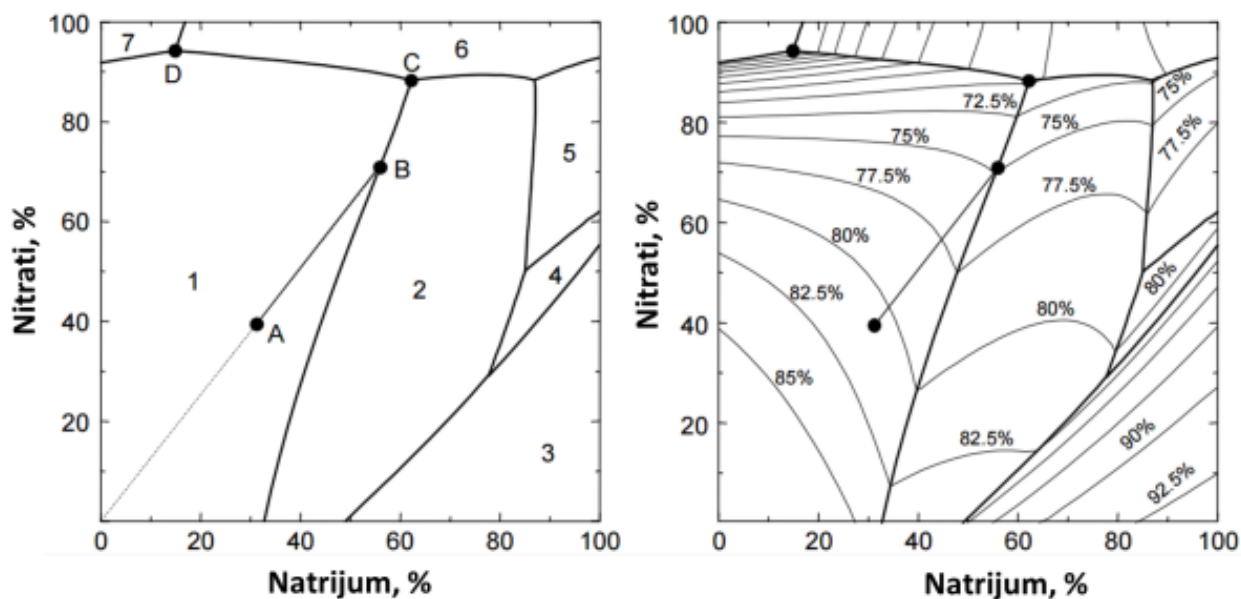
Tetrahidratna forma- nitrokalcit,  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  najviša je hidratna forma kalcijum-nitrata. Ukoliko bi dolazilo do povećanja relativne vlažnosti, dostigla bi se tačka kada počinje formiranje zasićenog rastvora i u ravnoteži su zasićen rastvor, kristali soli i vodena para iz okoline. Daljim porastom relativne vlažnosti dolazi do absorpcije vode i do potpunog rastvaranja soli. Sve fazne transformacije su i funkcija temperature, što je prikazano na **Slici 9**. Punom linijom označene su relativne vlažnosti kada su u ravnoteži čvrsta faza i zasićeni rastvor, dok su isprekidanom linijom označene ravnoteže dve čvrste faze hidratne-anhidratne forme. Na osnovu prikazanog dijagrama, **Slika 9**, konstatuje se da su na temperaturama ispod  $-28,5^\circ\text{C}$  u ravnoteži led i  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . U intervalu između  $-28,5^\circ\text{C}$  i  $0^\circ\text{C}$  moguća je ravnoteža rastvora nitrokalcita i leda (linija a) ili rastvora niktrokalcita i nitrokalcita u čvrstom stanju (linija b).



**Slika 9.** Fazni dijagram: Relativna vlažnost- temperatura sistema  $\text{Ca(NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ , [24] puna linija predstavlja ravnotežu čvrsto-tečno, isprekidane linije ravnotežuhidratacija-dehidratacija: (1) led, (2)  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (3)  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , (4)  $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (5)  $\text{Ca(NO}_3)_2$

Kako ne bi dolazilo do destrukcije materijala, na osnovu iznetog moglo bi se zaključiti da je dovoljno poznavanje faznih transformacija, odnosno poznavanje parametara ravnotežnog stanja. Međutim, to je slučaj samo kada se u porama materijala nalazi jedna so, što je u realnim uslovima malo verovatno. U slučaju objekata kulturnog nasleđa najčešće je prisutno više vrsta soli u isto vreme, i to najčešće hlorida, nitrata i sulfata natrijuma/kalijuma/magnezijuma i kalcijuma. U dostupnim publikacijama proučavanjem soli u vidu eflorescencije određeno je da kompleksne soli kristališu pri značajno nižim vrednostima relativne vlažnosti od onih kada kristališu samostalno [19]. Za proučavanje fazne ravnoteže kompleksnih sistema kao odgovarajući pokazao se *Pitzer-ov* model. Ovaj model se može

primeniti za predviđanje momenata kristalizacije, uključujući hidratno-anhidratne ravnoteže kao funkcije relativne vlažnosti i temperature. Primer primene *Pitzner*-ovog modela na sistem sastavljen od 4 različite vrste jona prikazan je na **Slici 10**.



**Slika 10.** Fazni dijagrami: rastvorljivost (levo) i saturaciona vlažnost (desno) u sistemu  $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  na  $25^\circ\text{C}$  [24]

čvrste faze su: (1)  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , (2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; (3)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; (4)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (5)  $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (6)  $\text{NaNO}_3$ ; (7)  $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Na osnovu prikazanih faznih dijagrama, **Slika 10**, linije na dijagramu  $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  predstavljaju rastvor u ravnoteži sa dve čvrste faze. Ove linije definišu polja stabilnosti čvrstih faza na  $25^\circ\text{C}$ :  $\text{NaNO}_3$  (nitratin),  $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (nitromagnezit),  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (mirabilit),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (tenardit),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (epsomit) i tzv. duple soli  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (astrakanit) i  $\text{NaNO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (darapskit). Na osnovu prikazanog dijagrama za svaki sastav rastvora moguće je predvideti putanju kristalizacije. Na primer, u tački A prvo će kristalisati epsomit, koji će trošiti magnezijum i sulfate za svoju kristalizaciju duž AB linije, kada u tački B rastvor postaje zasićen u odnosu na astrakanit. Daljim smanjenjem vlage, ova dva jedinjenja zajedno kristališu sve do tačke C kada rastvor postaje zasićen nitratinom. U ovoj tački rastvor je zasićen sa tri čvrste faze. Daljim smanjenjem vlage dolaziće do rastvaranja astrakanita i precipitacije nitratina sve do tačke D, koja predstavlja tačku u kojoj su prisutni nitromagnezit, epsomit i nitratin.

Obrnuto od prethodne interpretacije, fazni dijagrami mogu biti upotrebljeni i za izračunavanje kritične relativne vlažnosti u zavisnosti od sastava rastvora. Tako, na primer, za rastvor čiji je hemijski sastav određen tačkom A, epsomit kristališe pri relativnoj vlažnosti od 81%, dok za relativnu vlažnost od 75% rastvor postaje zasićen astrakanitom, te za vrednosti relativne vlažnosti od 70% dolazi do njegovog rastvaranja i precipitacije nitratina.

Važnost prikazanih termodinamičkih tumačenja kristalizacije rastvorljivih soli pre svega ogleda se u činjenici da je na osnovu njih moguće predviđati fazne transformacije u realnim uslovima, pa, shodno tome, i kontrolisati te uslove. Za primenu prikazanih termodinamičkih modela neophodno je raspolagati velikim brojem eksperimentalnih podataka koji bi uključivali pre svega sastav prisutnih soli. Takođe postoji veliki broj publikacija koje se bave modelovanjem i primenom modela faznih transformacija u laboratorijskim uslovima. Uzimajući u obzir sve izneto, ipak se mora istaći osnovni nedostatak ovih modela, a to je činjenica da svi termodinamički modeli podrazumevaju da je sistem (rastvorne soli u rastvoru ili čvrstoj fazi) sve vreme u ravnoteži sa okolinom, što u realnosti nije slučaj. Osim toga, transport soli zavisi od porozne strukture materijala, pa bi realniji pristup izučavanju fenomena destrukcije materijala, usled dejstva rastvorljivih soli, trebalo da bude baziran na kombinovanju termodinamičkih i kinetičkih modela.

Na osnovu pregleda svih nabrojanih i opisanih parametara koji utiču na procese degradacije materijala usled dejstva rastvorljivih soli, generalno se može zaključiti da će do degradacije materijala doći jedino kada postoje sledeći faktori: materijali moraju biti porozni sa značajnom količinom otvorenih pora, odnosno zid u koji su pomenuti materijali ugrađeni mora imati određen stepen propustljivosti vodene pare (vlage); mora postojati vlaga (kapilarna, kondenzna, infiltrirajuća); mora postojati izvor rastvornih soli i mora se odvijati isparavanje (evaporacija).

Ukoliko ne bi postojao neki od gore pomenutih faktora, ne bi došlo do degradacije materijala dejstvom rastvorljivih soli. Ova činjenica bi se mogla uzeti u obzir kod postavljanja procesa sanacije, ali je u realnim uslovima veoma teško potpuno eliminisati neki od pomenutih faktora. Smanjenje uticaja pomenutih parametara ustvari predstavlja postupak sanacije. U slučaju otvorenih objekata smanjenje izvora rastvorljivih soli se nameće kao jedini logičan postupak sanacije, budući da se uslovi spoljašnje sredine teško kontrolišu u slučaju otvorenih objekata. Uspešna primena bilo kojeg postupka sanacije, ili više njih paralelno, prikazana je u poglavlju koje sledi. Ona je moguća jedino uz dugogodišnje praćenje primenjenog postupka sanacije. Osnovni razlog za praćenje primenjenih postupaka sanacije ogleda se u činjenicama da svaki objekat predstavlja slučaj za sebe u pogledu materijala od kojih je izgrađen, ali i od uslova kojima je izložen, i nikako se ne može pretpostaviti da će metoda sanacije koja se pokazala odgovarajuća za jedan objekat biti odgovarajuća i za drugi.

### **3.2. POSTUPCI SANACIJE ŠTETNOG DEJSTVA RASTORLJIVIH SOLI**

U postojećoj literaturi postupci smanjenja razornog dejstva rastvorljivih soli, uklanjanjem soli ili izvora soli terminološki se nazivaju postupci desalinacije. Iako veoma rasprostranjen termin, desalinacija nije adekvatan termin sa stanovišta realnih uslova. Uzimajući u obzir da se postupcima sanacije smanjuje sadržaj soli i da se one ne uklanjaju potpuno iz objekta, mnogo pogodnije bi bilo upotrebljavati termin *desalinacija redukcijom rastvorljivih soli* ili *redukcija rastvorljivih soli*.

Procesi desalinacije se mogu grubo podeliti u dve osnovne grupe:

- **postupci pasivizacije**, koji podrazumevaju kontrolu uslova eksploatacije materijala ili prevođenje prisutnih soli u drugi hemijski tip soli za koji se smatra da je manje agresivan;
- **postupci redukcije**, koji podrazumevaju smanjenje sadržaja rastvorljivih soli.

Do sada primenjeni i analizirani postupci redukcije se baziraju na mehaničkom uklanjanju soli (samo ukoliko postoji eflorescencija) i na fizičko-hemijskom uklanjanju soli. Pregledom dostupne literature mogu se konstatovati sledeći fizičko-hemijski postupci uklanjanja soli: desalinacija potapanjem, desalinacija upotrebom pulpi, desalinacija „žrtvujućim“ materijalom, desalinacija hemijskom impregnacijom, aktivna elektroosmoza i desalinacija upotrebom mikroorganizama (biočišćenje) koja je i najmanje upotrebljavana metoda desalinacije [10].

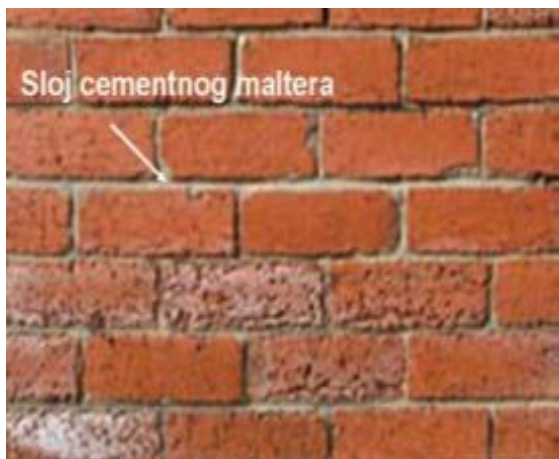
**Desalinacija potapanjem** je postupak koji je moguće izvršiti samo u slučaju predmeta ili pojedinačnih materijala koji neće biti dodatno degradirani potapanjem u kupatilo (posudu) sa vodom ili nekim drugim medijumom. Postoji nekoliko varijacija ovog postupka: statički postupak potapanja, dinamički postupak sa strujanjem medijuma u koji se potapa predmet i statički postupak uz kombinaciju elektroforeze (predmet se postavlja između dve elektrode čime se ubrzava izvlačenje rastvorljivih soli). Statički postupak potapanja se najčešće koristi, a sama efikasnost postupka zavisi od vrste medijuma (najčešće demineralizovana ili dejonizovana voda) i od odnosa količine materijala koji se potapa i medijuma za potapanje. Ovaj odnos zavisi od svojstva materijala (mikrostrukturnih i teksturalnih karakteristika) i od sadržaja rastvorljivih soli [10].

U slučaju statičke desalinacije pregledom literature [10] moguće je konstatovati da proces desalinacije obično traje ponekad i do 100 dana (sa ponavljanjem potapanja svakih 20 dana), za deselinaciju materijala mase od 30 do 100 kg. Tokom desalinacije statičkim potapanjem postoji velika opasnost nastajanja mikrobiološke korozije materijala koji se sanira, pa je poželjno koristiti izvor ultraljubičastog zračenja tokom procesa desalinacije. Osim ovog fenomena, nakon završenog potapanja neophodno je voditi računa da sušenje predmeta bude kontrolisano kako ne bi dolazilo do degradacije vlažnog materijala. Najčešća je praksa da se predmet koji je bio potapan podvrgne dodatnoj desalinaciji upotrebom pulpi, čime se postiže najveća efikasnost izvlačenja rastvorljivih soli iz najfinijih pora materijala. Osim povećane efikasnosti upotrebom pulpi obezbeđuje se i sporo sušenje potapanog predmeta.

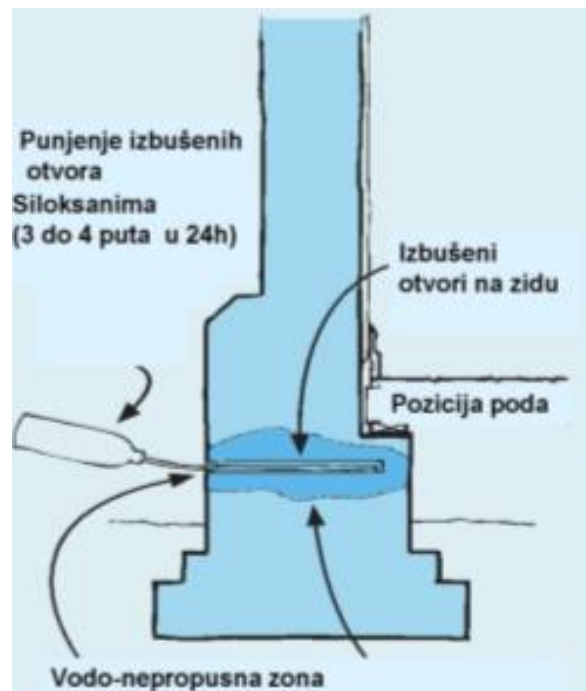
**Desalinacija „žrtvujućim“ materijalom** je postupak koji podrazumeva upotrebu sanacionog materijala koji će biti ugrađen u neki kulturno-istorijski spomenik i koji će imati kratak vek trajanja. Naime, njegovo ugrađivanje treba da dovede do pomeranja procesa degradacije, tako da ne dolazi do degradacije starog materijala već novog „žrtvujućeg“ materijala koji se nakon degradacije uklanja. U slučaju zidova sastavljenih od opeke i maltera, novi sanacioni malteri uglavnom predstavljaju žrtvujuće materijale. To su najčešće malteri kontrolisane poroznosti i lošijih karakteristika od starih ugrađenih maltera. Ukoliko su njihove karakteristike takve da će doći do pomeranja rastvora soli u njihove pore i kristalizacije soli u



njihovim porama, ti materijali će se degradirati pri čemu će se usporiti degradiranje osnovnih materijala. Pre njihove upotrebe neophodno je izvršiti detaljna ispitivanja kako starih materijala tako i potencijalnih *žrtvujućih* materijala da ne bi došlo do veće brzine degradacije postojećih materijala. Primer neadekvatne upotrebe novog materijala prikazan je na **Slici 11**. Naime, spojnice od degradiranog krečnog maltera su popunjene cementnim malterom mnogo boljih mehaničkih karakteristika od starog maltera i manjom ukupnom poroznošću od postojećih opeka. U ovakvom lošem izboru sanacionog materijala, opeke kod kojih je bilo potrebno da se uspori degradacija postale su takozvani *žrtvujući* materijal jer je došlo do njihove degradacije.



**Slika 11.** Primer loše intervencije u procesu desalinacije [10]



**Slika 12** Šematski prikaz hemijske impregnacije [10]

**Desalinacija hemijskom impregnacijom** predstavlja postupak sprečavanja kapilarnog dizanja vlage ulivanjem suspenzija, **Slika 12**. Princip ovog postupka desalinacije se bazira na stvaranju vodo-nepropusne zone u osnovi zidova, ulivanjem odgovarajućih emulzija (fluida) kroz prethodno probušene otvore na zidu koji se sanira. Ulivena emulzija u kontaktu sa vlagom, reaguje i stvara kontinuiranu vodonepropusnu zonu (vodo-nepropusni gel). Veliki dijapozan hemijskih sredstava može biti upotrebljen za hemijsku impregnaciju, međutim, danas je najrasprostranjenija upotreba alkil- i alkoksi-siloksana (najčešće kao 5-7 mas.% rastvori u organskim rastvaračima). Pored njih mogu se koristiti i aluminijum-stearat i natrijum-silikonat. Emulzija odgovarajućeg siloksana se unosi kroz rupe čiji je prečnik 10 do 15 mm i koje su izbušene na svakih 120 mm duž osnove zida u dubinu oko 30 mm, **Slika 13**. Odabrano hemijsko sredstvo se uliva u izbušene otvore u zidu pomoću tuba (gravitacionom silom) ili primenom pritiska. Koji način će biti primenjen zavisi od samog materijala od kojeg je izgrađen zid i od viskoznosti hemijskog sredstva. U slučaju veoma oštećenih ili visoko poroznih materijala koristi se postupak bez primene pritiska, a odgovarajuće hemijsko

sredstvo je niske poroznosti. U slučaju nisko-poroznih ili relativno očuvanih materijala dobrih mehaničkih karakteristika, primenjuje se postupak ulivanja sredstva za hemijsku impregnaciju uz primenu pritiska, pri čemu mogu da se koriste i visoko viskozna sredstva. Veličina primenjenog pritiska kreće se u granicama 150 – 500 kPa [10].



**Slika 13.** Postupak ulivanja odgovarajućeg sredstva za hemijsku impregnaciju[10]

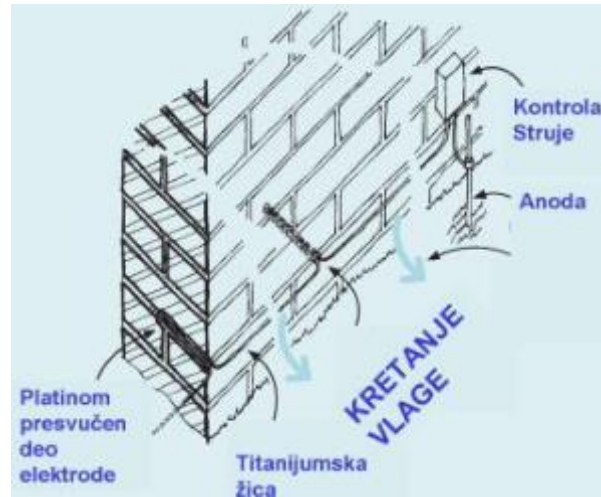
Budući da se ovim postupkom sprečava dalji dotok vlage, odnosno rastvora soli u zidove, paralelno sa hemijskom impregnacijom neophodno je upotrebiti još neku od ranije pomenutih metoda desalinacije (uklanjanje soli pomoću pulpi ili *žrtvujućeg* materijala). Paralelna primena još jednog od postupka desalinacije omogućava uklanjanje soli iznad novostvorene vodo-nepropusne zone, kako ne bi došlo do degradacije materijala iznad ove zone, **Slika 14.**



**Slika 14.** Proces degradacije opeka dejstvom rastvorljivih soli iznad vodo-nepropusne zone nakon postupka hemijske impregnacije [10]

**Aktivna elektroosmoza** je postupak koji je zasnovan na preusmeravanju kretanja jona rastvorljivih soli primenom električnog polja. U zidove se postavljaju katode, dok se anode postavljaju u zemlji oko objekta, čime se obezbeđuje kretanje jona rastvorljivih soli iz zida, **Slika 15.** Istovremeno, kretanjem jona preusmerava se i kretanje vlage jer je to neodvojivo, pa se ovaj proces upotrebljava i kao sanacioni proces za rešavanje prisustva kapilarne vlage. Sam postupak se pojavio još 60'ih godina ali ne postoji veliki broj slučajeva gde je uspešno sproveden. Najveći problem koji se javlja prilikom primene ovog procesa je korozija metalnih

elektroda koje se postavljaju u zid. Korozija metala u vlažnoj sredini ubrzava se prisustvom rastvorljivih soli čime efikasnost sistema slabi. Danas su na raspolaganju titanijumske elektrode sa površinskim slojem od platine. Ove elektrode iako su vrlo skupe, pokazale su se veoma efikasne sa veoma lakim praćenjem električnog polja (napona) [10].



**Slika 15.** Funkcionisanje sistema elektroosmoze [10]

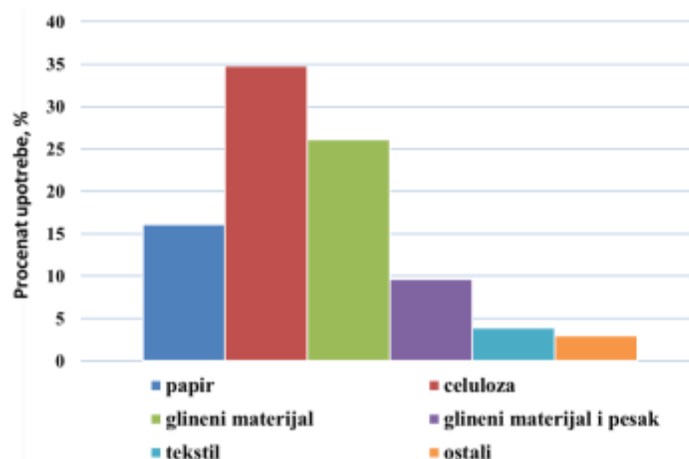
Sistem elektroosmoze se pokazao kao loše rešenje u slučaju malih vrednosti vlažnosti, kao i u slučaju materijala koji nemaju visok stepen poroznosti sa velikim udelom kapilarnih pora. Prilikom odlučivanja za ovaj vid sanacije treba uzeti u obzir da se radi o veoma skupom postupku desalinacije, kako zbog materijala od kojih su izrađene elektrode (titan - platina) tako i zbog činjenice da sistem neprestano mora biti priključen na izvor električne energije. Kao i kod postupka hemijske impregnacije ni elektroosmozom se ne uklanjaju sve soli. Naime, elektroosmozom se uklanjaju samo soli koje se nalaze u rastvorenom obliku, dok kristali soli na površini materijala naizmeničnim promenama vlažnosti nastavljaju da degradiraju materijal.

Uzimajući u obzir sve izneto, moguće je konstatovati da primena opisanih postupaka zahteva vrlo opsežna ispitivanja koja i dalje nisu garant da će se izvršiti kvalitetan postupak bez dalje degradacije osetljivih materijala kulturnog nasleđa. Kako primena pulpi ne zahteva bušenje zidova, danas je ovaj postupak najrasprostranjeniji [25-28]. Sa druge strane, ni postupak biočišćenja ne zahteva bušenje zidanih struktura, ali usled nedovoljne obučenosti konzervatorske zajednice, ovaj postupak je najmanje u upotrebi [29-31]. Budući da su u okviru eksperimentalnog rada ove disertacije projektovani sistemi koji se baziraju na oba postupka, oni su detaljnije obrađeni u poglavljima koja slede.

### **3.2.1. Redukcija rastvorljivih soli upotrebom pulpi**

Redukcija soli upotrebom pulpi dobro je poznata i veoma rasprostranjena metoda u konzervatorskoj praksi. Iako je u širokoj primeni, rezultati primene ovog postupka su i dalje nepredvidivi i često vrlo neuspešni, što je posledica nedovoljnog poznavanja mehanizama desalinacije i odgovarajućih parametara neophodnih za uspešnu aplikaciju.

Na tržištu se trenutno mogu naći komercijalno dostupne pulpe u vidu smeša čvrstih komponenata kojima se neposredno pred aplikaciju dodaje voda ili u vidu pasta u kojima se već nalazi adekvatna količina vode. Ovi proizvodi su najčešće smeše na bazi celuloznih vlakana, recikliranog papira, glina i peska. Varijacije u pogledu sastava ovih smeša, za posledicu imaju i različitu potrebu za vodom, a primenjeni postupci često ne odgovaraju karakteristikama supstrata iz kojeg se uklanjaju soli. Pored komercijalnih proizvoda, konzervatorska praksa često podrazumeva i primenu pulpi koje se iskustveno pripremaju tzv. *self-made* pulpe. U okviru ankete koja je sprovedena 2006. godine [25] prikupljeni su podaci vezani za sastav pulpi koji se primenjuju u konzervatorskoj praksi, **Slika 16**. Međutim, ono što nedostaje ovom istraživanju jesu podaci koji se dodnose na uspešnost sprovedenih tretmana. Naime, u svetu, a i kod nas, još uvek nije dovoljno razvijena svest o neophodnosti ispitivanja stanja supstrata pre i nakon postupka desalinacije kako bi se primenio efikasan tretman. Sa druge strane, ni od strane istraživača do sada nije standardizovan ni jedan postupak vezan za praćenje efikasnosti tretmana (u smislu postupka koji će biti odobren od strane relevantnih tela).



**Slika 16.** Zastupljenost primene pulpi na osnovu njihovog sastava [25]

### 3.2.1.1. Osnovni principi uklanjanja (redukcije) rastvorljivih soli upotrebom pulpi

Tretman redukcije upotrebom pulpi odigrava se kroz dve faze: *faza navlaživanja i faza ekstrakcije*. Tokom faze navlaživanja dolazi do vlaženja supstrata koji je podvrgnut tretmanu ili napskavanjem površine ili se vlaga predaje od strane pulpe. Za sprovođenje ove faze neophodno je poznavati osetljivost supstrata na vlagu, prirodu soli čiji se sadržaj redukuje i ravnotežu kristalnih formi. Ovi podaci su bitni da bi se postavili parametri faze navlaživanja (kako i koliko dugo treba sprovesti ovu fazu). U drugoj fazi, fazi ekstrakcije, dolazi do kretanja rastvorenih jona soli iz porozne strukture materijala ka pulpi. U toku faze ekstrakcije, soli mogu biti transportovane *difuzijom* usled gradijenta koncentracije između pulpe i materijala ili *kapilarnim kretanjem* vlage iz materijala ka pulpi pri čemu do transporta jona dolazi advekcijom. Na osnovu mehanizma kretanja jona rastvorljivih soli razlikuju se dve osnovne metode redukcije soli upotrebom pulpi:

- I. **Vlažan metod** je kontrolisan difuzijom i podrazumeva upotrebu tzv. vlažnih pulpi. Tokom tretmana treba da je onemogućeno sušenje primenjene pulpe. Upotrebom vlažnih pulpi joni soli se transportuju usled razlike u njihovoj koncentraciji u materijalu i u pulpi. Tretmani vlažnim pulpama su spori i uglavnom se primenjuju po nekoliko meseci uz učestalo nanošenje svežih pulpi.
- II. **Suv metod** je kontrolisan advekcijom i podrazumeva upotrebu pulpi koje se tokom tretmana suše. Tokom sušenja pulpi dolazi do kretanja jona soli usled kapilarnih sila pulpi koje se suše. Pravac kretanja soli upotrebom ovih pulpi određen je teksturalnim karakteristikama supstrata i pulpi, koje treba da su projektovane tako da se kretanje odigrava iz krupnijih pora supstrata ka sitnijim porama pulpe. Tretmani koji podrazumevaju upotrebu suvih pulpi su značajno kraći od tretmana vlažnim pulpama, a maksimalna efikasnost tretmana najčešće se postiže nakon nekoliko nedelja.

### I. Vlažne pulpe- Ekstrakcija soli difuzijom

U slučaju poroznih materijala proces difuzije se može opisati sledećom jednačinom [25]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = Deff \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (J.12)$$

pri čemu su:  $C$  (mol/l)- koncentracija,  $t(s)$ - vreme,  $x(m)$ - udaljenost (putanja difuzionog kretanja) i  $Deff$  ( $m^2/s$ )- efektivni koeficijent difuzije koji je funkcija poroznosti materijala. Za većinu istorijskih građevinskih materijala vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije se kreću od 0,1 do  $1 \cdot 10^{-9} m^2/s$ .

Kako bi se rešila jednačina J.12. pogodno je uvesti Boltzmanovu promenljivu  $\lambda$  ( $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ ) čime se prikazana jednačina transformiše u običnu diferencijalnu jednačinu kao što je prikazano u jednačini J.13:

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (J.13)$$

Kako bi se lakše objasnio proces difuzije i rešila jednačina J.13 treba postaviti granične uslove, odnosno idealan slučaj početka i kraja ekstrakcije soli difuzijom:

- Početak difuzije: Početna koncentracija soli u materijalu koji je potrebno očistiti u vremenu  $t=0$  iznosi  $C=C_0$ ,
- Kraj difuzije: u idealnom slučaju bio bi kraj ekstrakcije kada je za beskonačno vreme  $t \rightarrow \infty$  koncentracija soli u materijalu koji je očišćen  $C=0$ .

Uvrštavanjem gore postavljenih graničnih uslova u jednačinu J.13. dobija se samo jedno rešenje – da su svi koncentracioni profili funkcija *Boltzmanove* promenjive koja je proporcionalna kvadratnom korenu vremena. Na osnovu rešenja jednačine J.13. može se zaključiti da je difuzija proces koji zavisi od vremena i to na način da se brzina difuzije smanjuje sa porastom vremena. Teorijski bi se moglo zaključiti, pošto ne zavisi od raspodele veličine pora, pulpa razvijena za jedan subtrat bi se mogla primeniti i na subtrate različitih teksturalnih karakteritika.

Proces difuzije je spor metod, a za njegovu efikasnost neophodno je ponavljati aplikaciju sveže pulpe kako bi se ekstrakcija održala na prihvatljivom nivou. Nedostak ekstrakcije difuzijom se pre svega ogleda u činjenici da supstrat mora imati povišen nivo vlage u veoma dugom vremenskom periodu, što može izazvati dodatnu degradaciju usled rastvaranja komponenti supstrata ili mikrobiološke korozije.

## II. Suve pulpe - Ekstrakcija soli advekcijom

Poznato je da se prilikom sušenja homogenih, uniformno vlažnih supstrata mogu razlikovati dve faze: prva koja predstavlja fazu konstantne brzine sušenja i druga u kojoj nastaju suvi frontovi. U toku prve faze sušenja dolazi do brzog uklanjanja vlage, dok je druga faza sporija i zavisi od kapilarnih sila. U toku prve faze vlaga će se prvo uklanjati iz makropora i dolaziće do prekida u kontinuitetu kapilarnog kretanja vlage. Tokom sušenja kapilarni pritisak u makroporama biće najmanji i može se opisati jednačinom J.14:

$$P_c = \frac{2\gamma}{r_m} \cos(\varphi) \quad (\text{J.14}),$$

$r_m$  (m) je kritični prečnik pora koji diskriminiše pore u kojima se nalazi voda ( $r < r_m$ ) i prazne pore ( $r > r_m$ ),  $\gamma$  (N/m) je površinski napon između faza tečno/para i  $\varphi$  (-) je ugao kvašenja između tečne/gasne i tečne/čvrste faze.

U dvoslojnom sistemu kakav je i sistem materijal-vlažna pulpa voda će biti prisutna u oba materijala samo u porama koje su manje od  $r_m$ . U slučaju da pulpa ima veće pore od pora supstrata, prvo će doći do njenog sušenja i neće dolaziti do transporta jona advekcijom. Sa druge strane, ukoliko su pore pulpe manje od pora u supstratu, prvo će dolaziti do njegovog sušenja i advekcije jona u pravcu od supstrata ka pulpi.

S obzirom na to da će se joni kretati advekcijom od supstrata ka pulpi jedino u slučaju da su pore u pulpi manje od pora u supstratu, deo jona će ostajati u mikroporama supstrata izazivajući koncentracioni gradijent između mikro- i makro- pora. Opisana pojava ima pozitivan efekat na redukciju soli jer mikropore postaju rezervoari jona koji snabdevaju makropore.

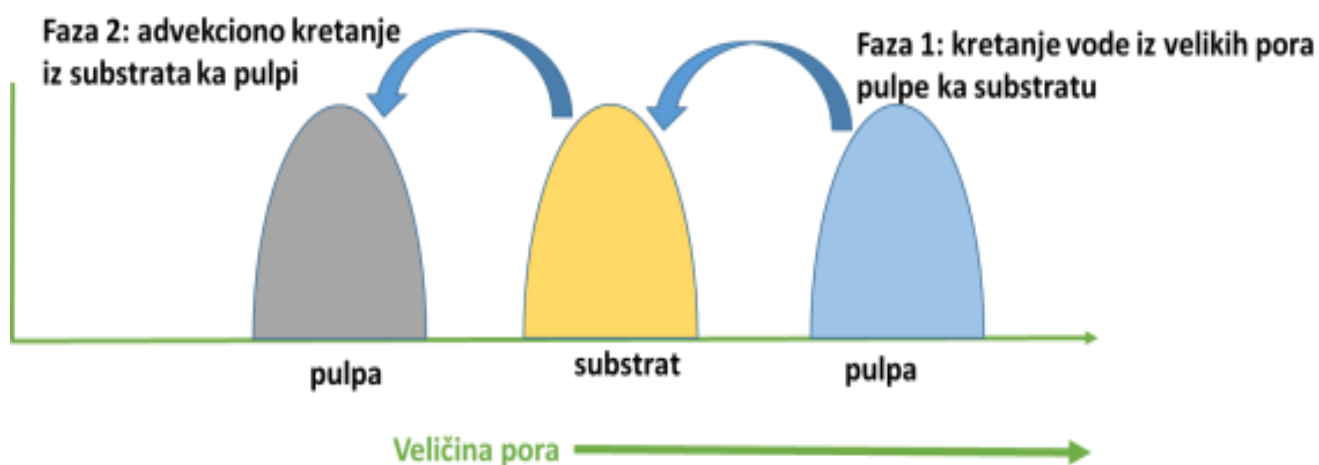
Advekciono uklanjanje jona soli je brz proces sa visokom, ali ograničenom vrednošću efikasnosti (zasićenjem pulpe može doći do povratne difuzije jona iz pulpe ka supstratu). Advekcioni mehanizam uklanjanja jona soli je i sa praktičnog aspekta izvodljiviji u odnosu na difuzioni mehanizam jer se pulpe suše tokom primene i nije neophodno njihovo pakovanje. Sa druge strane, u odnosu na difuzioni mehanizam vreme trajanja uklanjanja soli advekcijom je neophodno pažljivo projektovati kako ne bi došlo do kretanja jona soli u neželjenom smeru kao i do presićenja pulpi, uz periodično ponavljanje nanošenja svežih pulpi [33].

## III. Pulpe sa kombinovanom funkcijom

Ukoliko se od pulpi očekuje da predaju vlagu supstratu u fazi navlaživanja, a da u isto vreme predstavljaju i medijum za advekciono kretanje jona soli, neophodno je da poseduju takvu poroznost koja će omogućiti odigravanje oba procesa, **Slika 17**. U ovom slučaju pulpa



treba da ispuni tri uslova: da ima široku raspodelu pora, veći udeo velikih pora od pora prisutnih u supstratu i veći udeo malih pora od samog supstrata.



**Slika 17.** Šematski prikaz faze navlaživanja i sušenja u zavisnosti od veličine pora supstrata i pulpe [26]

U odnosu na poroznost supstrata postoje četiri klase pulpi sa kombinovanom funkcijom, odnosno pulpe kojima je moguće sprovesti i navlaživanje i ekstrakciju, **Tabela 6.**

**Tabela 6.** Klase pulpi u odnosu na poroznost supstrata[26]

MEHANIZAM		DOMINANTAN POLUPREČNIK PORA SUPSTRATA			
		<0,1 $\mu$ m	0,1-1 $\mu$ m	1-10 $\mu$ m	10-100 $\mu$ m
ADVEKCIJA	1	Nije moguće primeniti suhu pulpu	Moguće je primeniti suhu pulpu	Moguće je primeniti suhu pulpu	Moguće je primeniti suhu pulpu
	2	Nije moguće primeniti suhu pulpu		Moguće je primeniti suhu pulpu	Moguće je primeniti suhu pulpu
	3	Nije moguće primeniti suhu pulpu			Moguće je primeniti suhu pulpu
DIFUZIJA	4	Odgovarajući vlažan metod	Moguće je sprovesti vlažan metod	Moguće je sprovesti vlažan metod	Moguće je sprovesti vlažan metod

Na osnovu **Tabele 6** moguće je konstatovati da je za supstrate sa velikim udelom malih pora (manjih od 0,1  $\mu$ m) najbolje upotrebiti vlažne pulpe za ekstrakciju koja se

odigrava difuzijom. U slučaju ostalih dominantnih poluprečnika pora supstrata, uvek je poželjnije primeniti pulpe čija je poroznost takva da omogućava ekstrakciju advekcijom.

### 3.2.1.2 Osnovne karakteristike pulpi

Prilikom projektovanja pulpi neophodno je poznavati sledeće karakteristike, kako bi se novoprojektovani sistemi mogli smatrati pogodnim kandidatom za uklanjanje rastvorljivih soli: vizuelno ponašanje, adhezija, obradivost, konzistencija, skupljanje pri sušenju, sadržaj vlage, gustina, uticaj na optičke karakteristike supstrata, mogućnost lakog uklanjanja, raspodela veličine pora [22-25]. Nabrojane karakteristike bi se mogle nazvati eliminacionim karakteristikama, jer bez obzira na efikasnost koja bi se postigla primenom određene pulpe ukoliko ona ne zadovoljava jednu od nabrojanih karakteristika, njena praktična primena bi bila veoma otežena.

*Radna konzistencija, adhezija i obradivost* su početni parametri prilikom projektovanja pulpi. Ove karakteristike moraju biti takve da je pulpu moguće naneti na vertikalnu površinu u sloju odgovarajuće debljine (najčešće nekoliko centimetara). Trenutno ne postoji standard kojim bi se ispitale ove karakteristike, pa se iz dostupnih publikacija može zaključiti da se one procenjuju upotrebom standarda za maltere za malterisanje. S obzirom na to da malteri za malterisanje pre očvršćavanja imaju karakteristike slične pulpama, moguće je primeniti sledeće standarde kako bi se ispitali obradivost, konzistencija i adhezija pulpi: *EN459-2: 2001* i *EN 413-2* [34, 35].

*Skupljanje pri sušenju* je karakteristika koja određuje ponašanje pulpe u toku primene. Ova karakteristika treba da ima što manju vrednost, kako pulpa ne bi pucala i kako ne bi dolazilo do njenog odvajanja od supstrata te do prekida kretanja jona advekcionim mehanizmom. U laboratorijskim uslovima vrednost skupljanja pri sušenju se određuje praćenjem sušenja pulpe u petri posudama (praćenjem promene poluprečnika,  $r$ ) i izražava se u procentima u skladu sa jednačinom (J.15). Na samom objektu ne postoji metoda za procenu skupljanja pri sušenju i ova karakteristika se procenjuje empirijski.

$$\text{skupljanje}(\%) = \frac{(r \text{ vlažne pulpe} - r \text{ suve pulpe})}{r \text{ vlažne pulpe}} 100 \quad (\text{J.15.})$$

Skupljanje pri sušenju je funkcija hemijsko-mineraloškog i granulometrijskog sastava pulpe i *sadržaja vlage*,  $W_c$ . Sadržaj vlage je veličina koja se laboratorijski određuje merenjem mase pulpe u vlažnom i suvom stanju i izračunava se u skladu sa relacijom J.16. Ovaj parametar treba da bude optimalan jer bi nizak sadržaj vlage negativno uticao na radnu konzistenciju ali i na fazu navlaživanja, dok bi previsok sadržaj vlage negativno uticao na adheziju i vreme primene.

$$W_c = \frac{m_{\text{vlažne pulpe}}}{m_{\text{suve pulpe}}} \quad (\text{J.16.})$$

Kao i za sadržaj vlage, i za skupljanje pri sušenju se ne može postaviti vrednost koja bi bila odgovarajuća. Čak i ako je u pitanju veliko skupljanje pri čemu dolazi do pucanja pulpe, dokle god je njena poroznost odgovarajuća i dok postoji kontakt sa supstratom, odigravaće se proces advekcije.



*Uticaoj primene pulpe na vizuelne karakteristike supstrata nakon njene aplikacije je jedan od najvažnijih parametara za konzervatorsku praksu. Iako bi neki sistem bio visoko efikasan u slučaju da izaziva promenu vizuelnih karakteristika susbtrata na koji je nanet, on ne može biti primenjen u realnim uslovima, naročito ne na spomenike kulture i bojene slojeve. Ovaj parametar se procenjuje kako u laboratorijskim uslovima tako i na samim objektima merenjem parametara obojenosti pre i nakon aplikacije pulpe (najčešće spektrofotometrijski).*

### 3.2.1.3 Efikasnost i efektivnost tretmana uklanjanja rastvorljivih soli

Ukoliko isprojektovane pulpe zadovolje sve prikazane osnovne karakteristike i imaju odgovarajuću raspodelu pora, pristupa se proceni njihove *efikasnosti* i *efektivnosti*.

*Efikasnost* je veličina koja se određuje odmah nakon završenog tretmana dok je *efektivnost* veličina koja podrazumeva kontinuirano praćenje sadržaja soli nakon tretmana tokom dužeg vremenskog perioda (nekoliko godina). Zbog navedenog, efektivnost tretmana će pored primenjenog postupka biti funkcija i kapilarnog dizanja vlage, novog izvora soli i uticaja spoljašnje sredine.

Efikasnost se jednostavno izračunava na osnovu merenja ukupnog sadržaja soli (ili određenih jona) pre i nakon tretmana. Postoji dva načina izračunavanja efikasnosti: merenjem sadržaja soli u supstratu i merenjem sadržaja soli u pulpi. Prvi slučaj se uglavnom koristi u laboratorijskim uslovima, dok se drugi slučaj koristi na objektima kulturnog nasleđa gde bi uzorkovanje materijala dovelo do njihove dalje destrukcije. Izražavanje efikasnosti merenjem sadržaja soli u supstratu je metod koji daje realniju sliku efikasnosti i trebalo bi ga sprovesti kad god je to moguće uz upotrebu minimalno invazivnih tehnika. Razlog za to je činjenica da se odgovarajućim uzorkovanjem mogu dobiti vrednosti efikasnosti za različite dubine supstrata. U slučaju praćenja efikasnosti preko sadržaja soli u pulpi dobija se samo ukupna vrednost efikasnosti primenjenog tretmana.

S obzirom na sve prethodno iznete fenomene vezane za mehanizme uklanjanja soli, određivanje njihovog sadržaja i izračunavanje efikasnosti trebalo bi se vršiti za različite dubine supstrata/zidanih struktura. U tom slučaju relacija za izračunavanje efikasnosti tretmana za definisane dubine može se izraziti na sledeći način:

$$Ef_{0-x\text{ cm}} (\%) = \frac{(\text{sadržaj soli pre tretmana}_{0-x\text{ cm}} - \text{sadržaj soli nakon tretmana}_{0-x\text{ cm}})}{\text{sadržaj soli pre tretmana}_{0-x\text{ cm}}} 100 \quad (\text{J.17})$$

Izražavanje efikasnosti po dubini naročito ima značaja u slučaju zidanih struktura kako bi se potvrdilo da su dobijene realne vrednosti u pogledu izvlačenja soli te da nije došlo do redistribucije soli u dublje (udaljenije) delove zidane strukture. Kao i za osnovne karakteristike pulpi, tako i za praćenje efikasnosti tretmana, ne postoji standardna procedura. To je posledica činjenice da se efikasnost tretmana može izražavati za određenu grupu soli (nitrati, hloridi, sulfati), ali i kao efikasnost u odnosu na ukupan sadržaj svih prisutnih soli. Trenutno u dostupnim publikacijama efikasnost se uglavnom prikazuje za određene grupe soli jer je efekat destrukcije materijala različit za svaku so [25-27].

U okviru evropskog projekta *DESALINATION* [32] izvršena je klasifikacija pulpi u odnosu na njihovu efikasnost, **Tabela 7**. Autori navode da je ona validna i u slučaju kada se efikasnost izražava za određenu grupu soli i kada se efikasnost izražava preko ukupnog sadržaja svih jona.

**Tabela 7.** Klasifikacija desalinacionog tretmana na osnovu postignute efikasnosti [26]

Kvalitet tretmana	Efikasnost, %
<b>Veoma efikasan</b>	<b>90-100</b>
<b>Efikasan</b>	<b>75-90</b>
<b>Srednje efikasan</b>	<b>50-75</b>
<b>Niske efikasnosti</b>	<b>25-50</b>
<b>Veoma niske efikasnosti</b>	<b>0-25</b>
<b>Štetan tretman</b>	<b>&lt;0</b>

Na osnovu iznete analize, vezane za osobine vlažnih i suvih pulpi, može se zaključiti da je uvek poželjnije primeniti advekcioni mehanizam uklanjanja soli. Međutim, projektovane pulpe pored osnovnih eliminacionih karakteristika koje moraju da zadovolje treba da poseduju i odgovarajuću raspodelu veličina pora. Budući da ova raspodela zavisi od raspodele pora supstrata, detaljna karakterizacija supstrata pre tretmana predstavlja obavezan korak za projektovanje efikasnih sistema. Na kraju, pored odgovarajuće efikasnosti, realna procena tretmana zahteva praćenje efektivnosti, odnosno praćenje stanja supstrata i sadržaja soli kontinuirano duži vremenski period.

### **3.2.2. Redukcija rastvorljivih soli bioremedijacijom/biočišćenjem**

*Bioremedijacija* podrazumeva iskorišćavanje prirodnih hemijskih reakcija i metaboličkih procesa mikroorganizama putem kojih oni razlažu određena jedinjenja kako bi obezbedili hranjive materije i energiju. Osnovi bioremedijacijski procesi su oksidacija i redukcija koje se odvijaju u aerobnim ili anaerobnim uslovima. Jedan od segmenata bioremedijacijskih procesa predstavlja *biočišćenje*, koje podrazumeva primenu vijabilnih mikroorganizama i njihovih enzima (lipaza, amilaza, proteaza, itd.) za različite vrste čišćenja materijala, od crnih kora pa sve do uklanjanja rastvorljivih soli. Budući da su objekti kulturnog nasleđa veoma osetljivi u pogledu degradacije, upotreba biočišćenja nastala je iz potrebe da se primeni tehnologija čišćenja koja bi najmanje uticala na stanje degradiranih struktura [29]. Ova tehnologija nije invazivna, niti škodljiva po zdravlje operatera i okolinu i ukoliko se pravilno sprovede, nije štetna ni za sam objekat.

Polazno stanovište za korišćenje vijabilnih ćelija mikroorganizama u konzervaciji materijala kulturne baštine je njihova široka raspostranjenost i sposobnost kolonizacije različitih vrsta materijala u najrazličitijim okruženjima. Poslednjih nekoliko godina sprovedeno je niz istraživanja u kojima se biočišćenje pokazalo kao efikasna metoda za različite vrste supstrata (stenski materijal, fresko i zidno slikarstvo, keramički materijali i papir) [38,40-45]. Iako se vrše opsežna istraživanja u oblasti biočišćenja, za sada na tržištu ne

postoje gotovi proizvodi za biološko uklanjanje organskih i neorganskih jedinjenja sa površina različitih materijala.

### 3.2.2.1. *Principi biočišćenja*

Osnovni mehanizam biočišćenja zasniva se na naizgled vrlo jednostavnim principima, a to su odabir odgovarajuće mikrobne, obično bakterijske kulture i odabir odgovarajućeg nosača koji obezbeđuje većinu neophodnih ekoloških uslova za nesmetanu metaboličku aktivnost odabrane kulture. Imajući u vidu da su za uspešno biočišćenje potrebni samo ovi uslovi, onda se može postaviti pitanje zašto ovaj postupak čišćenja nije rasprostranjeniji.

Velika raznovrsnost i brojnost mikroorganizama u najrazličitijim sredinama, posledica je njihovih malih dimenzija, što uslovljava da im je potrebno malo stanište sa određenim mikroekološkim uslovima. Mikroorganizmi se međusobno veoma razlikuju u pogledu neophodnih nutrijenata za rast i razvoj, što znači da rast mikroorganizama direktno zavisi od raspoloživih nutrijenata u okruženju. Ipak, svakom mikroorganizmu su neophodni: energija (iz svetlosti, organskih ili neorganskih jedinjenja), makronutrijenti (ugljenik, vodonik, kiseonik, azot, fosfor, sumpor), mikronutrijenti (bakar, cink, kobalt, mangan, itd.) i voda [30].

Prvi korak u postavljanju tehnologije biočišćenja je selekcija nepatogenih mikroorganizama koji imaju sposobnost da svojim metaboličkim aktivnostima uklone neželjene naslage sa površine materijala. Mikroorganizmi se mogu nabaviti iz internacionalnih kolekcija mikroorganizama (ATCC, CBS, DSMZ, itd.) ili mogu biti izolovani iz okruženja. Najčešće se mikroorganizmi za ove potrebe izoluju iz zemljišta zbog velike brojnosti i raznolikosti. Naime, procenjuje se da se u jednoj toni zemljišta nalazi preko  $4 \times 10^6$  različitih taksonomskih vrsta mikroorganizama. Glavna karakteristika zemljišnjih mikroorganizama je izuzetno razvijena enzimaska aktivnost. Za uspešno korišćenje mikroorganizama u svrhu čišćenja objekata kulturnog nasleđa vijabilnost ćelija mora biti garantovana uz dodatnu potvrdu da primena mikroorganizama ne dovodi dalje do degradacije materijala [37].

Drugi korak u postavljanju tehnologije biočišćenja je izbor odgovarajućeg nosača koji obezbeđuje mikroekološke uslove za optimalnu mikrobiološku aktivnost. Idealan nosač, koji obezbeđuje optimalne uslove za ispoljavanje fiziološke aktivnosti, bi trebalo da poseduje sledeće karakteristike:

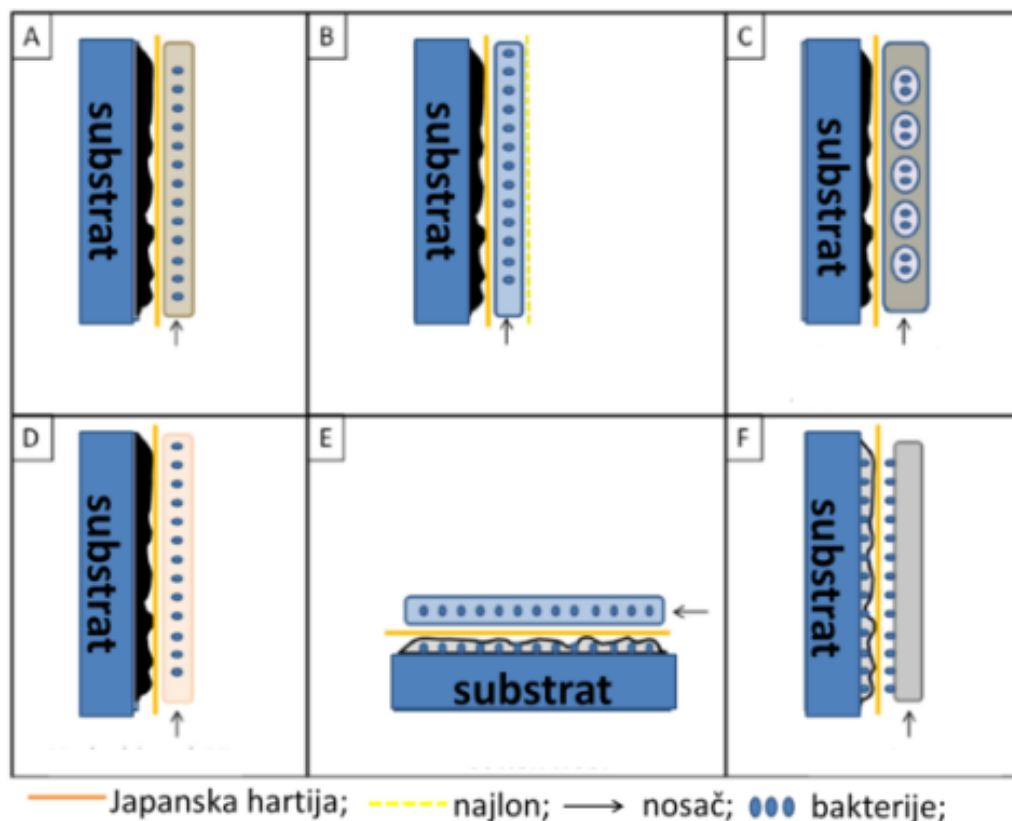
- mora da zadržava ćelije mikroorganizama što duže u svom matriksu i da obezbeđuje aerobnu ili anaerobnu sredinu u zavisnosti od potreba mikroorganizama, kao i dovoljnu količinu vode;
- mora da poseduje takvu strukturu da je moguća njegova primena na svim vrstama površine (horizontalnim, vertikalnim, glatkim, oblim, hrapavim, itd.);
- mora se brzo i jednostavno pripremati, nanositi i uklanjati sa površina po završetku tretmana.

Pregledom postojeće literature moguće je konstatovati da se u istraživanjima baziranim na biočišćenju nosači isključivo posmatraju kao podrška mikroorganizmima i da se njihova

samostalna efikasnost ne analizira. U do sada objavljenim istraživanjima kao jedina uloga nosača ističe se samo njihova funkcija podrške nesmetanoj metaboličkoj aktivnosti mikroorganizmima [29-30]. Pored toga, u postojećoj literaturi teško se može naći kombinacija biočišćenja i drugih tehnika čišćenja i to u smislu da se, na primer, glinena pulpa određene efikasnosti koristi kao nosač mikroorganizama. Jedina kombinacija različitih tehnika čišćenja koja se može naći u dostupnim publikacijama, je kombinacija celokupnih postupaka koji se individualno sprovode. Kada se sprovede jedan postupak čišćenja i kompletno završi, onda se tek sprovede postupak biočišćenja (ili obrnutim redom). *Troiano* i saradnici prikazali su uspešnu kombinaciju hemijskog i biološkog tretmana u čišćenju crnih kora [39]. U postojećoj literaturi prikazana je i kombinacija dva izolata (za desulfataciju i denitrifikaciju) za čišćenje crnih kora, uz upotrebu konvencionalnih mikrobioloških nosača [40]. Zbog svega navedenog, ideja da se kao nosači bakterioloških kultura upotrebe glinene pulpe koje već poseduju srednju efikasnost desalinacije predstavlja novinu u odnosu na dostupna istraživanja.

### 3.2.2.2. *Tipovi nosača u procesu biočišćenja*

U dostupnoj literaturi moguće je naći različite vrste nosača u zavisnosti od postupka čišćenja koji se sprovodi i od upotrebene kulture mikroorganizama. U pitanju su: imerzioni sistem, sepiolit, Hydrobiogel-97, vata, Carbogel, malter sa alginatnim perlama, agar i Arbocel, **Slika 18** [29].



**Slika 18.** Odabrani tipovi nosača u procesu biočišćenja:

- A) Sepiolit; B) Carbogel/Arbocel; C) Malter sa alginatnim perlama; D) Hydrobiogel-97; E) Vata i F) Agar [29]

### ***Imerzioni sistem (sistem uranjanja)***

Imerzioni sistem podrazumeva uranjanje objekta koji je potrebno očistiti u bazen sa odabranim mikroorganizmom tokom određenog vremenskog perioda. U istraživanju Gauri i sar. (1989) korišćeni mikroorganizam je bio *Desulfovibrio desulfuricans*, dok je postupak čišćenja trajao 60 časova [29].

Korišćenje imerzionog sistema ima nekoliko mana:

- ovakav vid tretmana ne može biti upotrebljen na velikim objektima, poput zgrada, jer je neophodno uroniti kompletan objekat u bazen sa odabranim mikroorganizmom;
- pre tretmana potrebno je konsolidovati materijal kako bi se izbegla dalja oštećenja objekta;
- tokom i nakon imerzionog tretmana usled zasićenosti materijala vodom, može doći do pojave eflorescencije usled migracije soli kroz materijal;
- ukoliko je tretirani objekat sačinjen od više različitih materijala (metal, kamen, staklo, itd.) dolazi do neuniformnog širenja, kao posledica nejednakog upijanja vode od strane različitih materijala što može izazvati eksfolijaciju.

### ***Sepiolit***

Sepiolit je vlaknasti glineni mineral, koji je po hemijskom sastavu hidratirani magnezijum-silikat,  $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \times nH_2O$ , gde je  $n=6-8$ . [29].

Ranalli i sar. su 1996. godine prvi put upotrebili sepiolit u svrhu biočišćenja [31]. Dobri rezultati biočišćenja uz upotrebu sepiolita kao nosača, zapaženi su u slučaju uklanjanja nitrata korišćenjem *Pseudomonas stutzeri* u laboratorijskim uslovima.

Priprema nosača na bazi sepiolita je vrlo jednostavna. Potrebno je pomešati prah sepiolita (50-70 %) sa suspenzijom mikroorganizama i vodom pri anaerobnim uslovima, kako bi se omogućili optimalni uslovi da bakterije kolonizuju sepiolit. Vreme potrebno za kolonizaciju sepiolita od strane bakterija je od 10 do 14 dana, nakon čega je sistem spreman za upotrebu. Na objekat se najpre nanese Japanska hartija, a potom se špatulom nanese pripremljeni sistem. Japanska hartija se koristi kako bi se olakšalo uklanjanje sistema nakon završenog tretmana biočišćenja i kako bi se usporila penetracija sistema unutar pora tretiranog objekta. Potrebno je naglasiti da pored odličnih rezultata u biočišćenju i izuzetno velike specifične površine, sepiolit takođe omogućava rast i razvoj anaerobnih mikroorganizama. Pored brojnih prednosti, primena sepiolita u biočišćenju ima i nekoliko mana:

- priprema sistema za aplikaciju je dugotrajna, jer je potrebno obezbediti oko dve nedelje za uspešnu kolonizaciju sepiolita;
- nakon primene sistema vrlo brzo dolazi do gubitka vode, što najverovatnije prouzrokuje inaktivaciju ćelija mikroorganizama.

### ***Hydrobiogel-97***

Nosač Hydrobiogel-97 je polimerni materijal koji pruža stalnu hidrataciju sistema tokom devetodnevog tretmana biočišćenja. Nakon završetka tretmana na tretiranim stenskim

materijalima nisu uočene promene boje niti fizičko-hemijske modifikacije [29]. Priprema ovog nosača se sastoji od umešavanja dve komponente Hydrobiogel-a-97 i katalizatora koji omogućava formiranje gela. Tačan sastav nosača Hydrobiogel-97 je tajna italijanske kompanije *EniTecnologie*. Pre same primene na supstrat, u umešane komponente nosača potrebno je dodati suspenziju mikroorganizama, te preko Japanske hartije pristupiti nanošenju sistema.

Kao i prethodni nosači i upotreba Hydrobiogel-97 ima nekoliko mana:

- Veoma teško se uklanja sa površine materijala nakon završenog tretmana zbog izrazite adhezivnosti;
- Nanošenje je otežano, pa čak i nemoguće na površinama koje su vertikalne ili zakrivljene zbog povećane tečljivosti sistema.

### ***Vata***

Vata je prirodni polimer dobijen od biljke *Gossypium* sp., karakteristične strukture koja ga čini mekanim, postojanim i efikasnim absorberom. Za korišćenje u svrhu biočišćenja vata mora biti sterilna. Suspenzija odabranog mikroorganizma, gustine preko  $5 \times 10^8$  CFU/ml se prvo nanese na površinu koja se tretira, a potom se prekrije tankim slojem hidrofilne, sterilne vate impregnirane takođe suspenzijom mikroorganizama. Iako je ovakav vid nanošenja biočišćenja dao dobre rezultate, upotreba vate kao nosača ima nekoliko mana:

- ne preporučuje se upotreba vate na vertikalnim površinama, jer usled gravitacije voda se sliva niz površinu, što pre svega dovodi do ispiranja ćelija i uzrokuje gubitak vijabilnosti ćelija mikroorganizama i neuniformnost biočišćenja;
- tretmani traju od 15 do 17 h. U tom vremenskom periodu materijal koji se tretira može lako da se zasiti vodom, te može doći do odvajanja površinskog sloja materijala koji se tretira.

### ***Carbogel***

Carbogel se sastoji od neutralisane poliakrilne kiseline koja omogućava formiranje gela pri dodatku vode. Priprema ovog nosača se sastoji od mehaničkog umešavanja praha Carbogel-a (0,5-4 %) i suspenzije mikroorganizama na sobnoj temperaturi.

Kompletan aktivan biosistem na bazi Carbogela se sastoji od nanosa Japanske hartije (debljine 0,8-1,9 cm) preko površine koju treba tretirati, potom se nanosi smesa Carbogel-a i suspenzije mikroorganizama, a kao gornji sloj postavlja se plastični film. Plastični film se koristi u cilju smanjenja isparavanja vode iz sistema.

Prednosti korišćenja Carbogel-a kao nosača su dugotrajno zadržavanje i smanjeno isparavanje dostupne vode. Takođe, nakon završenog tretmana ne dolazi do promene boje niti je zapaženo zaostajanje rezidua na materijalu. Priprema carbogela ne traje dugo i za želiranje je potrebno oko 15 minuta. Sa druge strane, korišćenje Carbogel-a kao nosača može imati i nekoliko mana [29]:

- pojava otečnjavanja nosača u prisustvu velike koncentracije soli;
- otežano nanošenje na vertikalne i hidrofobne površine zbog nedovoljne kompatibilnosti sistema (carbogel i suspenzija mikroorganizama) sa površinom na koju se aplicira.

### ***Malter sa alginatnim perlama***

Bazu ovog tipa nosača čini malter u koji su uronjene alginatne perle [42] na kojima se nalaze ćelije odabranog mikroorganizma. Postupak pripreme nosača podrazumeva umešavanje 100 ml gela (90 ml hranljivog bujona i 10 ml bakterijske suspenzije sa dodatkom Tween-a koja sadrži  $10^6$  CFU/ml i 3% alginatnih perli) sa 700 g maltera. Ovaj tip nosača je prvi put primenjen u svrhu biočišćenja katedrale u Italiji, što je podržano od strane evropskog projekta *BIOBRUSH* [43].

Pripremljeni nosač se može direktno nanositi na željenu površinu ili preko prethodno postavljene Japanske hartije. Ipak, kroz istraživanja se pokazalo da ovaj tip nosača nije pogodan u oblasti biočišćenja. Naime, malter koji je sastavni deo nosača, vezuje se čvrstim adhezivnim silama za tretiranu površinu što za posledicu ima vrlo otežano uklanjanje nosača nakon završenog tretmana. Zapravo, uklanjanje nosača sa površine se mora obaviti mehaničkim putem čime se može prouzrokovati oštećenja originalnog materijala.

### ***Agar***

Agar je polisaharid koji se obično izoluje iz ćelijskog zida crvenih algi, posebno iz roda *Gelidium* i *Gracilaria*. Agar se sastoji od dva polisaharida, agaroze i agaropektina. Rastvoran je u vodi, neutralan, netoksičan i ima sposobnost da na temperaturama ispod 40 °C formira gel. Agar se koristi kao dodatak hranljivim podlogama koje se koriste u mikrobiologiji. Poslednjih godina, agar se koristi i u cilju biočišćenja različitih materijala (drveta, plastike, kamena, papira, tekstila) zbog kontrolisanog otpuštanja vode na tretirani supstrat [36]. Agarozni gel ima sposobnost upijanja rastvorenih supstanci poput suđera, što značajno olakšava uklanjanje nosača nakon tretmana.

Procedura pripremanja nosača na bazi agara je jednostavna. Potrebno je suspendovati agarozni prah u destilovanoj vodi do koncentracije 1-2 %, otopiti da se potpuno rastvori, a potom autoklavirati na 121 °C tokom 15 min. Nakon sterilizacije u autoklavu, agar je potrebno razliti u plastične ploče željenih veličina. Na sobnoj temperaturi stvara se termoreverzibilni agarozni gel koji je spreman za korišćenje. Na materijal koji je potrebno očistiti najpre se nanese Japanska hartija na koju je naneta suspenzija odabrane kulture. Nakon toga na hartiju se postavlja agarozni gel na koji je takođe prethodno naneta odabrana kultura bakterija. Nakon završenog tretmana potrebno je ukloniti Japansku hartiju, a potom sterilnim suđerom i sterilnom vodom očistiti tretiranu površinu kako bi se izbeglo dalje odvijanje metaboličkih procesa na originalnom materijalu. Upotreba agaroznog nosača ima nekoliko mana:

- često nije moguće ostvariti adekvatnu adheziju za hrapavu površinu;
- nepostojanje adekvatnih plastičnih ploča, odnosno kalupa, kako bi se pripremio sloj agara za kompleksije oblike materijala.

## *Arbocel*

Arbocel je proizvod od prirodnih hidrofobnih celuloznih vlakana. Priprema Arbocela za proces biočišćenja sastoji se od umešavanja Arbocel praha sa suspenzijom odabranog mikroorganizma sve dok smeša željene koncentracije ne postane homogena. Pripremljena smeša se nanosi preko Japanske hartije natopljene fosfatnim puferom koja prekriva tretirani objekat. Nakon nanošenja smeše, objekat se prekriva plastičnim adhezivnim filmom kako bi se smanjilo neželjeno isparavanje vode. S obzirom na to da je sastav Arbocel-a veoma sličan nosačima na bazi vate, sve prednosti i mane su, takođe, slične.

Na osnovu svih iznetih kriterijuma, prednosti i mana, *Bosch-Roig i sar.* su 2014 godine napravili odabir nosača i bakterijskih kultura koji bi se primenili u zavisnosti od vrste čišćenja koju bi trebalo sprovesti [29]:

- ukoliko je potrebno očistiti crne gore najpogodnije bi bilo koristiti bakterijsku kulturu *D. vulgaris* uz upotrebu arbocela i karbogela kao nosača;
- ukoliko je potrebno očistiti eflorescenciju soli (nitrata) kao najpogodnija pokazala se bakterijska kultura *P. stutzeri* sa agarom i vatom kao nosačima.

Autori *Bosh-Roig i sar.* [29] navode da je potrebno vršiti dugogodišnji monitoring eventualne interekcije mikroorganizama i objekata očišćenih primenom biočišćenja uz upotrebu nedestruktivnih metoda ispitivanja. Sa druge strane, treba imati u vidu da troškovi čišćenja upotrebom biotehnologije nisu veliki, a njihova cena koštanja određena je u najvećoj meri cenom koštanja nosača, **Tabela 8**. Uzimajući u obzir sve iznete karakteristike tehnologije biočišćenja, može se zaključiti da nerasportranjenost njene primene leži pre svega u nedovoljno obučenom kadru konzervatorske prakse koji bi trebalo da je njen glavni korisnik.



**Tabela 8.** Prednosti, nedostaci i cena koštanja sistema za biočišćenje [29]

Posledica degradacije/bakterijska kultura	Nosač	Zadržavanje vode	Kompatibilnost sa bakt. kulturom	Karakteristike sistema bakterijska kultura/nosač	Troškovi nosača €/kg	Ukupni troškovi €/m <sup>2</sup>
<b>Crne kore, nitrati i sulfati/ <i>D. vulgaris</i>, <i>D. desulfuricans</i> i <i>P. pseudoalcaligenes</i></b>	Imerzioni metod	Veoma veliko	Veoma veliko	Veoma visoki rizici i teška manipulacija	100-300	300-800
	Sepiolit	Nisko	Veliko	Dobra adhezija, visoki rizici i teška manipulacija	30-100	70-80
	Hidrobiogel	Veliko	Veliko	Dobra adhezija, nema rizika i teška manipulacija	200-250	80-90
	Arbocel	Nisko	Veliko	Dobra adhezija, nema rizika i teška manipulacija	10-50	70-80
	Karbogel	Veliko	Veliko	Dobra adhezija, nema arizika i laka manipulacija	30-50	70-80
	Malter sa alginatnim perlama	Nisko	Veliko	Slaba adhezija, nema rizika i teška manipulacija	400-500	90-100
<b>Eflorescencija soli i organske materije/ <i>P. stutzeri</i></b>	Agar	Veoma veliko	Veliko	Dobra adhezija, nema rizika i teška manipulacija	30-50	10-40
	Vata	Nisko	Veliko	Slaba adhezija, nema rizika i laka manipulacija	10-20	40-50

### 3.1.1.1. Mogućnost uklanjanja nitratnih soli tehnologijom biočišćenja

Budući da bakterije značajno doprinose prirodnom ciklusu kruženja azota (N<sub>2</sub>), mogućnost uklanjanja nitrata bazirana je na ovom prirodnom fenomenu, denitrifikacije, prikazanom u prethodnom poglavlju, **Slika 8**. U osnovi procesa uklanjanja nitrata nalazi se proces suprotan od njihovog nastajanja u prirodi:



Uzimajući u obzir prikazani mehanizam denitrifikacije, u slučaju biočišćenja ne može se govoriti o uklanjanju soli (nitrata) već o *njihovoj redukciji prevođenjem štetnih jona u jedinjenja koja nemaju degradativni efekat*.

U prirodi postoji veliki broj heterotrofnih bakterija koje su sposobne da vrše denitrifikaciju. U postojećim publikacijama [30] dokazano je efikasna bakterija za proces denitrifikacije objekata kulturnog nasleđa bakterija *Pseudomonas stutzeri* (*P. stutzeri*). Ova bakterija je prvi put izolovana i opisana 1895 godine. Njena taksonomija prikazana je u **Tabeli 9**, a mikroskopski snimak na slici 19.

**Tabela 9.** Taksonomija *Pseudomonas stutzeri*

Carstvo	<i>Bacteria</i>
Razdeo	<i>Proteobacteria</i>
Klasa	<i>Gamma Proteobacteria</i>
Red	<i>Pseudomonadales</i>
Familija	<i>Pseudomonadaceae</i>
Rod	<i>Pseudomonas</i>
	<i>P. stutzeri</i>
	<i>P. aeruginosa</i>
	<i>P. chlororaphis</i>
	<i>P. fluorescens</i>
Vrsta	<i>P. pertucinogena</i>
	<i>P. putida</i>
	<i>P. syringae</i> itd



**Slika 19.** SEM snimak *Pseudomonas stutzeri* [41]

*P. stutzeri* se najčešće izoluje iz zemljišta, podzemnih voda i mora, gde ima jednu od najvažnijih uloga u kruženju azota. Takođe, *P. stutzeri* je moguće izolovati iz otpadnih voda, gde vrši degradaciju pojedinih jedinjenja antropogenog porekla.

*P. stutzeri* je Gram-negativna bakterija, štapićastog oblika, 1-3 μm dužine i 0,5 μm širine, **Slika 19**. Čelije su aktivno pokretne zahvaljujući polarnoj flageli, dok se prilikom gajenja na kompleksnim podlogama mogu javiti dodatne dve kratke, lateralne flagele. Sa stanovišta biočišćenja veoma je važno naglasiti da sojevi *P. stutzeri*, kao i većina vrsta roda *Pseudomonas*, imaju minimalne nutritivne zahteve za rast. Uglavnom rastu na (polu)sintetičkim podlogama sa nitratima ili amonijumovim jonima (izvor N atoma) i jednim

organskim molekulom (glikol, skrob, maltoza, itd.) koji donira C atome neophodne za rast, razvoj i energiju. U podlogu nije potrebno dodavati prekursore rasta, ni vitamine.

*P. stutzeri* odlikuje striktno respiratorni metabolizam, a svi sojevi *P. stutzeri* mogu koristiti nitrata kao alternativni akceptor elektrona i na taj način obavljati denitrifikaciju. Do danas je sekvencioniran kompletan genom 5 sojeva *P. stutzeri*, i to A1501, ATCC 17588, CCUG 29243, DSM 10701 i DSM 4166 (*Pseudomonas Genome Database* <http://www.pseudomonas.com/>).

Optimalna temperatura za rast većine sojeva je 30 °C. Već na temperaturama ispod 20°C rast i razvoj *P. stutzeri* znatno se usporava, dok su temperature iznad 40°C letalne. Optimalna pH vrednost za rast *P. stutzeri* je 8,0. Sa povećanjem pH vrednosti metaboličke aktivnosti linearno opadaju. S druge strane, pri pH vrednosti 5,5 većina ćelija odumire usled inhibicije enzimskih aktivnosti i pucanja plazmatične membrane. Takođe, brzina rasta povećava se sa povećanjem koncentracije NaCl u medijumu i dostiže maksimum pri koncentraciji 3,0 % NaCl [41].

Imajući u vidu optimalne temperature rasta većine sojeva *Pseudomonas* moguće je zaključiti da su oni pogodni za primenu biočišćenja u realnim uslovima. Pored temperature i optimalne vrednosti pH, prilikom izvođenja biočišćenja potrebno je zadovoljiti i odgovarajuću aktivnost vode ( $a_w$  vrednost) koja kao i u slučaju ostalih gram negativnih bakterijala ne bi trebalo da bude manja od 0,9.

Prilikom izvođenja postupka biočišćenja prvi korak je priprema suspenzije bakterijske kulture. Uvidom u postojeće publikacije [29] moguće je konstatovati da se bakterijska suspenzija priprema na bazi fiziološkog rastvora. Uzimajući u obzir da je u pitanju rastvor natrijum-hlorida, ovakvu vrstu pripreme bi trebalo izbeći jer bi tada suspenzija predstavljala izvor soli. Sa druge strane, prisustvo hlorida moglo bi da pokrene kristalizaciju nekih drugih soli prisustvni u materijalu usled promene uslova kristalizacije uz prisustvo novih jona (hlorida).

Nakon odabira (ili razvoja) nosača, bakterijska suspenzija se primenjuje direktno ili se nosač prethodno kolonizuje pa se zatim vrši primena celokupnog sistema. Pre same primene za čišćenje supstrata/objekata neophodno je proveriti karakteristike pripremljenog sistema i to pre svega sa stanovišta vijabilnosti ćelija. Ukoliko se dobiju zadovoljavajuće vrednosti vijabilnosti proveravaju se i ostali parametri neophodni za normalnu metaboličku aktivnost odabrane kulture.

*U dostupnoj literaturi ne postoji veliki broj istraživanja vezanih za čišćenje materijala postupkom biočišćenja koja svoju primenu nalaze u oblasti kulturnog nasleđa. U pitanju je desetak publikacija istraživačkih timova [29-31, 37-45]. Ova činjenica otvara dosta prostora na polju razvoja materijala za redukciju nitrata soli na objektima kulturnog nasleđa, naročito u pogledu izbora nosača, kombinovanju tradicionalnih tehnika čišćenja i biočišćenja i primenu u realnim uslovima.*

### 3.3. UPOTREBA VEŠTAČKIH NEURONSKIH MREŽA U ANALIZI EKSPERIMENTALNIH PODATAKA

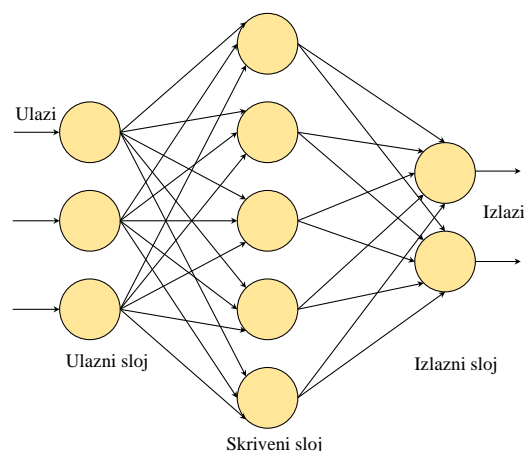
#### 3.3.1. Osnovi veštačkih neuronskih mreža

Upotreba veštačkih neuronskih mreža (VNM) predstavlja relativno nov pristup analizi podataka koji je veoma rasprostranjen u svim sferama nauke od društvenih, preko tehničkih pa sve do ekonomskih nauka. Iako razvoj neuronskih mreža ne seže daleko u prošlost, njihova potvrđena uspešnost za rezultat ima sve učestaliju upotrebu u predviđanju i klasifikaciji eksperimentalnih podataka. Međutim, pregledom postojeće literature, moguće je konstatovati da njihova primena nije zastupljena u oblasti kulturnog nasleđa. Međutim, nepredvidljivost parametara koji utiču na degradaciju materijala i postupke njihove sanacije nameću upotrebu VNM u oblasti kulturnog nasleđa.

U malobrojnoj dostupnoj literaturi, primena veštačkih neuronskih mreža u oblasti materijala kao konstitutivnih elemenata objekata uglavnom je bazirana na njihovoj upotrebi za:

- predviđanje mehaničkih karakteristika betona [46];
- predviđanje pojave i oblika pukotina u betonu [47];
- modelovanje površinskih karakteristika [48].

Neuronska mreža je sistem koji se sastoji od velikog broja međusobno povezanih, jednostavnih elemenata procesiranja koji rade paralelno. Funkcija neuronske mreže je određena strukturom mreže, težinom veza, i obradom informacija. *Veštačka neuronska mreža* je model koji imitira biološke neuronske veze (BNM) [49]. *Neuron* prima ulaze, procesira ih i proizvodi jedan izlaz. Ulaz može biti podatak ili izlaz iz nekog drugog neurona. VNM se sastoji od neurona koji su organizovani u dva ili više slojeva. Prvi sloj je uvek ulazni, a poslednji izlazni. Ako ih ima više, onda se unutrašnji slojevi zovu skriveni slojevi, **Slika 20**. Način organizacije ovih slojeva i njihovog povezivanja čini arhitekturu ili topologiju neuronske mreže.



**Slika 20.** Šematski prikaz neuronske mreže

Jedna od najčešćih arhitektura neuronskih mreža je mreža sa tri sloja. Prvi sloj (ulazni) je jedini sloj koji prima signale iz okruženja. Prvi sloj prenosi signale sledećem sloju (skriveni sloj) koji obrađuje ove podatke i izdvaja osobine i šeme iz primljenih signala. Podaci koji se smatraju važnim se upućuju izlaznom sloju, poslednjem sloju mreže. Na izlazima neurona trećeg sloja se dobijaju konačni rezultati obrade. Složenije neuronske mreže mogu imati više skrivenih slojeva, povratne petlje i elemente za odlaganje vremena, koji su dizajnirani da omoguće što efikasnije odvajanje važnih osobina ili šema sa ulaznog nivoa. Danas se uglavnom izučavaju i primenjuju višeslojne neuronske mreže koje pored ulaznih i izlaznih slojeva sadrže neurone na srednjim (skrivenim) slojevima [50].

Osnovni koncepti koji se odnose na procesiranje informacija u mreži su:

- Ulazi moraju biti u numeričkom obliku. Ako to nije slučaj, moraju se prevesti u numeričke ekvivalencije.
- Izlazi predstavljaju rešenje problema. Mreža može imati jedan ili više izlaza, zavisno od konkretnog problema. Izlaz može biti kontinualna vrednost ili kvazi-logička vrednost, npr. +1 za "da" a 0 za "ne".
- Težine su ključni elementi neuronske mreže. Mreža radi podešavajući težine prema istorijskim podacima koji se kroz nju propuštaju. Težina izražava relativni uticaj svakog ulaza u neuron. Proces učenja mreže sastoji se iz tri zadatka: računanje izlaza, upoređivanje dobijene vrednosti sa željenom i podešavanje težina i vraćanje na prvi korak [49].

Dve najvažnije faze rada veštačkih neuronskih mreža su:

- faza učenja (treniranja) - proces podešavanja težina u mreži koja se odvija u više ponavljanja (nekoliko hiljada ponavljanja kako bi greška bila što manja).
- faza testiranja - mreža više ne uči, tj. vrednosti težina su fiksirane na vrednostima dobijenim u fazi učenja. Takvoj se mreži predstavljaju nove ulazne vrednosti (koje nisu učestvovala u procesu učenja, čime se proverava ispravnost ili kvalitet VNM).

Proces dizajniranja mreža se uglavnom sastoji od sledećih faza:

- definisanje modela (određivanje ulaznih i izlaznih promenljivih),
- izbor odgovarajućeg algoritma
- raspoređivanje neurona u slojeve
- određivanje tipa veze među neuronima;
- određivanje funkcija među slojevima;
- izbor pravila učenja
- izbor tolerancije (kriterijuma)
- učenje.

Osnovni nedostatak neuronskih mreža leži u činjenicama da je za njihovo uspešno učenje neophodan veliki broj podataka. Prednost upotreba veštačkih neuronskih mreža može se sagledati kroz razlike u odnosu na tradicionalne računске tehnike:

- kod tradicionalnog načina, obrada je uzastopna, dok je kod neuronskog obrada paralelna;
- VNM imaju asocijativnu memoriju (memorija je predstavljena težinama),
- VNM karakteriše visok nivo tolerancije grešaka te se do zadovoljavajućeg rešenja može doći čak i u slučaju kada deo neurona ne učestvuje u analizi;
- VNM stvaraju odnose među podacima i oblikuju znanje učeći na primerima (iskustveno učenje).
- VNM su dobre u obavljanju zadataka kada su podaci heterogeni i nesređeni

### ***3.3.2. Upotreba programskog paketa Matlab u dizajniranju neuronskih mreža***

Danas na tržištu postoje različita softverska rešenja vezana za analitiku podataka i dizajniranje i implementacije neuronskih mreža: *Matlab, Weka, RapidMiner, IBM Intelligent* i još mnoštvo drugih.

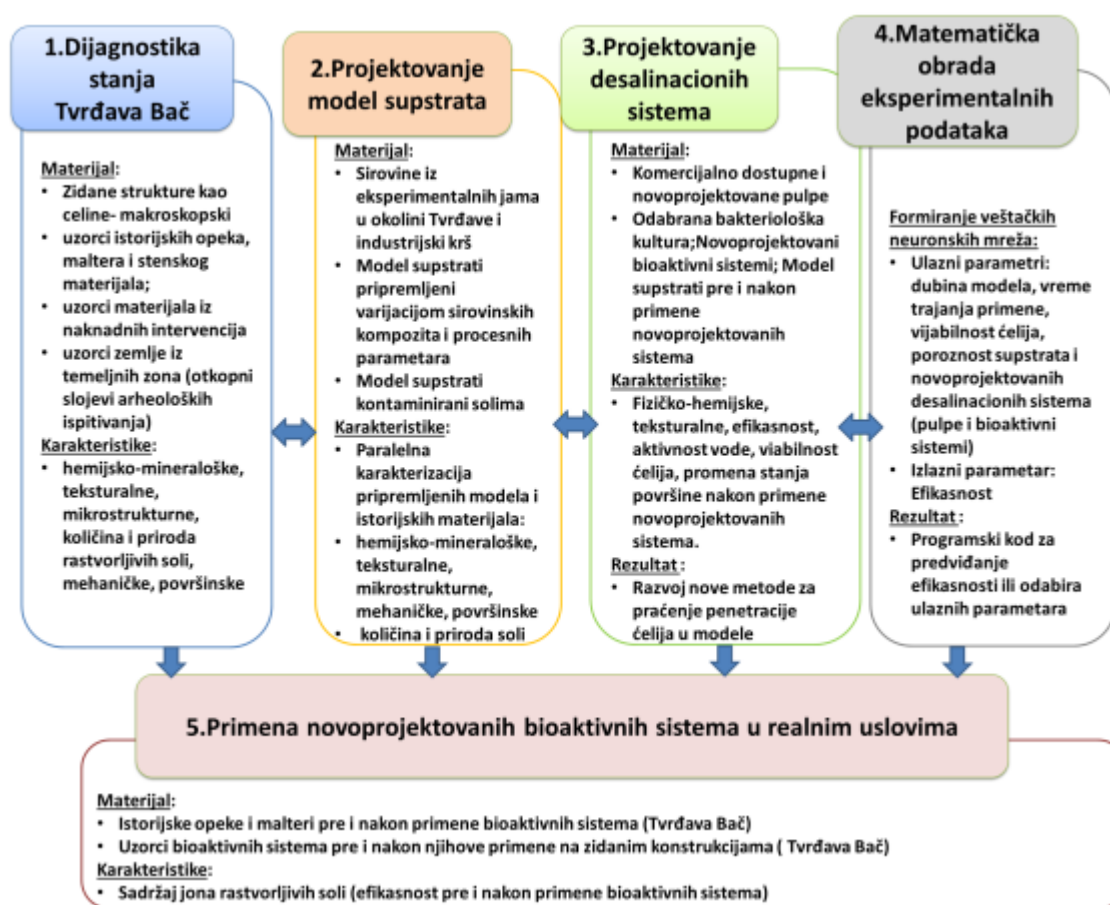
Od svih nabrojanih softverskih paketa najveću primenu ima paket *MATLAB* koji predstavlja okruženje za numeričke proračune i programski jezik koji proizvodi firma *MathWorks*. *MATLAB* omogućava lako manipulisanje matricama, prikazivanje funkcija i fitovanje, implementaciju algoritama, stvaranje grafičkog korisničkog interfejsa kao i povezivanje sa programima pisanim u drugim jezicima. Prednost *MATLAB*-a je mogućnost jednostavne upotrebe mnogobrojnih dodataka i alata (toolbox). Jedan od njih je Neural Network Toolbox (NNT). *NNT* nudi funkcije i aplikacije za modelovanje složenih nelinearnih sistema koji se ne mogu jednostavno prikazati u formi jednačine. Uz pomoć ovog alata mogu se dizajnirati, trenirati/učiti, predstaviti i simulirati neuronske mreže. *NNT* se može koristiti za fitovanje podataka, prepoznavanje šablona, grupisanje, predviđanje i dinamičko modelovanje i kontrolu sistema. Postupak dizajniranja neuronske mreže sastoji se u pripremi što većeg broja podataka, nakon čega se pristupa pisanju algoritma. Evidentno je da se upotrebom VNM, s obzirom na mogućnosti njihove primene, vreme izvođenja eksperimenata i njihova cena koštanja mogu značajno smanjiti.

*U oblasti dijagnostike stanja i degradacije materijala kulturnog nasleđa, VNM* moglo bi zauzeti značajno mesto kao alatka za predviđanje ponašanja materijala u realnim uslovima. Njihov doprinos bi sigurno bio velik u određivanju relativne značajnosti određenih parametara koji utiču na degradaciju materijala. U oblasti sanacije štetnog dejstva rastvorljivih soli, takođe postoji mogućnost za veoma rasprostranjenu primenu veštačkih neuronskih mreža i to kroz optimizaciju sastava sanacionih sistema i uslova njihove primene (vreme i način aplikacije sanacionih sistema), kao i u predviđanju njihove efikasnosti (celokupne i na različitim dubinama modela ili zidanih struktura).

## 4. EKSPERIMENTALNI DEO

Ekperimentalni deo ovog rada sastajao se od 5 faza koje su prikazane **Slikom 21**, dok su detaljni opisi svake faze, materijal i upotrebljene metode dati u poglavljima od 4.1 do 4.5:

- 4.1. Dijagnostika stanja Tvrđave Bač;
- 4.2. Projektovanje model supstrata;
- 4.3. Projektovanje desalinacionih sistema;
- 4.4. Matematička obrada eksperimentalnih podataka;
- 4.5. Primena novoprojektovanih desalinacionih sistema u realnim uslovima.



**Slika 21.** Opšti prikaz pet faza eksperimentalnog postupka

Faze eksperimentalnog postupka prikazane na **Slici 21** su međusobno povezane i predhode jedna drugoj. S obzirom na to da su u radu projektovani desalinacioni sistemi koji bi imali svoju primenu na srednjevekovnoj Tvrđavi Bač, bilo je neophodno napraviti laboratorijske modele čije bi karakteristike odgovarale originalnim materijalima. Ovo je urađeno sa ciljem da se ispita uticaj i efikasnost razvijenih materijala u laboratorijskim uslovima, pre same primene u realnim uslovima na osetljivim strukturama odabranog objekta.

Kao ulazni podaci za **fazu 2.** - projektovanje laboratorijskih modela, upotrebljeni su izlazni podaci **faze 1** kao rezultat detaljne karakterizacije originalnih istorijskih-materijala Tvrđave Bač. Rezultat **faze 2** – laboratorijski proizvedeni i ostareni modeli, bili su osnov za razvoj i ispitivanje efikasnosti novoprojektovanih desalinacionih sistema – **faza 3.** Dobijeni ekperimentalni podaci poslužili su za programiranje matematičkog algoritma – **faza 4,** ali su istovremeno predstavljali dokaz o neškodljivosti i efikasnosti razvijenih desalinacionih sistema što je omogućilo i opravdalo njihovu primenu u realnim uslovima na zidine srednjeevokovne Tvrđave Bač – **faza 5.**

#### **4.1. DIJAGNOSTIKA STANJA SREDNJEVEKOVNE TVRĐAVE BAČ**

U cilju realizacije faze 1, date na **Slici 21,** istraživački radovi sprovedeni na Tvrđavi Bač obuhvatili su kontinuirano ponavljanje dijagnostičkih koraka (anamneza, dijagnoza, predlog sanacije) u vremenskom periodu od 2009. do 2017. godine. U okviru ove disertacije prikazani su rezultati ispitivanja sprovedeni 2013. i 2014. godine. U pitanju su istraživanja na severoistočnom bedemu, **Slika 22,** delu Tvrđave koji je u masivu najbolje očuvan, ali kod koga je konstatovano veoma loše stanje u pogledu prisutnih oštećenja zidanih struktura, **Slika 23.** Rezultati ispitivanja koji nisu prikazani u ovoj disertaciji, a koji se odnose na ostale delove Tvrđave, imali su značajnu ulogu u objašnjenju fenomena prisutnih na severoistočnom bedemu i mogu se naći u dostupnim publikacijama [51 - 54], u okviru doktorske disertacije [53] ili su objavljeni kao deo istraživanja sprovedenih u okviru FP 7 HEROMAT projekta [55].



**Slika 22.** Severoistočni bedem Tvrđave Bač - Izgled





**Slika 23.** Severoistočni bedem Tvrđave Bač - pozicija



**Slika 24.** Zone uzorkovanja originalnih istorijskih materijala (2013. i 2014. godine) - Severoistočni bedem Tvrđave Bač

Dijagnostika stanja severoistočnog bedema Tvrđave podrazumevala je sledeće korake:

- *Anamneza*: prikupljanje podataka i dokumenata u vezi sa Tvrđavom Bač, istorijske podatke i elaborate o prethodnim istraživačkim radovima i podacima o tehnici građenja, **Prilog 1**. Kao ulazni podaci sagledavani su i rezultati arheoloških iskopavanja koji su dali odgovor na hronologiju gradnje i arhitekturu Tvrđave Bač. Za ispitivanja sprovedena u ovom radu najznačajniji su bili podaci o istraživačkim radovima sprovedeni od 2006 godine u okviru projekta „Vekovi Bača“ [54].
- *Dijagnoza*: analiza materijala ugrađenih u severoistočni bedem, identifikacija prisutnih oštećenja i analiza mehanizama (procesa) degradacije, kao i parametara uslova sredine, **Tabela 10**. Dijagnoza je sprovedena kroz vizuelnu inspekciju, mapiranje prisutnih oštećenja, i interpretaciju rezultata *in situ* i laboratorijskih ispitivanja.
- *Predlog sanacije*: projektovanje sanacionih materijala čije karakteristike bi odgovarale karakteristikama materijala ugrađenih u severoistočni bedem.

Na osnovu **Slike 24**, vidi se da su 2013. godini istorijski materijali uzorkovani na četiri vertikale i na 2 različite visine, dok je u 2014. godini uzorkovanje izvršeno na samo jednoj vertikali, ali na tri visine. U 2013. godini cilj je bio da se identifikuju razlike u pogledu stanja

materijala duž dve horizontale severoistočnog bedema, dok je 2014. godine cilj ispitivanja bio da se identifikuju promene po vertikali II koja predstavlja deo bedema u najlošijem stanju. Prilikom ovog ispitivanja istorijski materijali su uzorkovani tako da su na istoj visini izdvojene opeke koje su bile u dobrom stanju (SIB-O1, SIB-O4, SIB-O7), opeke u lošem stanju- delimično sprášeni uzorci (SIB-O3, SIB-O6, SIB-O9) i malteri između ovih opeka (SIB-M2, SIB-5, SIB-M8).

U **Tabeli 10** dat je pregled ispitivanih materijala i upotrebljenih metoda po periodu ispitivanja severoistočnog bedema Tvrdave.

**Tabela 10.** Pregled ispitivanih materijala sa **Slike 24** i upotrebljenih metoda po periodu ispitivanja severoistočnog bedema Tvrdave

2013. godina			
Položaj	Visina uzorkovanja	Uzorkovan materijal, interne oznake	Pregled metoda
Vertikala I	50 cm	Opeke: IO2, Malteri: I M1	Ispitivanja: <i>mikrostrukturnih, hemijsko-mineraloških, teksturalnih i termičkih osobina;</i> <i>prisustva jona rastvorljivih soli;</i> <i>mikrobiološka ispitivanja</i>
	215 cm	Opeke: IO4, Malteri: I M3	
Vertikala II	-200 cm	Otkopni sloj - arheološka ispitivanja	Ispitivanja: <i>hemijsko-mineraloška;</i> <i>mikrobiološka, prisustva jona rastvorljivih soli</i>
	50 cm	Opeke: IIO6, Malteri: II M5	
Vertikala III	215 cm	Opeke: IIO8, Malteri: II M7	Ispitivanja: <i>Mikrostrukturnih, hemijsko-mineraloških, teksturalnih i termičkih osobina;</i> <i>prisustva jona rastvorljivih soli;</i> <i>mikrobiološka ispitivanja</i>
	50 cm	Opeke: IIIO10, Malteri: III M9	
Vertikala IV	215 cm	Opeke: IIIO12, Malteri: III M11	
	50 cm	Opeke: IVO14, Malteri: IV M13	
Vertikala IV	215 cm	Opeke: IVO16, Malteri: IV M15	
	2014. godina		
Vertikala II	40 cm	Opeke: SIB-O1 i SIB-O3; Malteri: SIB M2	Ispitivanja: <i>mikrostrukturnih, hemijsko-mineraloških, teksturalnih, mehaničkih i termičkih osobina;</i> <i>raspodela veličina čestica;</i> <i>in situ i laboratorijska ispitivanja jona rastvorljivih soli.</i>
	90cm	Opeke: SIB-O4 i SIB-O6; Malteri: SIB M5	
	215 cm	Opeke: SIB-O7 i SIB-O9; Malteri: SIB M8	

Ispitivanja uzorkovanog materijala, navedena u **Tabeli 10**, izvedena su dole navedenim metodama.

***Karakterizacija mikrostrukture:***

- *Stereo optička mikroskopija*, Stereo Microscope OM99T Trinocular, Omano Lindsay Engravers, (SAD), portabl mikroskop.

***Hemijsko-mineraloška karakterizacija:***

- *Hemijska analiza*, Standardna silikatna analiza [56]
- *Rendgenostruktorna analiza*, Difraktometar PW 1050, Philips, Cu K $\alpha$  Eindhoven, (Holandija).

***Spektroskopske analize:***

- FTIR Spectrometer - ALPHA Bruker, (Nemačka), portabl infracrveni spektroskop (in-situ ispitivanje); ATR modul i DRIFT modul; obrada podataka upotrebom programskog paketa *OPUS*.

***Teksturalna karakterizacija:***

- *Živina porozimetrija*, Porozimetar Carlo Erba 2000, (Italija).
- *Niskotemperaturna adsorpcija azota*, ASAP 2020 Chemisorption Analysis with Micropore option, Dry system – ThermoFisher Scientific, Porotec GmbH, (Nemačka).

***Mikrobiološka ispitivanja:***

- *Određivanje brojnosti pojedinih sistematskih grupa mikroorganizama* (Određivanje ukupnog broja mikroorganizama metodom agarnih ploča, Određivanje broja zrakastih bakterija (aktinomiceta), pravih bakterija, ukupnog broja gljiva i kvasaca, amonifikatora (aminoheterotrofa) i bakterija koje vrše transformaciju neorganskih jedinjenja sumpora) [57]

***Ispitivanje mehaničkih osobina:***

- *DRMS Cordless*, Drilling Resistance Measurement System, SINT Technology s.r.l., (Italija), portabl sistem za određivanje otpora sile bušenja, portabl sistem.

***Raspodela veličina čestica:***

- Metoda po Andreaenu i piknometrijsko određivanje gustine

***Karakterizacija prisutnih soli:***

- In situ: Kvantofix merne trake (*quantofix sulphate sticks 6x95 mm; quantofix nitrate sticks 6x95 mm, quantofix chloride sticks 6x95 mm*)
- Laboratorijski: Jonska hromatografija, ICS-1000, SAD (SRPS EN ISO 14911; SRPS ISO 10304-1)

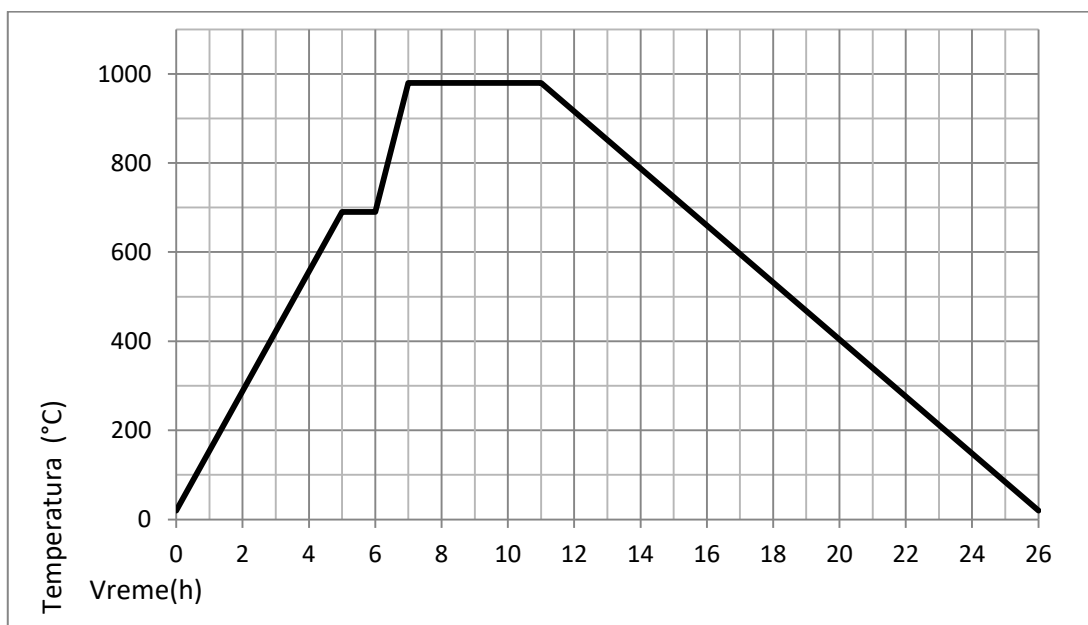
***Termijska karakterizacija:***

- Diferencijalna skening kalorimetrija (DSC), model DSC Q20, proizvođač TA Instruments, SAD

## 4.2. PRIPREMA MODEL SUPSTRATA I PARALELNA KARAKTERIZACIJA SA ISTORIJSKIM MATERIJALIMA

Na osnovu rezultata dobijenih u okviru faze 1, dijagnostika stanja severoistočnog bedema Tvrđave, postavljeni su procesni parametri (režim sušenja i termički tretman pečenja) projektovanja model supstrata i metodologija njihovog starenja. Model supstrati opeka su pripremljeni tradicionalnom tehnologijom. Kako bi se procesirali materijali odgovarajućih karakteristika variran, je sastav sirovinske smeše, kao i termički režimi (brzina zagrevanja i maksimalna temperatura). Kao sirovina upotrebljena je glina iz eksperimentalne jame u blizini srednjovekovne Tvrđave Bač i krš industrijske opeke (ZR Tenisit, Polet Novi Bečej član grupe Nexe). Prilikom pripreme model supstrata glina je prečišćena od vegetacije, osušena (do 4 mas.% vlage) i samlevena u laboratorijskom kugličnom mlinu kako bi se dobila željena raspodela veličina čestica.

Model supstrati su pripremljeni kao sistemi na bazi mlevene prečišćene gline (70 mas.%), nemlevene prečišćene gline (20 mas.%) i krša opeke veličine ispod 1mm (10 mas.%), **Slika 25**. Sirovina je ručno umešavana uz dodatak vode do željene plastičnosti glinenog testa te je zatim izvršeno njeno oblikovanje u odgovarajućim kalupima (dimenzija 4x4x4 cm). Vlažna masa se sušila u kalupima 3 nedelje, zatim 2h na 105<sup>0</sup>C u laboratorijskoj sušnici nakon čega su suvi modeli termički tretirani do maksimalne temperature pečenja od 980<sup>0</sup>C, **Slika 26**. Napravljeno je ukupno 1000 komada modela opeka koji su podeljeni u nekoliko grupa i laboratorijski stareni različitim metodama u skladu sa identifikovanim uzrocima degradacije materijala na severno-istočnom bedemu Tvrđave Bač.



**Slika 25.** Termički režim pečenja laboratorijskih model supstrata



**Slika 26.** Fotografski snimci sirovina upotrebljenih za pripremu model supstrata

U skladu sa identifikovanim uzrocima degradacije materijala, sprovedene su metode starenja modela [13, 14]. Dejstvo cikličnog zamrzavanja i odmrzavanja, kao i dejstvo izduvnih gasova urađeni su u Zavodu za gradbeništvo Slovenije u Ljubljani:

1. *Dejstvo cikličnog zamrzavanja i odmrzavanja:* Laboratorijska simulacija starenja mržnjenjem izvršena je u skladu sa standardom EN 12371:2010. Svaki laboratorijski ostareni uzorak je prošao 50 ciklusa zamrzavanja i odmrzavanja, pri čemu se jedan ciklus sastojao od: a) potapanje uzoraka u vodu 5,5 časova na temperaturi od 15°C; b) hlađenje uzoraka na temperaturi od -4°C u trajanju od 2 časa; c) hlađenje uzoraka u trajanju od 4 časova do temperature od -10°C; d) ponovno potapanje uzoraka u vodu.
2. *Dejstvo izduvnih gasova:* Laboratorijska simulacija starenja materijala dejstvom izduvnih gasova izvršena je u skladu sa standardom EN ISO 6988:1999 smeštanjem uzoraka u sumpor-dioksidnu komoru [58]. U skladu sa pomenutim standardom vršeno je ciklično izlaganje (20 ciklusa) uzoraka sumpor-dioksidu i kontrolisanim uslovima vlažne atmosfere. Jedan ciklus podrazumevao je sledeće korake: uzorci su prvo izlagani 8 časova na 40°C u relativnoj vlažnosti od 95%, zatim je u komoru uduvavan sumpor – dioksid, nakon čega su uzorci držani još 16 časova u komori na temperaturi od 22°C pri relativnoj vlažnosti od 30%. U skladu sa upotrebljenim standardom, 10 ciklusa u sumpor-dioksidnoj komori odgovara vremenskom periodu od 5 godina u realnim uslovima eksploatacije, dok 20 ciklusa odgovara periodu od 5 do 15 godina eksploatacije materijala u realnim uslovima.
3. *Dejstvo mikroorganizama:* Mikrobiološko starenje izvršeno je zasejavanjem specifičnih mikroorganizama na površini model supstrata. Zasejani su mikroorganizmi, *Aspergillus Niger (A.niger)* ATCC 6275. Sa Tvrđave Bač su izolovani brojni mikroorganizmi među kojima je dominantno zastupljena plesan identifikovana kao *Aspergillus niger*. Zbog toga je za mikrobiološko starenje model supstrata odabran soj *Aspergillus niger* ATCC 6275. Odabrani soj je nabavljen u obliku KWIK-STIK (TM-a -Microbiologics, St. Cloud, Minnesota, SAD), odnosno kao liofilizovani peleti *A. niger* ATCC 6275. Prema uputstvu proizvođača soj je aktiviran iscrpljenjem po površini hranljive podloge SDA (Sabouraud Dextrose Agar, HiMedia, Mumbai, Indija). Nakon inkubacije na 25°C tokom 5 dana od pojedinačnih kolonija *A. niger* ATCC 6275 pripremljena je suspenzija

(spore i delovi hifa) gustine oko  $10^8$  cfu/ml u sladnom bujonu uz dodatak glicerola (lach:ner, Neratovice, Češka) kao krioprotektanta. Ovako pripremljene suspenzije se čuvaju u zamrzivaču ultraniskih temperatura (Snijders Labs, Tilburg, Holandija) na  $-80^{\circ}\text{C}$  u zbirci kultura Odeljenja za Mikrobiologiju na Tehnološkom fakultetu Novi Sad. Za potrebe mikrobiološkog starenja model supstrata najpre je osvežena kultura plesni zasejavanjem na kosi SDA. Nakon perioda inkubacije na  $25^{\circ}\text{C}$  tokom 5 dana su sterilnom bakteriološkom ezom pažljivo skidane spore sa hifama i suspendovane u tečnu hranljivu podlogu SMB (Sabouraud Maltose Broth, HiMedia, Mumbaj, Indija) sa dodatkom površinski aktivne materije Tween®80 (HiMedia, Mumbai, Indija) kako bi se sprečilo formiranje agregata spora. Po 1 ml pripremljene suspenzije plesni naneto je površinu model supstrata, nakon čega su zasejani supstrati smešteni u posude u kojima je održavana vlažna atmosfera na sobnoj temperaturi u periodu od 21 dan. Po završenoj inkubaciji uzorci sa obraslom kulturom plesni su sušeni 24 časa na temperaturi  $60^{\circ}\text{C}$ .

4. *Kontaminacija nitratnim solima*: S obzirom na predmet istraživanja u ovoj disertaciji (uklanjanje nitrata soli), ovaj postupak starenja je detaljno opisan u poglavlju koje sledi – 4.2.1.

Nakon svake primenjene metode starenja urađena je paralelna karakterizacija modela i istorijskih opeka. Ispitivanje modela u pogledu teksturalnih, mikrostrukturnih i mineraloških karakteristika urađeno je na istim uređajima i u skladu sa metodama prethodno opisanim za ispitivanje istorijskih materijala (poglavlje 4.1). Pored ovih karakteristika ispitivano je i stanje površine primenom sledećih metoda [55]:

- *Merenje ugla kvašenja*, The Surface Energy Evaluation System, Advex Instruments (merjenjem inicijalnog ugla kvašenja).
- *Hrapavost površine*, Surtronic 25, Taylor Hobson u skladu sa standardom ISO 4287.
- *Merenje mikrotvrdoće po Vikersu (HV vrednost)*, HVS 1000A, ZZV Precision Tool Supply.

Nakon sprovedene analize karakteristika pripremljenih modela, usvojen je tehnološki postupak njihove laboratorijske proizvodnje te je izvršena kontaminacija nitratnim solima kako bi se dobili modeli neophodni za sprovođenje faze 3 - Desalinacija u laboratorijskim uslovima.

#### **4.2.1. Kontaminacija laboratorijskih modela nitratnim solima**

Postupak kontaminacije pripremljenih model supstrata urađen je sa ciljem da se pripreme modeli opeka u kojima će sadržaj nitrata soli odgovarati maksimalnom sadržaju identifikovanom u istorijskim opekama - 50 mg nitrata/g modela (faza 1, **Prilog 3; Tabela P4.1.**, 52,7mg/g opeke ). Za kontaminaciju upotrebljen je kalijum-nitrat,  $\text{KNO}_3$ . Modeli su pripremljeni tako da je samo jedna površina ostala slobodna dok su ostale zatopljene silikonom i takvi uzorci su potapani u rastvor kalijum-nitrata. Ovakva postavka je urađena pod pretpostavkom da će se desalinacija u toku faze 3, vršiti preko jedne površine (u realnim uslovima to bi bila površina zida). U odsustvu publikacija vezanih za kontaminaciju

građevinskih materijala nitratnim solima, postupci kontaminacije laboratorijskih modela postavljeni su na bazi standarda za procenu trajnosti materijala na dejstvo rastvorljivih soli [60,61], uz određene neophodne modifikacije

Postupak I:

- 2 h imerzije u zasićenom rastvoru kalijum-nitrata, (31,7gr  $\text{KNO}_3$ /100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  na 20 °C), tj. u 3,14 M rastvoru,
- 15 h sušenja na 105 °C u laboratorijskoj sušnici,
- 7 h hlađenja na sobnoj temperaturi.

- Postupak II a [60]:

- 2 h imerzije u zasićenom rastvoru kalijum-nitrata,
- 20 h sušenja na 105 °C u laboratorijskoj sušnici,
- 2 h hlađenja na sobnoj temperaturi.

- Postupak IIb[61]:

- 2 h imerzije u zasićenom rastvoru kalijum-nitrata,
- 20 h sušenja na 105 °C u laboratorijskoj sušnici,
- 6 h hlađenja na sobnoj temperaturi.

Nakon svakog potapanja u vodeni rastvor kalijum-nitrata i sušenja, praćen je izgled i određivana je masa laboratorijskih modela. Dobijeni rezultati nisu bili zadovoljavajući ni u jednom slučaju. Naime, na svim ispitivanim uzorcima dolazilo je do kristalizacije soli na slobodnoj površini u vidu debele skrame, **Slika 27**.

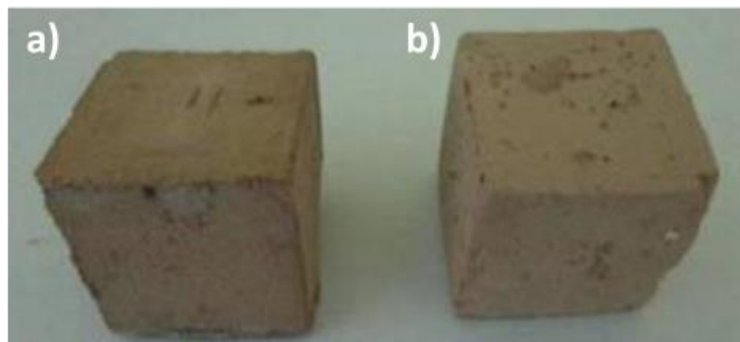


**Slika 27.** Fotografski snimak kontaminiranih modela laboratorijskih opeka

Na osnovu ovih nezadovoljavajućih rezultata, a sa ciljem da se dobije što je moguće uniformnija koncentracija soli po zapremini ispitivanih uzoraka, odlučeno je da se kontaminacija izvodi na nezatopljenim modelima. Nakon niza eksperimenata, praćenja vizuelnog izgleda uzoraka i određivanja sadržaja soli po dubini/zapremini modela, **Slika 28** i **Tabela 11**, kao adekvatan usvojen je postupak kontaminacije koji se sastojao od sledeća tri koraka:



- *Prvi korak*: Potapanje u zasićeni rastvor kalijum-nitrata: 2 h imerzije (31,7g KNO<sub>3</sub>/100 ml H<sub>2</sub>O na 20 °C)
- *Drugi korak*: Sušenje u laboratorijskoj sušnici 6 h na 105 °C,
- *Treći korak*: Sušenje u sobnim uslovima – 20°C 24h (1 dan)



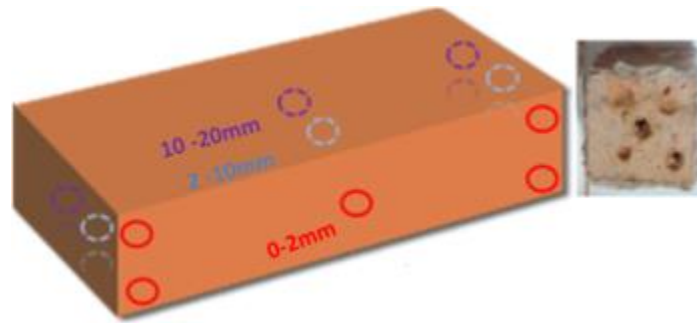
**Slika 28.** Fotografski snimak laboratorijskih modela: a) model kontaminiran po usvojenom postupku, b) nekontaminiran model

Provera adekvatnosti postupka kontaminacije izvršena je merenjem sadržaja nitrata (Quantofix trake) u *mernim rastvorima* pripremljenim ekstrakcijom prahova dobijenih bušenjem modela na 3 različite dubine. Radi kontrole dubine bušenja modela upotrebljen je sistem za merenje otpora sile prodiranja (*Drilling resistance measurement, Sint Technology*). Ovaj uređaj je odabran jer kod njega postoji softverska kontrola dubine prodiranja i brzine bušenja. Parametri bušenja odabrani su tako da se prilikom bušenja modela na 5 mernih pozicija, dobija približno ista količina praha za svaki izbušeni model i za odgovarajuću dubinu bušenja (0-2 mm: oko 0,3g; 2- 10 mm: 1,6g i 10-20 mm: 1,9g), **Slika 29**. Nakon niza proba odabrani su sledeći parametri bušenja:

- debljina burgije 5mm,
- brzina bušenja 1000 o./min,
- brzina penetracije burgije 20 mm/min.

Od prahova dobijenih bušenjem pripremljeni su merni rastvori ekstrakcijom 0,1 g praha (dobijenog bušenjem modela na definisanoj dubini) u 100 ml demineralizovane vode u ultrazvučnom kupatilu radne frekvekvencije 40 Hz u trajanju od 2h. Vreme pripreme rastvora za ispitivanje sadržaja jona rastvorljivih soli, primenom opisane metode, smanjeno je sa 72h (koji su utvrđeni standardom) na samo 2h kako je predloženo od strane *Prieto-Taboada* i saradnika [62].





**Slika 29.** Pozicije bušenja kontaminiranih modela: šematski prikaz i izgled modela nakon bušenja

Postupak kontaminacije podrazumevao je i proveru raspodele nitrata po zapremini/dubini modela nakon njihovog stajanja na sobnim uslovima (3 i 6 dana) upotrebom kvantofix mernih traka, **Tabela 11.**

**Tabela 11.** Sadržaj nitrata po dubini modela nakon usvojenog postupka kontaminacije

Dubina modela	2 mm	10 mm	20 mm
Sadržaj nitrata nakon završenog postupka kontaminacije [mg/l]	500	250-500	250-500
Sadržaj nitrata nakon stajanja kontaminiranih modela 3 dana	500	250-500	250-500
Sadržaj nitrata nakon stajanja kontaminiranih modela 6 dana	500	250-500	250-500

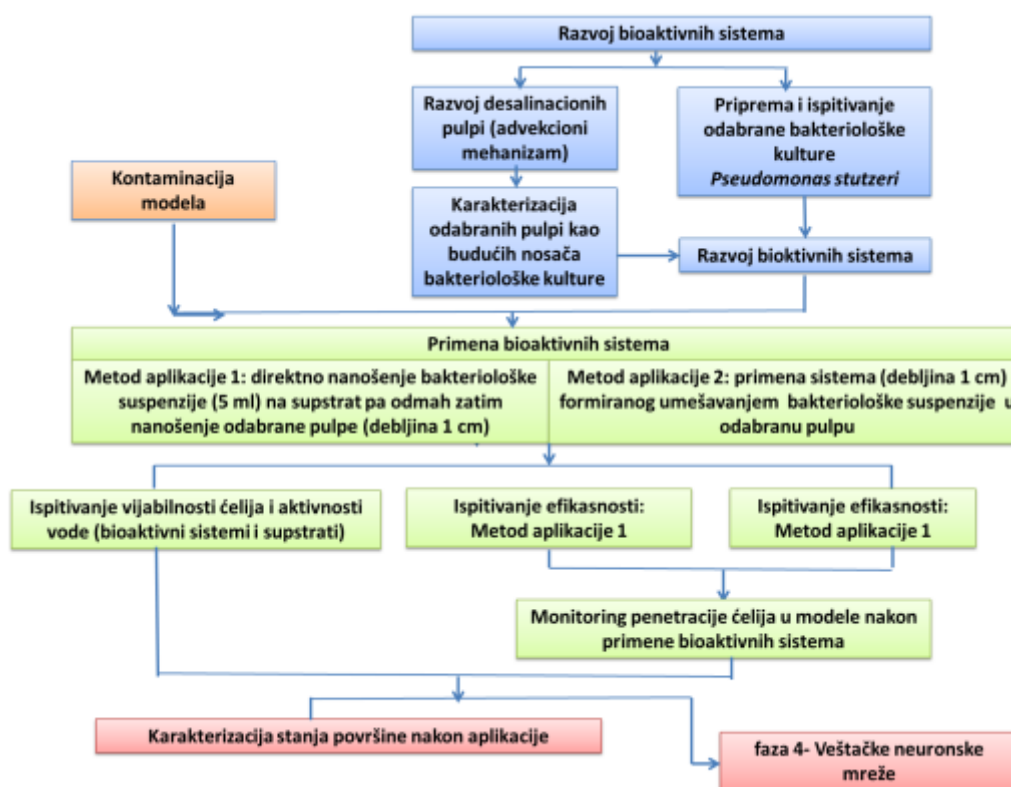
Na osnovu rezultata prikazanih u **Tabeli 11** kontatovano je da u vremenskom periodu od 6 dana nema varijacija u pogledu koncentracije nitrata po zapremini kontaminiranih modela i ne dolazi do ispljavanja soli na površini modela te je usvojeni postupak ocenjen kao adekvatan. Zbog postignute uniformnosti raspodele nitrata po zapremini kontaminiranih modela, usvojeni postupak zagađenja omogućava da se eksperimenti u okviru naredne faze (faza 3- desalinacija) ne moraju izvoditi odmah nakon njihove kontaminacije što olakšava izvođenje eksperimenata.

#### **4.3. PROJEKTOVANJE I PRIMENA DESALINACIONIH SISTEMA U LABORATORIJSKIM USLOVIMA**

Osnovna ideja projektovanja sistema za desalinaciju bila je kombinacija tradicionalnog načina čišćenja, na bazi glinenih pulpi i uz primenu mikroorganizama (*Pseudomonas stutzeri*) - biočišćenje. Razvijene su glinene pulpe koje su korišćene kao nosači izabrane kulture te su

formirani novi bioaktivni sistemi (desalinacija/biočišćenje). Eksperimentalni postupak projektovanja ovih bioaktivnih sistema prikazan je na **Slici 30** i obuhvata četiri faze koje su dalje detaljno opisane:

- Projektovanje, primena i odabir potencijalno efikasnih pulpi,
- Priprema i ispitivanja suspenzije odabrane kulture mikroorganizama *P. stutzeri* (ATCC 17588),
- Formiranje, primena i praćenje efikasnosti bioaktivnih sistema za desalinaciju mehanizmom biočišćenja (sistemi na bazi projektovanih pulpi i odabrane kulture mikroorganizama),
- Praćenje uticaja primene sistema za desalinaciju (pulpi i bioaktivnih sistema) na kontaminirane modele



**Slika 30.** Šematski prikaz faze 3: Projektovanje bioaktivnih desalacionih sistema

U okviru eksperimenata u vezi sa projektovanjem sistema za desalinaciju ispitivane su sledeće grupe uzoraka:

- **Pulpe** (komercijalno dostupne i novoprojektovane),
- **Bioaktivni sistemi** (pulpa i bakterijska kultura) za desalinaciju mehanizmom biočišćenja,
- **Model supstrati** kontaminirani nitratnim solima (pre i nakon primene sistema za desalinaciju/biočišćenje).

### 4.3.1. Ispitivanja pulpi

#### Preliminarna ispitivanja pulpi

Preliminarna ispitivanja su bila eliminacionog karaktera i obuhvatila su ispitivanje ponašanja pulpi tokom sušenja, gustine u suvom i vlažnom stanju, ukupno skupljanje, sadržaj vlage i teksturalne karakteristike [33]. Na osnovu rezultata dobijenih u okviru eliminacionih ispitivanja izdvojeni su sistemi za desalinaciju advekcionim mehanizmom [69] i zatim je praćena njihova efikasnost i aktivnost vode. Ove vrednosti predstavljaju važne parametre ukoliko bi se izdvojene pulpe koristile kao nosači bakterioloških kultura.

#### Ispitivanje efikasnosti desalinacije pulpi

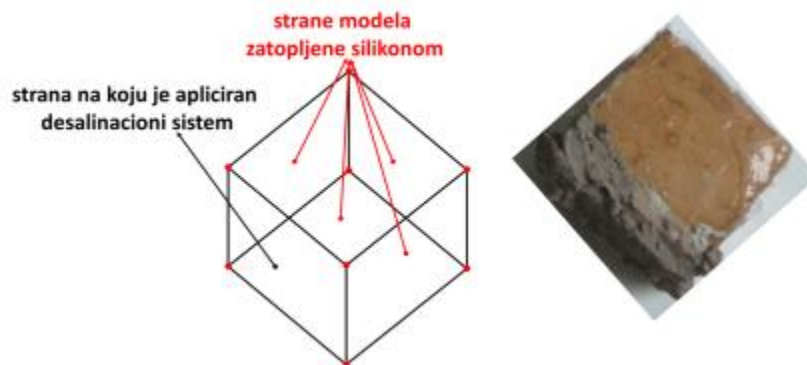
Ispitivanje efikasnosti desalinacije urađeno je praćenjem sadržaja nitratnih soli u modelima pre i nakon primene novoprojektovanih pulpi. Primena ovih pulpi urađena je na dva različita načina:

- U prvoj grupi eksperimenata pre nanošenja pulpi postavljana je japanska hartija ( $40\text{g/m}^2$ ) između supstrata i pulpe budući da je to uobičajena konzervatorska praksa. Tokom izvođenja eksperimenta svi eksperimentalni parametri su održavani konstantnim jedino je varirano vreme primene projektovanih pulpi. Ispitivanje efikasnosti rađeno je nakon sledećih vremenskih intervala: **1h, 2h, 3h, 1 dan, 2 dana, 3 dana, 4 dana, 5 dana i 7 dana** nakon čega je pulpa uklonjena i proces je praćen još jedan put po 7 dana - **ukupno 14 dana** i dva puta po 7 dana – **ukupno 21 dan** (dvostepena i trostepena primena sveže pulpe od po 7 dana).
- U drugoj grupi eksperimenata nije upotrebljavana japanska hartija, s obzirom na to da su se pulpe nakon aplikacije mogle lako ukloniti. Za razliku od prve grupe eksperimenata, u okviru druge grupe izvršena je trostepena primena od po 3 dana tako da je ispitivanje izvršeno u sledećim vremenskim intervalima: **1h, 2h, 3h, 1 dan, 2 dana, 3 dana** nakon čega je pulpa uklonjena i proces je praćen još 3 dana – **ukupno 6 dana** i tri puta po tri dana – **ukupno 9 dana** (trostepena primena sveže pulpe svaka tri dana).

Nakon završene primene, pulpe su uklonjene sa modela i ispitan je sadržaj nitratnih soli po dubini modela. Sadržaj nitratnih soli određivan je u navedenim vremenskim intervalima pre i nakon primene glinenih pulpi po istoj metodologiji koja je primenjena za praćenje sadržaja nitratnih soli prilikom postavke kontaminacije modela (faza 2, **Slika 21**). U dobijenim mernim rastvorima (ekstrakcija prahova na dubinama modela od 2 mm, 10 mm i 20 mm) sadržaj nitrata je određivan kvantitativno i semikvantitativno upotrebom *quintofix* mernih traka i spektrofotometrijskom metodom [64]. Na osnovu dobijenih vrednosti sadržaja nitratnih soli po dubini modela efikasnost desalinacije računata je u skladu sa jednačinom J.17. - poglavlje 3.2.1.

Prilikom izvođenja eksperimenata za praćenje efikasnosti desalinacije, pulpe su nanošene na jednu stranu kontaminiranih modela (pripremljenih u okviru faze 2, oblik kocke

dimenzija 4 cmx4 cmx 4cm), dok su ostalih pet strana bile zatopljene silikonom kako bi se obezbedilo „izvlačenje“ soli samo u jednom pravcu što je najpribližnije realnim uslovima, **Slika 31.**



**Slika 31.** Primena projektovanih desalinacionih sistema: šematski prikaz i izgled modela u toku primene desalinacionog sistema

#### 4.3.1.3. Aktivnost vode pulpi

Aktivnost vode odabranih pulpi kao nosača bakterijske kulture određena je upotrebom višenamenskog uređaja Testo 650 (Testo, Inc., 40 White Lake Rd, Sparta, NJ, USA) sa specijalnom sondom za merenje  $a_w$  vrednosti (SRPS ISO 21807:2011). Aktivnost vode merena je na uzorcima odabranih pulpi nakon 1h, 3h, 72h, 144h i 216h procesa sušenja na sobnim uslovima.

#### **4.3.2. Postupak pripreme suspenzije bakterijske kulture *P. stutzeri*, formiranje i ispitivanje novoprojektovanih bioaktivnih sistema**

Za pripremu novoprojektovanih bioaktivnih sistema korišćen je soj *Pseudomonas stutzeri* ATCC 17588 (Microbiologics, Minesota, SAD).

*P. stutzeri* ATCC 17588 je isporučen u vidu KWIK-STIK™-a, koji je aktiviran metodom iscrpljenja po površini hranljive podloge PCA (Plate Count Agar, HiMedia, Mumbaj, Indija) prema preporuci proizvođača. Posle perioda inkubacije (30 °C tokom 24 h) od pojedinačnih tipičnih kolonija pripremljena je suspenzija gustine oko  $10^8$  cfu/ml u hranljivom bujonu (Nutrient Broth, HiMeida, Mumbaj, Indija) uz dodatak glicerola kao krioprotektanta. Pripremljena suspenzija se čuva u zbirci kultura Odeljenja za Mikrobiologiju na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu kao što je opisano u poglavlju 4.2.

**Postupak pripreme suspenzije *P. stutzeri*** do gustine od približno  $10^8$  cfu/ml sastojao se od sledećih koraka:

1. Osvežavanje kulture *P. stutzeri* postupkom presejavanja na kosi PCA;

2. Nakon inkubacije (37°C tokom 24 h), sterilnom bakteriološkom petljom biomasa se prenosi u 9 ml sterilne destilovane vode uz intenzivnu homogenizaciju kako bi se razbili agregati biomase;
3. Procena gustine pripremljene suspenzije vrši se pomoću McFarland nefelometra;
4. Dodatno, provera gustine pripremljene suspenzije se vrši i zasejavanjem na sterilno razlivenu hranljivu podlogu (PCA ili Nitratni agar);
5. U prvom koraku potrebno je pripremiti suspenziju gustine  $10^9$  cfu/ml;
6. Zbog povećanja zapremine suspenzije, prethodno pripremljena suspenzija se sterilno prenosi u erlenmajer sa 90 ml sterilne destilovane vode. Na ovaj način, suspenzija se 10 puta razblažuje i dobija se radna suspenzija gustine  $10^8$  cfu/ml;
7. Suspenziju pre dalje upotrebe treba dobro homogenizovati u erlenmajeru.

U pripremljenoj suspenziji po gore opisanom postupku procenjeni broj ćelija izražen preko broja kolonija (cfu/ml) iznosio je oko  $7,2 \times 10^8$ .

**Formiranje bioaktivnih sistema:** Nakon projektovanja i potvrđene srednje efikasnosti glinenih pulpi one su upotrebljene kao nosači odabrane kulture mikroorganizama te su dobijene dve grupe bioaktivnih sistema:

- bakterijska kultura je direktno naneta na kontaminirane modele te je odmah odabrana pulpa naneta na supstrat - Metod aplikacije 1, **Slika 30**;
- bakterijska kultura je umešana u pulpu pa je ceo sistem nanet na površine kontaminiranih modela - Metod primene 2, **Slika 30**.

Dobijenim bioaktivnim sistemima (metod primene 1 ili 2) ispitivane su sledeće karakteristike: vijabilnost bakterijske kulture u bioaktivnim sistemima nakon primene, aktivnost vode bioaktivnih sistema, efikasnost desalinacije

#### Ispitivanje vijabilnosti bakterijske kulture

Ispitivanje vijabilnosti bakterijske kulture urađeno je metodom zasejavanja i određivanja broja izraslih kolonija na sterilno razlivenoj hranljivoj podlozi kroz sledeće korake:

Kontaminirani model zajedno sa desalinacionim sistemom prenet je u sterilnu kesu u koju je dodato 30 ml sterilnog fiziološkog rastvora; sadržaj kese je homogenizovan 10 min, te je pripremljena serija razređenja (do  $10^{-5}$ ); zasejavanje 100  $\mu$ L iz svakog razređenja na sterilno razlivenu hranljivu podlogu (PCA ili Nitratni agar); inkubacija ploča na 37 °C tokom 24 h; očitavanje i određivanje broja izraslih kolonija *P. stutzeri* u ispitivanom uzorku.

**Aktivnost vode** bioaktivnih sistema i **efikasnost desalinacije** su urađeni po prethodno opisanom postupku određivanja ovih karakteristika u slučaju glinenih pulpi.

### ***4.3.3. Praćenje uticaja projektovanih bioaktivnih sistema na stanje kontaminiranih modela nakon njihove primene***

Ova ispitivanja obuhvatila su merenja aktivnosti vode kontaminiranih modela, praćenje dubine unosa bakterijskih ćelija tokom faze navlaživanja kad pulpe predaju vlagu supstratima, kao i promenu stanja površine preko vizuelnih karakteristika (promena boje) nakon primene bioaktivnih sistema. S obzirom na to da su u radu projektovani porozni modeli opeka, eventualni unos bakterijskih ćelija sa kretanjem vlage u dubinu modela tokom faze navlaživanja (prva faza desalinacije) u daljem radu nazvana je penetracija ćelija bakterijske kulture.

#### *Aktivnost vode kontaminiranih modela*

Aktivnost vode kontaminiranih modela praćena je nakon 3 h primene bioaktivnih sistema: modeli su prepolovljeni po poprečnom preseku, te su isečeni uzorci sa dubine od 0-2 mm, 2-10 mm i od 10-20 mm dijamantskim nožem. Tako dobijenim uzorcima merena je aktivnost vode upotrebom istog uređaja kao i u slučaju merenja aktivnosti vode glinenih pulpi.

#### *Praćenje dubine penetracije ćelija*

Praćenje dubine unosa ćelija tokom faze navlaživanja (penetracije ćelija bakterijske kulture) tokom primene bioaktivnih sistema je nova metoda razvijena u okviru ove disertacije. U osnovi ove metode nalazi se ideja da se po dubini poprečnog preseka modela prati sadržaj elemenata karakterističnih za bakterijsku suspenziju koji se inicijalno ne nalaze u kontaminiranim modelima. U ovoj svrsi upotrebljena je rendgenska fluorescentna spektroskopija,  $\mu$ -XRF Spectrometer - ARTAX 200, Bruker, Nemačka, sa softverom SPECTRA 7.

Odlučeno da se kao „marker element“ upotrebi lantan te da se ovaj element „unese“ u ćelije bakterijske kulture i da se prati njegov sadržaj po poprečnom preseku kontaminiranih modela nakon 3h primene novoprojektovanih bioaktivnih sistema:

- *Identifikacija lantana*: U cilju usvajanja lantana od strane bakteriološke kulture upotrebljen je modifikovani nitratni bujon (Difco™ Nitrate Broth, Becton, Dickinson and Company, Le Pont de Claix, Francuska). Modifikacija sastava nitratnog bujona se ogleda u tome što je prvobitna koncentracija kalijum-nitrata od 1 g/L smanjena na 0,9 g/L uz dodatak 0,1 g/L lantan-nitrata. Pripremljena suspenzija inkubirana je 24h na 37 °C. Nakon perioda inkubacije gustina suspenzije je iznosila oko  $10^8$  cfu/ml. Posle 24h suspenzija je podvrgnuta centrifugiranju (10000 o/min. tokom 5 min). Nakon prvog centrifugiranja izdvojen je rastvor označen kao *supernatant I*, dok je talog sa ćelijama ispran sa 90 ml sterilne destilovane vode i ponovo podvrgnut centrifugiranju pri istim uslovima. Nakon završenog centrifugiranja izdvojen je drugi rastvor - *supernatant II*, a ćelije *P. stutzeri* su resuspendovane u 90 ml sterilne destilovane vode.

Identifikacija elemenata prisutnih u modelima nakon primene bioaktivnih sistema izvršena je po horizontali odabranih dubina modela (2 mm, 10 mm i 20 mm) na po osam mernih tačaka - oznake x na **Slici 32**. Pre aplikacije bioaktivnih sistema modeli su zasečeni do dubine od 1mm na stranama koje su bile zatopljene silikonom, kako bi se nakon aplikacije mogli podeliti na dva jednaka dela (udarom bez sečenja).



**Slika 32.** Šematski prikaz tačaka XRF snimanja poprečnih preseka modela opeka nakon primene bioaktivnih sistema (x- oznaka tačke snimanja)

#### Ispitivanje stanja površine (promena boje) nakon primene bioaktivnih sistema

Merenja obojenosti površine nakon primene novoprojektovanih sistema izvršena su spektrofotometrijski uz upotrebu sfere za difuzionu refleksiju (*Evolution 600 UV/VIS using Diffuse Reflectance Accessory*), a odgovarajući podaci su dobijeni upotrebom softvera *VL COLOR CALC*. Ukupna promena boje dobijena nakon primena odgovarajućeg sistema izračunata je na osnovu sledeće jednačine:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2},$$

pri čemu su:  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  i  $\Delta b$  razlike u izmerenim vrednostima pre i nakon primene novoprojektovanih desalinacionih sistema ( $L$ - stepen osvetljenosti;  $a$  i  $b$  - koordinate boja:  $a$  – crvena/zelena boja,  $b$ - žuta/plava boja).

#### **4.4. MATEMATIČKA OBRADA PODATAKA**

U cilju kreiranja programskog algoritma veštačkih neuronskih mreža u ovom radu upotrebljen je Programski paket *MATLAB*, firme *MathWorks*.

Postupak dizajniranja neuronskih mreža sastojao se od pripreme ekperimentalnih podataka i pisanja algoritma upotrebom *Neural Network Toolbox-a* u okviru *Matlaba-a*. Kao rezultat dobijeni su: arhitektura mreže, stepen korelacije, regresioni dijagram formirane neuronske mreže, dijagram zavisnosti stepena korelacije od broja skrivenih neurona u

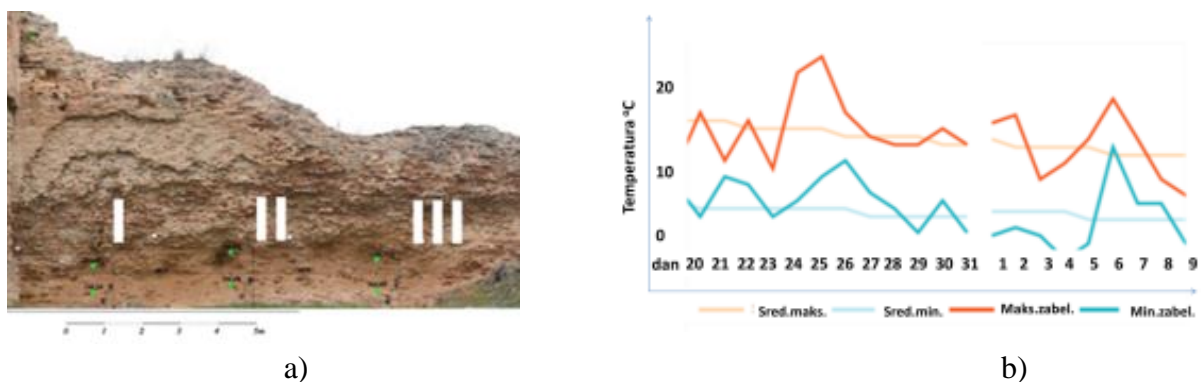
neuronskoj mreži, Garson-ova i Yoon-ova matrica uticaja, funkcija neuronske mreže i uporedni prikaz izračunatih i eksperimentalnih podataka.

Prilikom formiranja veštačkih neuronskih mreža kao ulazni podaci upotrebljeni su: dubina kontaminiranih modela, vreme trajanja primene projektovanih desalinacionih sistema, vijabilnost ćelija i razlika u poroznosti projektovanih desalinacionih sistema (glinenih pulpi i bioaktivnih sistema) i kontaminiranih modela, dok je izlazni podatak bila efikasnost (eksperimentalno određena). Kao razlika u poroznosti između razvijenih sistema i supstrata uzeta je razlika u udelu pora za interval od 0,2-2  $\mu\text{m}$ , jer se ovaj interval u literaturi navodi kao najznačajniji u procesu uklanjanja soli iz supstrata sa dominantnim poluprečnicima pora u intervalu 0,5-1  $\mu\text{m}$  [65].

#### 4.5. PRIMENA BIOAKTIVNIH SISTEMA U REALNIM USLOVIMA

Poslednju fazu u toku eksperimentalnog postupka predstavljala je primena odabranog bioaktivnog sistema na severoistočnom bedemu Tvrđave Bač. Odabrani bioaktivni sistem primenjen je na 3 zone koje su se nalazile na visini od 90 cm, **Slika 33** - Zone I, II i III. Ova visina je u toku faze 1- dijagnostika stanja Tvrđave Bač identifikovana kao najkritičnija u pogledu sadržaja nitrata soli. Karakteristike zona, trajanje primene odabranog bioaktivnog sistema i vremenski uslovi u toku izvođenja ovih eksperimenata dati su u **Tabeli 12**.

Za pripremu odabranog bioaktivnog sistema u toku jedne primene utrošen je 1kg pulpe u suvom stanju i 100 ml bakterijske suspenzije. Primena bioaktivnog sistema je izvršena u obliku sloja debljine od 2 do 4 cm, a površina zida na koju je nanet bioaktivni sistem iznosila je oko 30  $\text{cm}^2$ , što je zavisilo od stanja zidane strukture (u zoni gde se opeka sprašivala nanošenje sistema nije urađeno).



\*Sred.maks- srednja maksimalna temperatura; Sred.min.- srednja minimalna temperatura; Maks.zab. – maksimalna zabeležena temperatura; Min.zab. – minimalna zabeležena temperatura

**Slika 33.** Primena bioaktivnih sistema u realnim uslovima: a) zone primene na severoistočnom bedemu; b) prosečne vrednosti dnevne temperature za period primene (20.10.-09.11.2016) [66]



**Tabela 12.** Primena bioaktivnih sistema u realnim uslovima: opis primene i prikaz vremenskih uslova

Zona površina	Postavljen sistem/ Vremenski uslovi	Uklonjen sistem/ Vremenski uslovi	Trajanje jedne primene	Opis procedure
<p>Zona I</p> 	21.10.2016. Oblačno sa padavinama, 9 °C	24.10.2016. Mestimično oblačno bez padavinama, 20 °C	3 dana	Trostepena primena u ukupnom trajanaju 9 dana (3x3 dana)
	24.10.2016. Mestimično oblačno bez padavinama, 20 °C	27.10.2016. Sunčano bez padavina, 17 °C	3 dana	
	27.10.2016. Sunčano bez padavina, 17 °C	30.10.2016. Sunčano bez padavina, 11 °C	3 dana	
<p>Zona II</p> 	21.10.2016. Oblačno sa padavinama, 9 °C	28.10.2016. Magla, oblačno sa padavinama, 12 °C	7 dana	Jednostepena primena od 7 dana
<p>Zona III</p> 	21.10.2016. Oblačno sa padavinama, 9 °C	04.11.2016. Magla, oblačno bez padavina, 7 °C	14 dana	Jednostepena primena od 14 dana

Prilikom nanošenja bioaktivnog sistema, za sve sprovedene procedure konstatovane su padavine ili oblačne vremenske prilike, ali ni za jedan period primene nije uočen gubitak nanetog materijala.

#### ***4.5.1. Ispitivanje efikasnosti desalinacije sistema primenjenih u realnim uslovima***

Efikasnost desalinacije u realnim uslovima praćena je preko sadržaja jona rastvorljivih soli pre i nakon primene odabranog bioaktivnog sistema na dva načina:

- Ispitivanjem sadržaja jona rastvorljivih soli u bioaktivnom sistemu pre i nakon njegove primene za sve sprovedene procedure (jednostepena ili trostepena primena);
- Ispitivanjem sadržaja jona rastvorljivih soli u uzorcima maltera i opeka do dubine od 3 cm nakon 9 dana primene (procedura trostepene primene od po 3 dana). S obzirom na osetljivost materijala ugrađenih u severoistočni bedem tvrđave Bač, odabrana je samo ova procedura primene gde je praćen sadržaj rastvorljivih soli u konstitutivnim elementima zida.

Uzorkovan materijal (bioaktivni sistem nakon primene i prahovi dobijeni bušenjem opeka i maltera pre i nakon primene bioaktivnog sistema) je osušen u laboratorijskoj sušnici (2 h, 105°C), te je spovedena ekstrakcija u destilovanoj vodi (1 g uzorka u 100 ml H<sub>2</sub>O [62]). U ovako pripremljenim uzorcima sadržaj jona određivan je primenom jonske hromatografije.

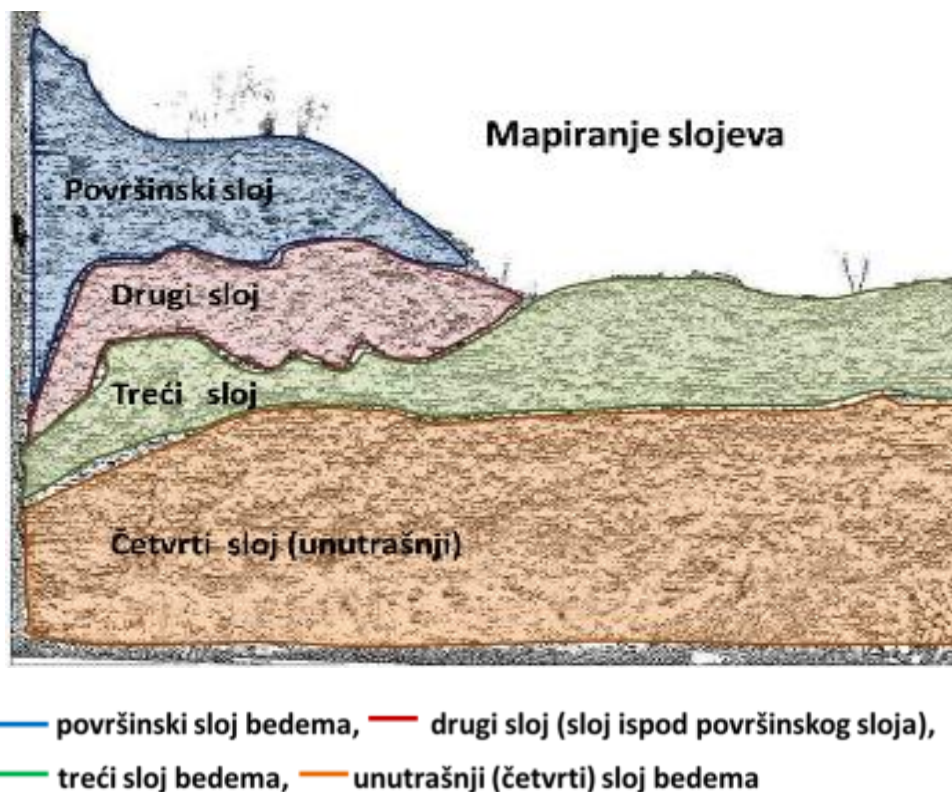
## 5. REZULTATI I DISKUSIJA

### 5.1. DIJAGNOSTIKA STANJA SREDNJEVEKOVNE TVRĐAVE BAČ

#### 5.1.1. Vizuelna inspekcija severoistočnog bedema Tvrđave Bač

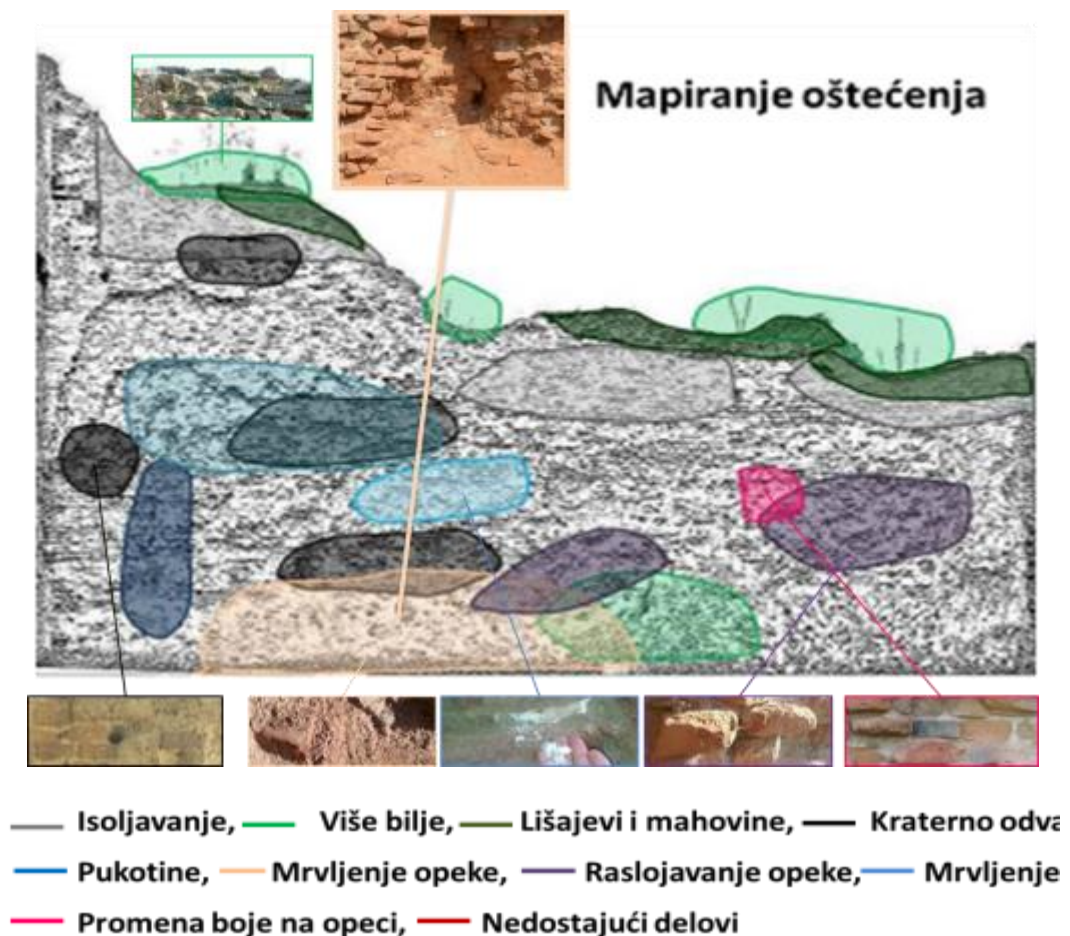
Pre svakog uzorkovanja (2009., 2011., 2013. i 2014. godine) istorijskih materijala sa severoistočnog bedema izvršeno je mapiranje prisutnih oštećenja spoljašnje strane bedema. Zbog obima istraživanja, u ovom radu prikazani su rezultati mapiranja severoistočnog bedema sprovedenog 2014. godine, **Slike 34 i 35**, kao i rezultati ispitivanja opeka i maltera uzorkovanih iste godine. Značajni rezultati ispitivanja konstitutivnih elemenata severoistočnog bedema, temeljne zone i ostalih delova Tvrđave Bač sprovedeni u periodu od 2009-2013. godine dati su u **Prilogu** ovog rada.

Na osnovu vizuelne inspekcije severoistočnog bedema 2014. Godine koja je sprovedena u saradnji sa Pokrajinskim zavodom za zaštitu spomenika kulture, Petrovaradin konstatovano je da u pojedinim delovima bedema nedostaje nekoliko slojeva zida. Uočeno je da je samo u jednom delu bedema očuvan površinski sloj, koji je nestao duž bedema čime su otvoreni unutrašnji slojevi kao i materijali od kojih su ovi slojevi izgrađeni, **Slika 34**.



**Slika 34.** Stanje severoistočnog bedema Tvrđave Bač, decembar 2014. godine

Mapiranjem prisutnih oštećenja na severoistočnom bedemu, utvrđeno je da se radi o zidanim strukturama visokog stepena oštećenja sa značajnim razlikama u stepenu destrukcije u odnosu na posmatranu visinu zida. U višim delovima bedema (površinski i drugi sloj, **Slika 35**) konstatovano je kraterno odvajanje, mahovine, lišajevi, više bilje i beličasti kristali soli u vidu eflorescencije. U nižim zonama bedema (treći i četvrti sloj, **Slika 35**) uočena su sledeća karakteristična oštećenja: pukotine, raslojavanje opeka, mrvljenje opeka i maltera i kraterno odvajanje. S obzirom na to da se u nižim delovima bedema uočava značajno veća degradacija konsitutivnih materijala nego u višim delovima bedema, a nije uočena eflorescencija, pretpostavlja se da u nižim zonama zida dolazi do subeflorescencije, što je potvrđeno laboratorijskim analizama prikazanim u poglavlju 5.1.4. koje sledi.



**Slika 35.** Stanje severoistočnog bedema Tvrđave Bač, decembar 2014. godine-  
mapiranje oštećenja

Pored uočenih oštećenja identifikovanih tokom istraživanja temeljne zone (arheološka iskopavanja), konstatovano je da temeljnu zonu zida čini nabijena zemlja (ilitska glina), **Prilog 2.** Ispitivanje gline temeljne zone severoistočnog bedema - rezultati istraživanja sprovedeni tokom **2013.godine**. Osim ilitske gline, koja je donor katjona prilikom formiranja rastvoljivih soli, u temeljnoj zoni uočen je značajan sadržaj nitrata (u 1g ispitivanog uzorka zemljišta konstatovano je 80 mg/l nitrata što u skladu sa procedurom opisanom u poglavlju 4

iznosi 8mg nitrata/g zemljišta), kao i prisustvo nitrifikujućih bakterija u toku čije metaboličke aktivnosti nastaju nitrati [67].

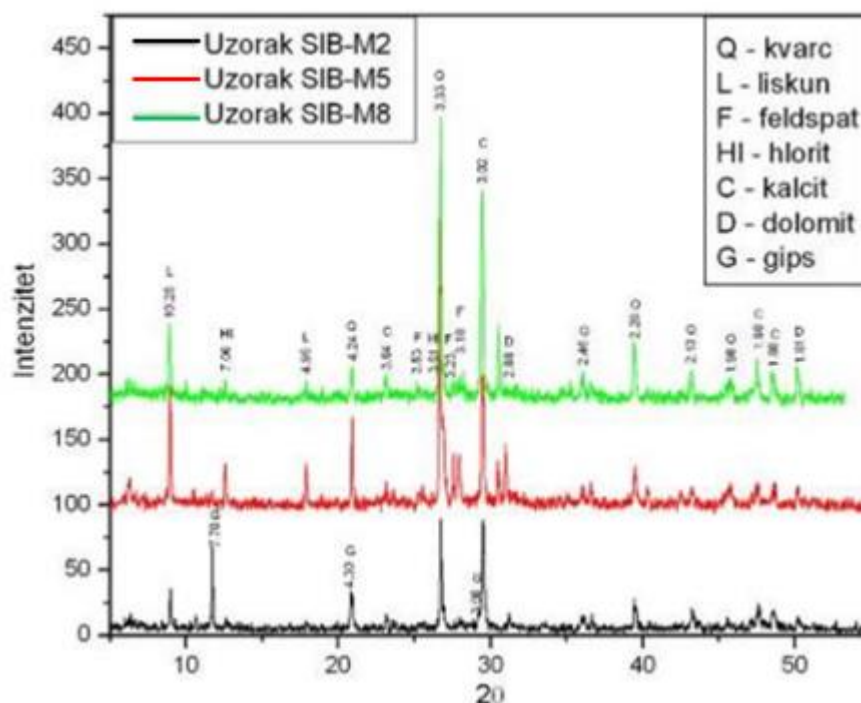
### 5.1.2. Ispitivanja uzoraka maltera severoistočnog bedema Tvrdave Bač

#### Hemijsko-mineraloška ispitivanja

Uzorci maltera uzorkovani su sa vertikale II, **Slika 24**, na različitim visinama kao što je prikazano u poglavlju 4. Rezultati ispitivanja hemijsko-mineraloških karakteristika prikazani su u **Tabeli 13** i na **Slici 36**.

**Tabela 13.** Hemijska analiza uzoraka maltera SIB-M2, SIB-M5 i SIB-M8 izraženih u mas. %

Uzorak	Visina uzorkovanja	gubitak žarenjem	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ukupno
SIB-M2	40 cm	18,68	44,48	1,68	20,86	7,38	3,02	0,32	2,01	98,43
SIB-M5	90 cm	15,42	47,06	1,60	14,36	8,42	10,2	0,41	2,68	100,09
SIB-M8	215 cm	19,46	44,62	1,68	11,82	9,32	8,82	0,11	2,92	98,75



**Slika 36.** Uporedna rendgenostrukturalna analiza uzoraka maltera

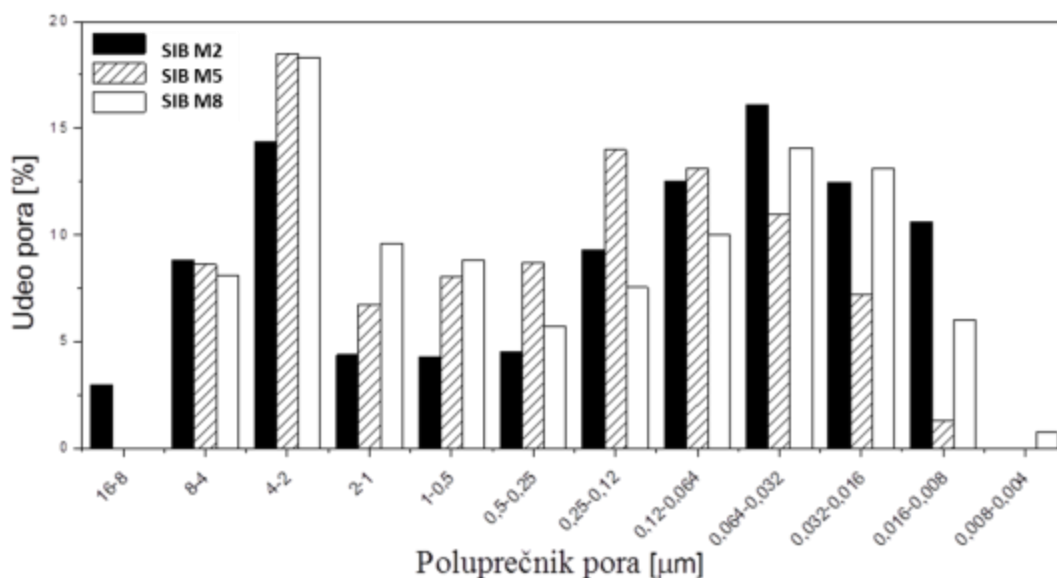


Na osnovu rezultata rendgenostrukturalne analize, **Slika 36**, konstatuje se prisustvo kvarca (Q), liskuna (L), feldspata (F), hlorita (Hl), kalcita (C) i dolomita (D) u svim ispitivanim uzorcima maltera. Pored navedenih mineralnih formi, u uzorku maltera SIB-M2, uzorkovanog na visini od 40 cm, konstatovano je i prisustvo minerala gipsa (G). Prisustvo identifikovanih mineralnih formi potvrđuje činjenicu da su ispitivani istorijski malteri na bazi kreča i peska uz dodatak gline. Prisustvo minerala hlorita i liskuna potvrđuju pucolanska svojstva ispitivanih maltera, gde je kao pucolan upotrebljena glina. Osim navedenog, rezultati hemijske analize ukazuju da je sadržaj alumosilikata (na osnovu mas. sadržaja  $Al_2O_3$ ) u uzorcima maltera značajno veći kod uzoraka izdvojenih na većim visinama uzorkovanja, što ukazuje na činjenicu da dolazi do obimnijeg ispiranja ovih minerala u nižim zonama zida.

Prisustvo mineralne forme gipsa kod uzorka maltera SIB-M2 (uzorkovanog sa visine od 40 cm) ukazuje na mogućnost odmakle faze kristalizacije sulfatnih soli, te stvaranja kalcijum-sulfata (gipsa) u reakciji sumpor-dioksida iz atmosfere i ispranog kalcijum-karbonata (kalcita). Formiranje gipsa započinje na površini, izazivajući napone u materijalu, i nastavlja se u mikropukotinama čime ova mineralna forma dobija dovoljno prostora za nukleaciju i rast kristala. Daljim rastom kristala gipsa nastaju nove pukotine što dovodi do pomeranja raspodele veličine pora ka većim poluprečnicima i stvaranje makropora, te do dalje destrukcije materijala. Uzimajući u obzir fazni sastav ispitivanih uzoraka maltera, uz pretpostavku da se radi o sistemima pripremanim na isti način, formiranje gipsa u nižim zonama bedema najverovatnije je posledica većeg sadržaja vlage na visini od 40 cm u odnosu na ostale visine uzorkovanja, što je u skladu sa mehanizmima kretanja vlage opisanim u poglavlju 2.1.1. (**Slika 3**).

#### *Teksturalna ispitivanja uzoraka maltera*

Rezultati teksturalne karakterizacije uzoraka maltera severoistočnog bedema prikazani su u **Tabeli 14** i na **Slici 37**.



**Slika 37.** Raspodela veličine poluprečnika pora uzoraka maltera

**Tabela 14.** Rezultati živine porozimetrije i niskotemperaturne adsorpcije azota uzoraka maltera

Visina uzorkovanja	Uzorak	Visina uzorkovanja	Živina porozimetrija		Niskotemperaturna adsorpcija	
			Kumulativna zapremina pora ( $\text{mm}^3/\text{g}$ )	Ukupna poroznost (%)	Specifična površina ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) – BET metoda	Maksimalni prečnik pora (nm)
40 cm	SIB-M2	40 cm	184,493	31,36	11,30	2,02
90 cm	SIB-M5	90 cm	174,082	30,63	9,76	1,88
215 cm	SIB-M8	215 cm	176,321	29,62	1,21	2,06

Na osnovu rezultata živine porozimetrije, svi uzorci maltera se mogu okarakterisati kao sistemi sa visokom vrednošću ukupne poroznosti, oko 30%. Dobijeni rezultati teksturalne karakterizacije ukazuju na različitu poroznu strukturu ispitivanih maltera. Naime, malteri SIB-M5 i SIB-M8 imaju dominantniji udeo pora u oblasti poluprečnika pora 4-2  $\mu\text{m}$  u poređenju sa malterom SIB-M2. Sa druge strane, u malteru SIB-M2 dominantniji je udeo sitnijih, kapilarnih pora (pore poluprečnika manje od 0,1  $\mu\text{m}$ ) i krupnijih pora, poluprečnika većih od 8  $\mu\text{m}$  u odnosu na maltere SIB-M5 i SIB-M8.

Na osnovu rezultata BET metode može se zaključiti da najveću vrednost specifične površine ima uzorak SIB-M2 (11,30  $\text{m}^2/\text{g}$ ) u odnosu na maltere SIB-M5 (9,76  $\text{m}^2/\text{g}$ ) i SIB-M8 (1,21  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

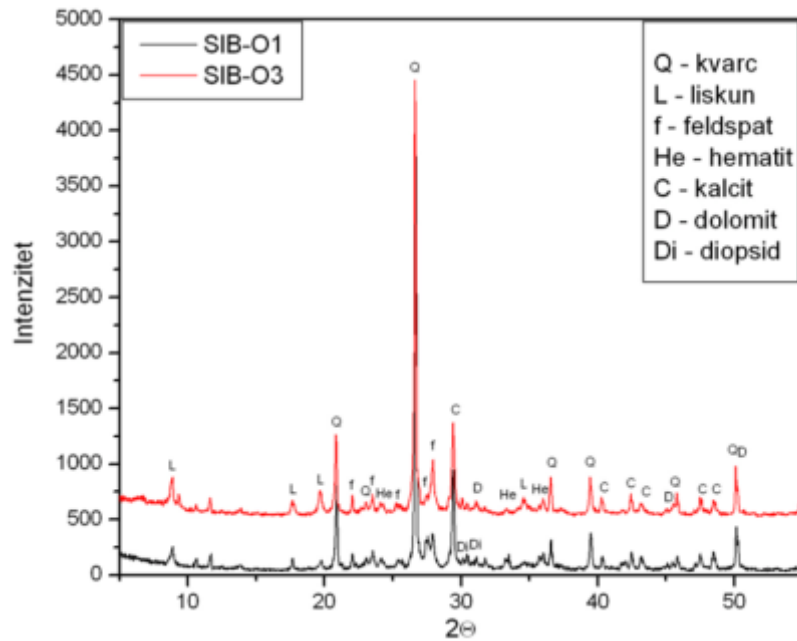
Različite vrednosti specifične površine ispitivanih uzoraka, kao i veoma različita porozna struktura (rezultati živine porozimetrije) nedvosmisleno ukazuju na prisustvo određenih mehanizama degradacije istorijskih maltera donje zone severno-istočnog bedema (visine do 40 cm).

### 5.1.3. Ispitivanja uzoraka opeka severoistočnog bedema Tvrđave Bač

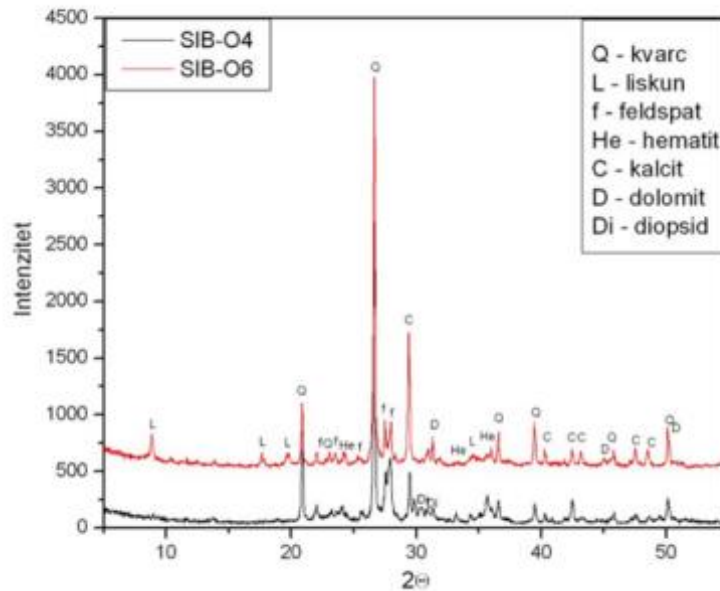
Uzorkovanje opeka urađeno je na istoj vertikali, vertikala II - **Slika 24**, i na identičnim visinama kao i u slučaju uzoraka maltera (SIB-M2, M5 i M8): 40, 90 i 215 cm. Na svim visinama odabrane su po dve opeke, jedna u vidno lošijem stanju u odnosu na drugu. Uzorci su obeleženi tako da opeke koje su označene manjim brojem na istoj visini predstavljaju sisteme koji su se nalazili u boljem stanju u trenutku uzorkovanja: opeke u boljem stanju SIB-O1, SIB-O4 i SIB-O7 i opeke u lošijem stanju SIB-O3, SIB-O6 i SIB-O9.

Mineraloška ispitivanja

Rezultati rendgenostrukturne analize opeka uzorkovanih sa iste visine prikazani su na Slikama 38 - 40.

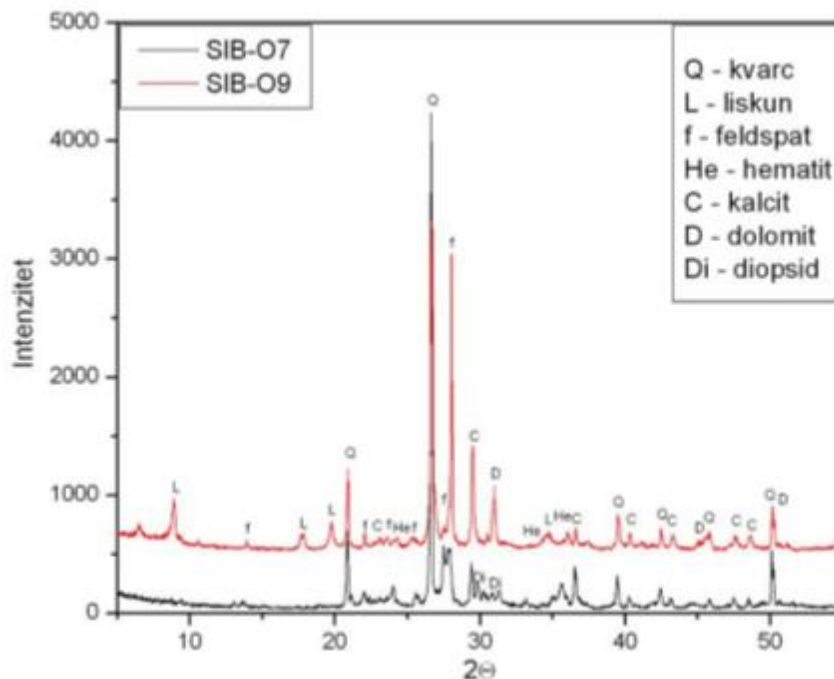


Slika 38. Upporedni prikaz rendgenograma uzoraka opeka SIB-O1 i SIB-O3



Slika 39. Upporedni prikaz rendgenograma uzoraka opeka SIB-O4 i SIB-O6



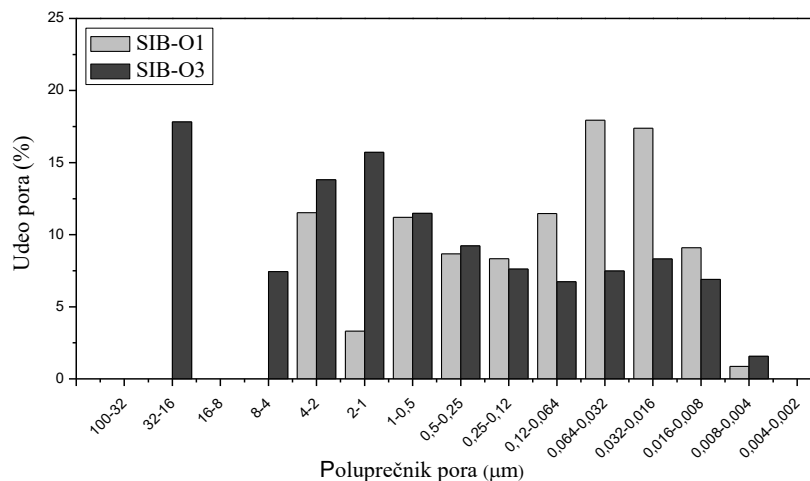


**Slika 40.** Uporedni prikaz rendgenograma uzoraka opeka SIB-O7 i SIB-O9

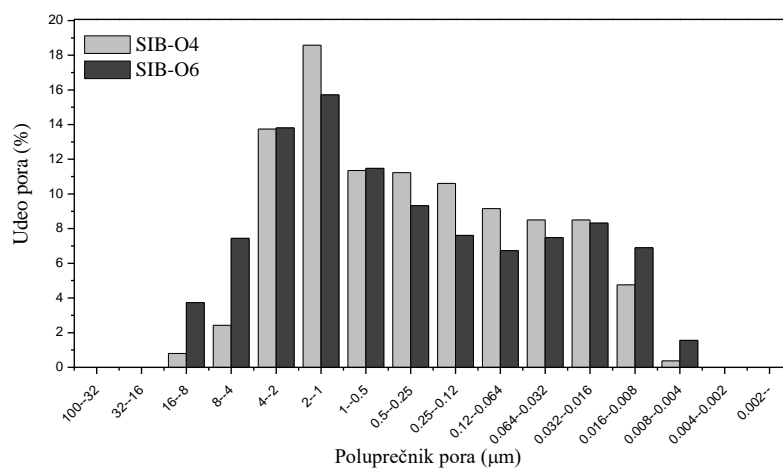
Na osnovu prikazanih rendgenograma opeka kod svih ispitivanih uzoraka identifikovano je prisustvo minerala kvarca (Q), liskuna (L), feldspata (F), kalcita (C) i hematita (He). U slučaju opeka koje su bile u boljem stanju (SIB-O1, SIB-O4 i SIB-O7) identifikovano je i prisustvo minerala diopsida (Di) koji nastaje na temperaturama od 900°C i karakterističan je u slučaju sistema sa visokim sadržajem karbonata u sirovinskoj smeši. U pogledu odnosa identifikovanih mineralnih formi, kod opeka koje su bile u lošijem stanju (SIB-O3, SIB-O6 i SIB-O9) identifikovano je i prisustvo minerala liskuna (L). Prisustvo liskuna u ispitivanim uzorcima opeka uz odsustvo diopsida ukazuje da je temperatura pečenja opeka u lošijem stanju bila niža. Naime, za liskune je karakteristično da se razlažu u temperaturnom intervalu od 700 do 900 °C. Veći sadržaj liskuna ispitivane uzorke opeka čini ranjivijim na procese (dejstvo mraza i niskih temperatura, mikrobiološka korozija) koji se neminovno odvijaju tokom dugotrajnog izlaganja atmosferskim uticajima [55].

#### *Teksturalna ispitivanja uzoraka opeka*

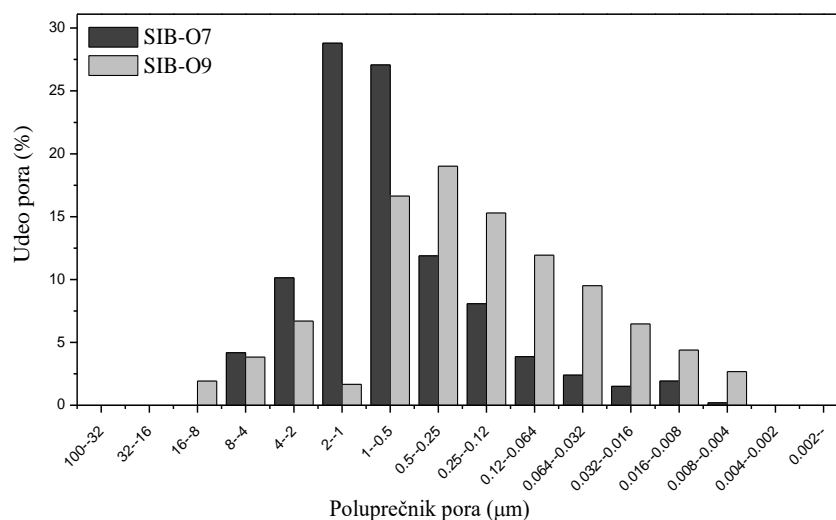
Rezultati teksturalne karakterizacije uzoraka opeka sa severoistočnog bedema prikazani su u **Tabeli 15** i na **Slikama 41 – 43**.



**Slika 41.** Raspodela veličina poluprečnika pora uzoraka opeka SIB-O1 i SIB-O3



**Slika 42.** Raspodela veličina poluprečnika pora uzoraka opeka SIB-O4 i SIB-O6



**Slika 43.** Raspodela veličina poluprečnika pora uzoraka opeka SIB-O7 i SIB-O9

**Tabela 15.** Rezultati živine porozimetrija i niskotemperaturne adsorpcije azota uzoraka opeka

Visina uzorkovanja	Uzorak	Živina porozimetrija		Niskotemperaturna adsorpcija	
		Kumulativna zapremina pora, mm <sup>3</sup> /g	Ukupna poroznost, %	Specifična površina, m <sup>2</sup> /g – BET metoda	Maksimalni prečnik pora (nm)
40 cm	SIB-O1	140,24	23,8	16,99	25,41
	SIB-O3	145,63	26,5	6,49	2,03
90 cm	SIB-O4	120,78	23,8	5,43	3,26
	SIB-O6	142,36	21,7	11,82	1,91
215 cm	SIB-O7	215,21	34,1	0,32	8,97
	SIB-O9	176,21	31,36	12,17	1,90

Na osnovu rezultata živine porozimetrije, **Tabela 15**, kod uzoraka opeka uzorkovanih sa visina 90 i 215 cm može se zaključiti da opeke koje su bile u boljem stanju (SIB-O4 i SIB-O7) imaju veće vrednosti ukupne poroznosti od opeka koje su bile u lošijem stanju (SIB-O6 i SIB-O9). U slučaju opeka koje su se nalazile na najnižoj visini uzorkovanja (40 cm) ovaj trend je obrnut: veće vrednosti ukupne poroznosti zabeležene su kod opeka u lošijem stanju u trenutku uzorkovanja (SIB-O3), u odnosu na opeke u dobrom stanju (SIB-O1). U pogledu specifične površine, kod opeka u boljem stanju, uzorkovanih na visini od 40 cm izmerena je značajno veća vrednost u odnosu na opeke u lošijem stanju. Za ostale visine uzorkovanja (90 i 215 cm) utvrđene su veće vrednosti specifične površine kod uzoraka opeka u lošijem stanju (SIB-O6 i SIB-O9) nego u uzorcima opeka u boljem stanju (SIB-O4 i SIB-O7). Povećane vrednosti specifične površine u slučaju opeka u lošijem stanju na visinama uzorkovanja od 90 i 215 cm ukazuju na razvijeniju mrežu sitnih pora, ali takođe mogu biti i posledica prisustva kristala soli na zidovima pora. Analiza raspodele veličina pora ukazuje na pomeranje poluprečnika pora ka većim vrednostima u slučaju opeka u dobrom stanju u odnosu na opeke u lošem stanju za sve tri visine uzorkovanja, **Slike 41 – 43**. Pomeranje raspodele veličine pora ka većim vrednostima poluprečnika najčešće se pripisuje cikličnim mehanizmima dejstva leda-vode i kristalizaciji rastvorljivih soli.

#### ***5.1.4. Ispitivanja prisustva rastvorljivih soli i analiza mehanizama degradacije***

Ispitivanja prisustva rastvorljivih soli urađena su za sve uzorke maltera i opeka uzorkovanih 2014. godine, na odabranoj vertikali (vertkala II, **Slika 23**). Osim ovih uzoraka, ispitane su opeke i malteri uzorkovani sa 3 vertikale istog zida 2013. godine (vertikale I, II i III, **Slika 23**), kada je uzorkovana i ispitana zemlja iz temeljne zone zida. S obzirom na to da

je pregledom dostupne literature konstatovano da su nitrati, sulfati i hloridi najštetnije soli u pogledu degradacije materijala kulturnog nasleđa, rezultati njihovog sadržaja u ispitivanim uzorcima opeka i maltera su prikazani u **Tabeli 16**, dok je kompletna raspodela anjona i katjona u ispitivanjima iz 2014. godine i 2013. godine prikazana u **Prilogu 4** rada.

**Tabela 16.** Sadržaj nitrata, hlorida i sulfata u uzorcima istorijskih opeka i maltera

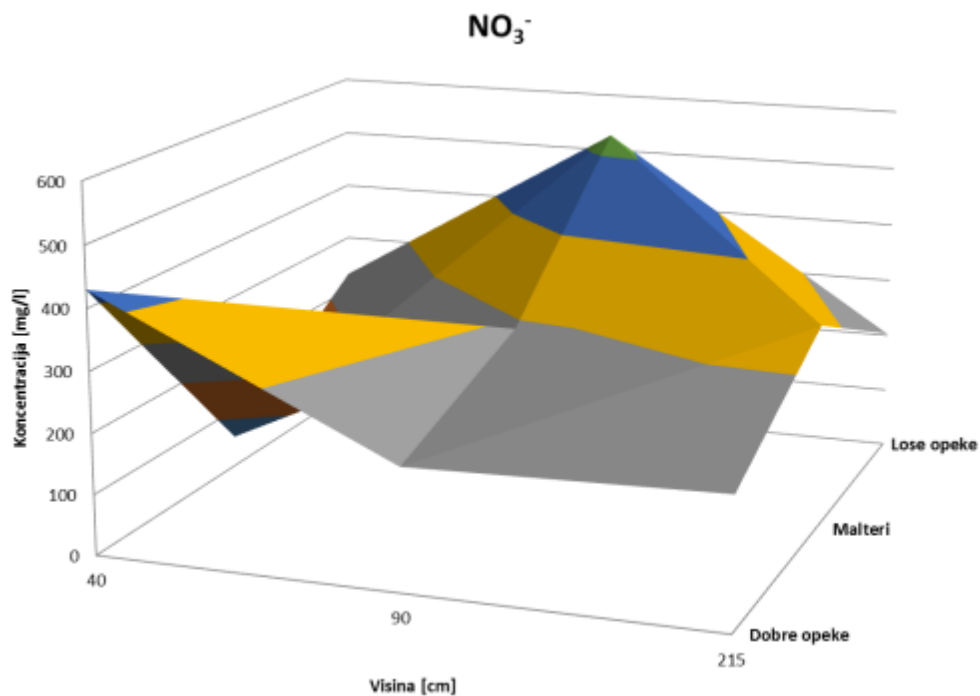
UZORCI OPEKA								
Uzorak /Visina uzorkovanja	SIB-O1 40cm	SIB-O3 40cm	SIB-O4 90cm	SIB-O6 90cm	SIB-O7 215cm	SIB-O9 215cm	II-O6 50 cm	II-O8 215 cm
Joni/ period uzorkovanja	Decembar 2014.						April 2013.	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	144	38	30	46	51	34	33,43	126
Cl <sup>-</sup> [mg/l]	83	241	34	73	35,5	36	90,32	90,78
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	430	230	200	527	213	203	663	250
UZORCI MALTERA								
Uzorak/Visina uzorkovanja	SIB-O2 40cm	SIB-O5 90 cm		SIB-O8 215cm	II-M5 50 cm	II-M7 215cm		
Joni/ period uzorkovanja	Decembar 2014.					April 2013.		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	584	70		24	36,19	78,58		
Cl <sup>-</sup> [mg/l]	18	66		74	53,27	59,51		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	52	290		340	260	97,82		

U svim ispitivanim uzorcima identifikovano je značajno prisustvo anjona: nitrata, sulfata i hlorida, **Tabela 16**. Dobijeni rezultati ukazuju na činjenicu da se ciklusi rastvaranja i kristalizacije rastvorljivih soli mogu smatrati jednim od glavnih uzročnika degradacije severoistočnog bedema Tvrđave. Naime, u slučaju kad u građevinskim materijalima postoji više vrsta rastvorljivih soli (više vrsta anjona) materijali su značajno ugroženiji destrukcijom u vidu spršivanja, čak i ako je njihov ukupan sadržaj manji nego u slučaju prisustva jedne vrste rastvorljivih soli, [24]. Utvrđeni sadržaj rastvorljivih soli svrstava oštećenja severoistočnog bedema u oštećenja IV i najvećeg stepena gde se u kratkom vremenu očekuje dezintegracija materijala, **Tabela 5**.

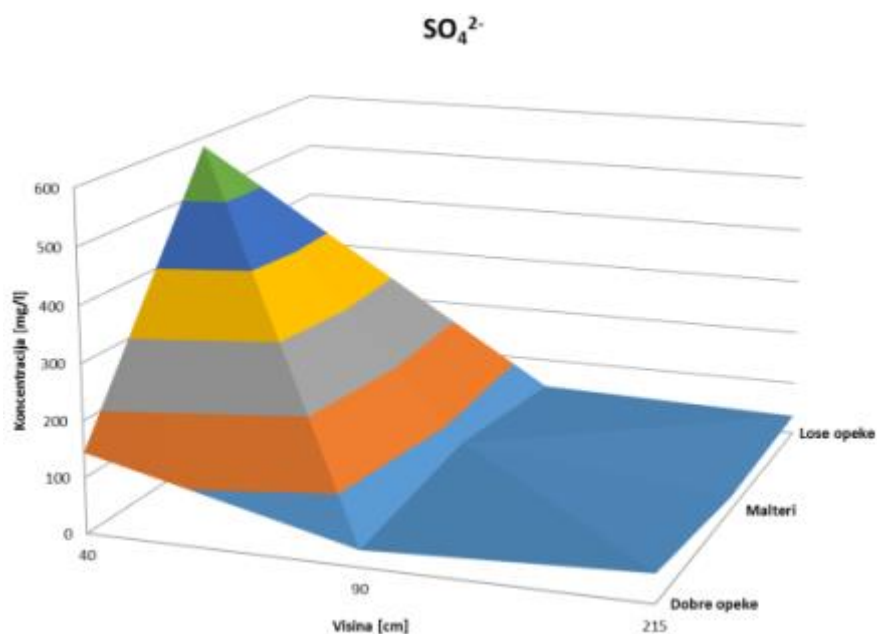
Opštom analizom rezultata jonske hromatografije svih ispitivanih uzoraka utvrđen je najveći ukupni sadržaj nitrata, zatim hlorida i na kraju sulfata. Najveći sadržaj nitrata jona javlja se na visini uzorkovanja od 90 cm, dok je najveći sadržaj sulfata i hlorida konstatovan na visini uzorkovanja od 40 cm, **Tabela 16**.

*Raspodela jona rastvorljivih soli po visinama severoistočnog bedema*

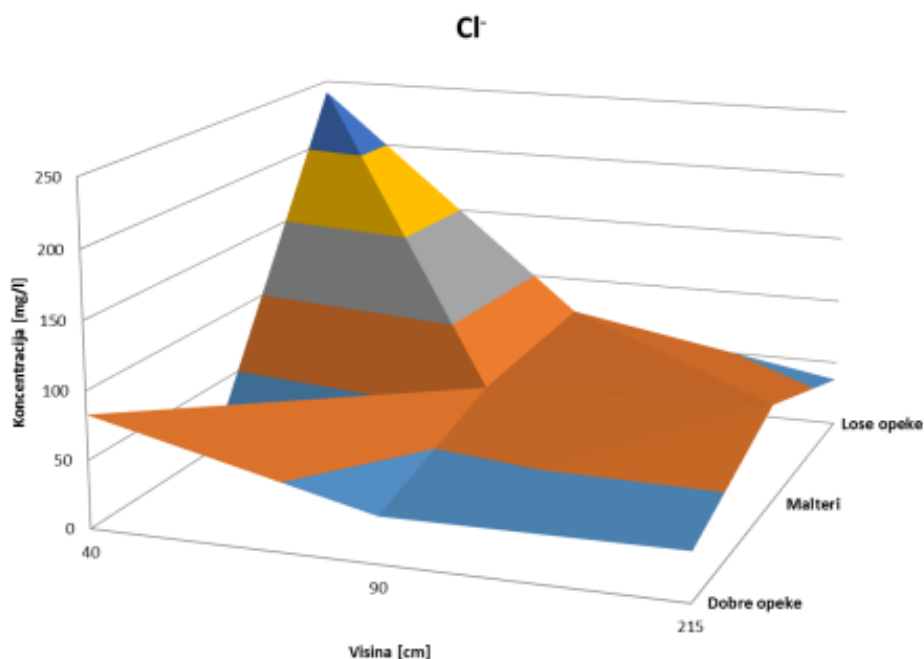
Raspodela nitratnih, sulfatnih i hloridnih anjona po visinama uzorkovanja prikazana je na **Slikama 44 - 46**.



**Slika 44.** Raspodela nitrata po visini severoistočnog bedema (2014. god.)



**Slika 45.** Raspodela sulfata po visini severoistočnog bedema (2014. god.)



**Slika 46.** Raspodela hlorida po visini severoistočnog bedema (2014. god.)

Na osnovu prikazane raspodele rastvorljivih soli, **Slike od 44 do 46** moguće je zaključiti kako se ostvaruje kretanje analiziranih jona po visinama II vertikalne severoistočnog bedema.

#### **Visina uzorkovanja 40 cm**

Najveći sadržaj nitrata konstatovan je u slučaju površinskih delova opeke koja je bila u boljem stanju (SIB-O1). Može se pretpostaviti da su teksturalne karakteristike ove opeke takve da omogućavaju lakšu kristalizaciju nitratnih soli u odnosu na opeku SIB-O3 (u lošem stanju). Ova činjenica se potvrđuje identifikovanim većim udelom sitnijih pora poluprečnika ispod  $0,032 \mu\text{m}$  što omogućava lakše dostizanje zasićenja rastvora soli u porama materijala te njihovu kristalizaciju, **Slika 40**. Osim navednog, za uzorak SIB O1 konstatovana je i veća vrednost specifične površine  $16,99 \text{ m}^2/\text{g}$  u odnosu na uzorak SIB-O3 (vrednost specifične površine  $6,49 \text{ m}^2/\text{g}$ ) što je odziv rastresitije strukture u unutrašnjosti poroznog materijala SIB-O1.

Značajan sadržaj sulfatnih anjona u uzorku maltera konstatovan je na visini uzorkovanja od 40 cm (SIB M2). Ovakva raspodela sulfata posledica je činjenice da sulfatni anjoni imaju značajno veću zapreminu od nitratnih anjona te onemogućavaju njihovu kristalizaciju zbog čega je kod ispitivanog uzorka M2 utvrđen mali sadržaj nitrata na visini od 40 cm. Takođe treba imati u vidu da su sulfati manje rastvorne soli od nitrata, pa je njihova akumulacija na nižim visinama očekivana, budući da je nivo vlage, koja se diže iz temeljnih zona, veći u nižim delovima zidanih struktura, **Slika 3**. Dobijeni rezultati su u skladu i sa XRD analizom, **Slika 35**, kojom je identifikovano prisustvo gipsa samo u uzorku maltera sa visine uzorkovanja od 40 cm. Osim uzorka maltera SIB-M2 u svim ostalim uzorcima i visinama uzorkovanja utvrđen je manji udeo sulfatnih u odnosu na nitratne i hloridne jone. Mali sadržaj

sulfatnih soli u ispitivanim uzorcima opeka može ukazivati ili na činjenicu da su sulfatne soli formirane u vidu kriptoflorescencije te nisu identifikovane u površinskim slojevima ispitivanih uzoraka ili da ne dolazi do njihovog formiranja u meri u kojoj nastaju nitratne soli.

Najveći sadržaj hloridnih anjona utvrđen je na visini od 40 cm u slučaju loših opeka (240 mg/L). Budući da se radi o solima koje izazivaju velike kristalizacione pritiske (50 MPa), evidentno je da prisustvo hlorida značajno utiče na degradiranje opeka u nižim zonama zida.

#### ***Visina uzorkovanja 90 cm***

U odnosu na visinu uzorkovanja od 40 cm, na visini od 90 cm uočava se različit trend – utvrđen je najveći sadržaj nitrata u slučaju loše opeke SIB-O6. Kod ovog uzorka veći je sadržaj sitnijih pora ispod 0,032  $\mu\text{m}$ , te je moguće pretpostaviti da je došlo do lakše dostizanje zasićenja rastvora nitrata i kristalizacije. Takođe, vrednosti specifične površine kod uzorka SIB-O6 (12,17  $\text{m}^2/\text{g}$ ) su značajno veće nego kod uzorka SIB-O4 (0,32  $\text{m}^2/\text{g}$ ), što može biti posledica povećanog sadržaja kristala soli u porama uzorka SIB-O6 (opeka lošijeg stanja).

S obzirom na konstatovanu akumulaciju sulfata u nižim zonama zida (visina uzorkovanja 40 cm, uzorci maltera) njegovo prisustvo u višim zonama zida ne može smatrati značajnim destruktivnim faktorom.

#### ***Visina uzorkovanja 215 cm***

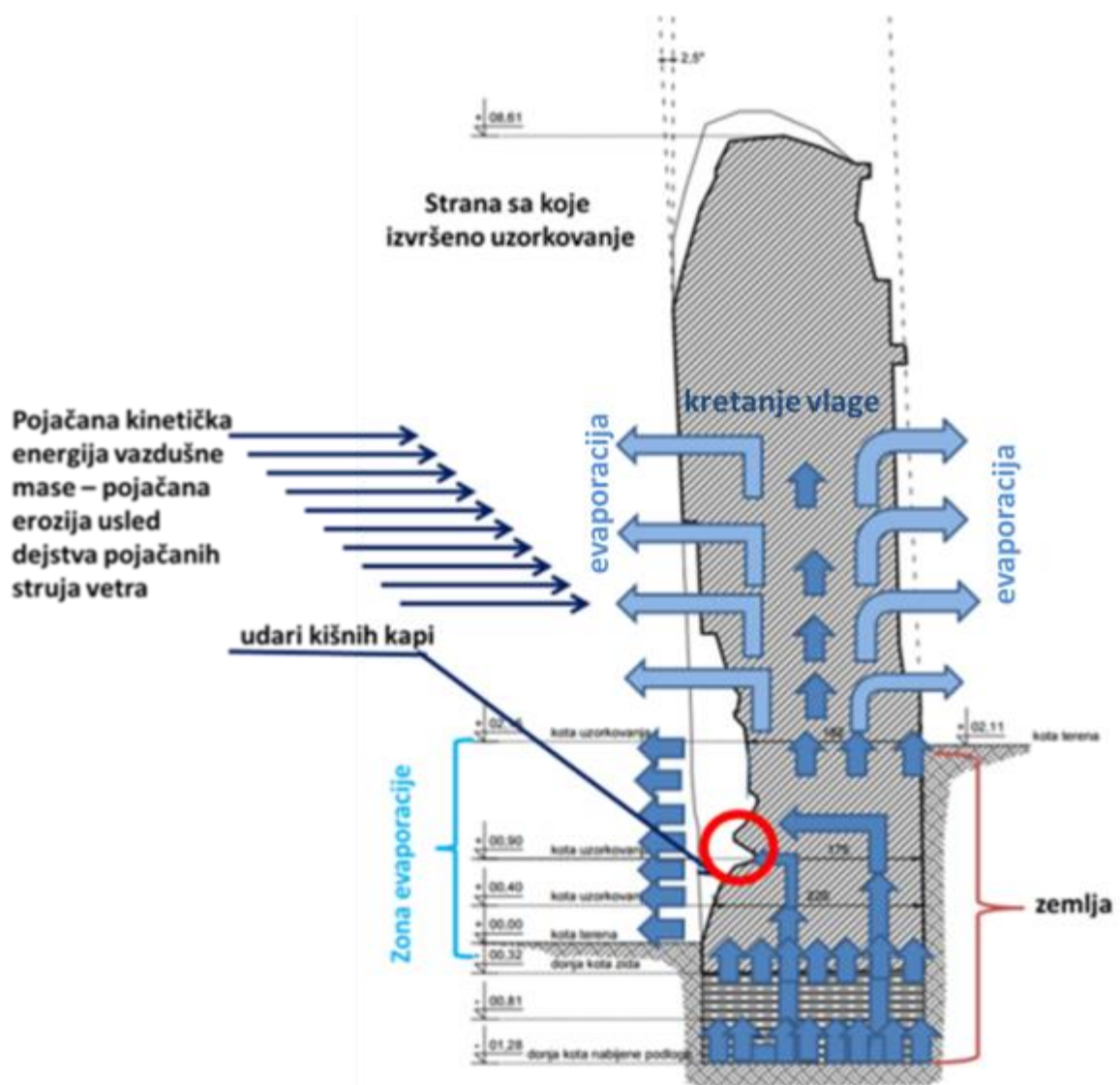
Na visini od 215 cm uočava se približno isti sadržaj nitratnih i hloridnih jona i u uzorcima ispitivanih opeka koje su bile u lošijem i u boljem stanju. Sadržaj nitratnih anjona na ovoj visini predstavlja značajan degradacioni faktor, dok se identifikovani sadržaj hlorida može smatrati zanemarljivim u pogledu degradacije ispitivanih uzoraka opeke (ispod 50 mg/L).

Sadržaj nitrata u uzorcima maltera raste sa porastom visine uzorkovanja tako da je najmanji sadržaj nitrata u malterima na visini od 40 cm, srednji na visini od 90 cm i najveći na visini od 215 cm.

S obzirom na povećan sadržaj identifikovanih katjona, **Prilog 4.**, moguće je pretpostaviti više vrsta interekcije između jona temeljne zone i jona koji se izvlače iz strukture poroznih degradiranih materijala. Katjoni se mogu poticati iz liskuna nedovoljno pečenih struktura opeka ili iz maltera u kojima je prilikom komponovanja malterskih smeša dodavana glina ili glinoviti pesak koji nije ušao u reakciju sa krečom te nije formirao kalcijum-silikohidrate. Pored pomenutog izvora katjona, njihov izvor može biti i nabijena zemlja u temeljnoj zoni severoistočnog bedema na bazi ilitskih minerala, koji u uslovima povećane vlažnosti predstavljaju donore katjona, koji se kreću od temeljne zone (uslovi povećane vlažnosti) ka zoni isparavanja gde se akumuliraju. Osim temeljne zone, donori katjona mogu biti malteri kod kojih sadržaj alumosilikatnih mineralnih formi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) raste sa povećanjem visine uzorkovanja, što navodi na činjenicu da dolazi do ispiranja ovih minerala u nižim zonama zida.

### Uticaoj konstrukcijskih karakteristika severoistočnog bedema

Pored svih konstatovanih uzroka degradacije materijala severoistočnog bedema, značajan uticaj na njegovo propadanje imaju i konstrukcione karakteristike, **Slika 47**. Naime, suprotna strana severoistočnog bedema od strane na kojoj je izvršeno uzorkovanje je prekrivena zemljom do visine od 211 cm, zbog čega strana zida koja nije prekrivena zemljom predstavlja zonu povećanog isparavanja, tj. površinu slobodnu za kristalizaciju rastvorljivih soli. Osim toga, na visini od 90 cm severoistočni bedem je najtanji (**Slika 47** - zaokružen detalj) pa je i brzina isparavanja najveća u odnosu na ostale visine uzorkovanja, što objašnjava utvrđen ukupan sadržaj rastvorljivih soli na ovoj visini uzorkovanja (**Tabela 16**).



**Slika 47.** Konstrukcione karakteristike severoistočnog bedema, Tvrđava Bač (kretanje vlage-tamno plave strelice; evaporacija- svetlo plave strelice)

Prikazane karakteristike zida i njegovih konsitutivnih elemenata, kao i utvrđen sadržaj jona rastvorljivih soli dokazuju da su najznačajniji uzroci degradacije severno-istočnog



bedema nedovoljno pečene strukture opeka i dejstvo rastvorljivih soli čiji su ciklusi uslovljeni kretanjem i evaporacijom vlage, **Slika 48**. Osim toga, temeljnu zonu bedema čini nabijena zemlja koja je nosioc vlage i jona rastvorljivih soli (katjona i nitratnih anjona, **Prilozi 2 i 3**). Ovakve karakteristike bedema omogućavaju kretanje vlage sa jonima rastvornih soli (u najvećoj meri nitrata), kao i cikličnu kristalizaciju i rastvaranje identifikovanih soli, što dovodi do formiranja velikih kristalizacionih pritisaka (soli nitrata i hlorida) i pritisaka hidratacije (sulfatnih soli) koji predstavljaju najrazornije uzročnike degradacije građevinskih materijala. Na osnovu iznetih rezultata dijagnostike stanja severoistočnog bedema moguće je šematski prikazati uzroke, mehanizme i posledice degradacije konstitutivnih elemenata bedema, **Slika 48**.



**Slika 48.** Uzroci, posledice i mehanizmi degradacije prisutni na severoistočnom bedemu

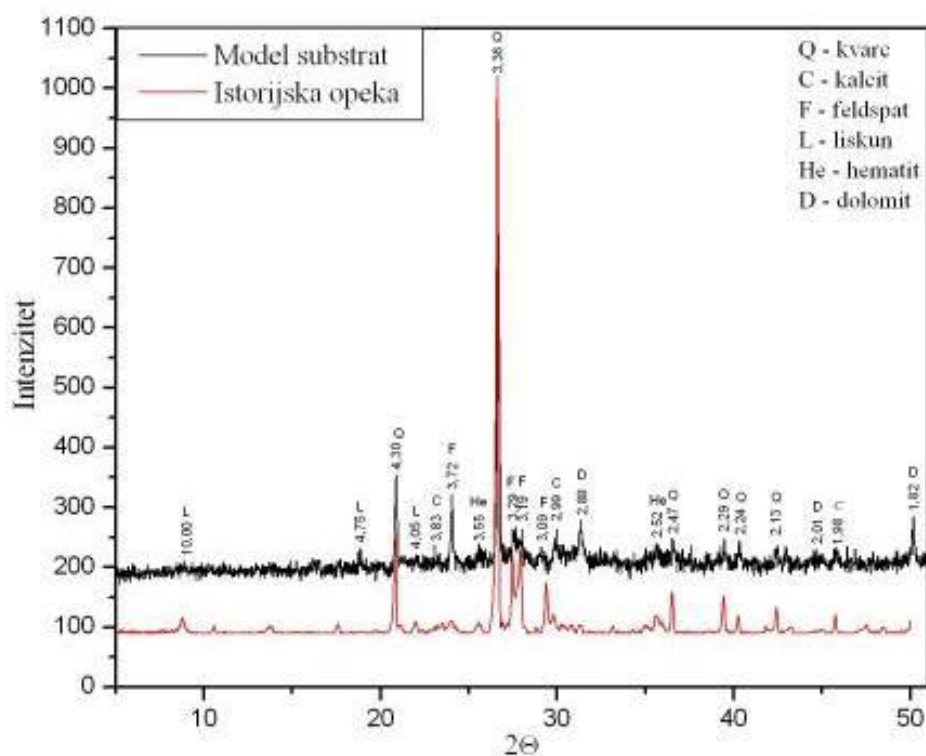
Na osnovu iznetih rezultata i šematskog prikaza datog na **Slici 47** moguće je zaključiti da su osnovni **uzroci** propadanja konstitutivnih elemenata severoistočnog bedema njegove konstrukcione karakteristike (prekrivenost zida zemljom samo sa jedne strane i iliitska glina u temeljnoj zoni), kao i svojstva građevinskih materijala (nedovoljno pečene strukture opeka proizvedene različitom tehnologijom i malteri). **Mehanizam** koji u značajnoj meri doprinosi pomenutoj degradaciji je ciklična kristalizacija rastvorljivih soli u čijoj izgradnji učestvuju joni iz temeljne zone (iliitska glina), koji se zajedno sa vlagom kreću u više zone bedema. Budući da je dejstvo rastvorljivih soli označeno kao jedan od najdestruktivnijih mehanizama degradacije objekata kulturnog nasleđa, a da je njihov sadržaj u severoistočnom bedemu takav da izaziva oštećenja IV stepena (značajna destrukcija materijala) tokom godina eksploatacije

došlo je do ljušpanja, mrvljenja, kraternog odvajanja i na nekim mestima i do potpune dezintegracije opeka i maltera što predstavlja *posledice* opisanih procesa.

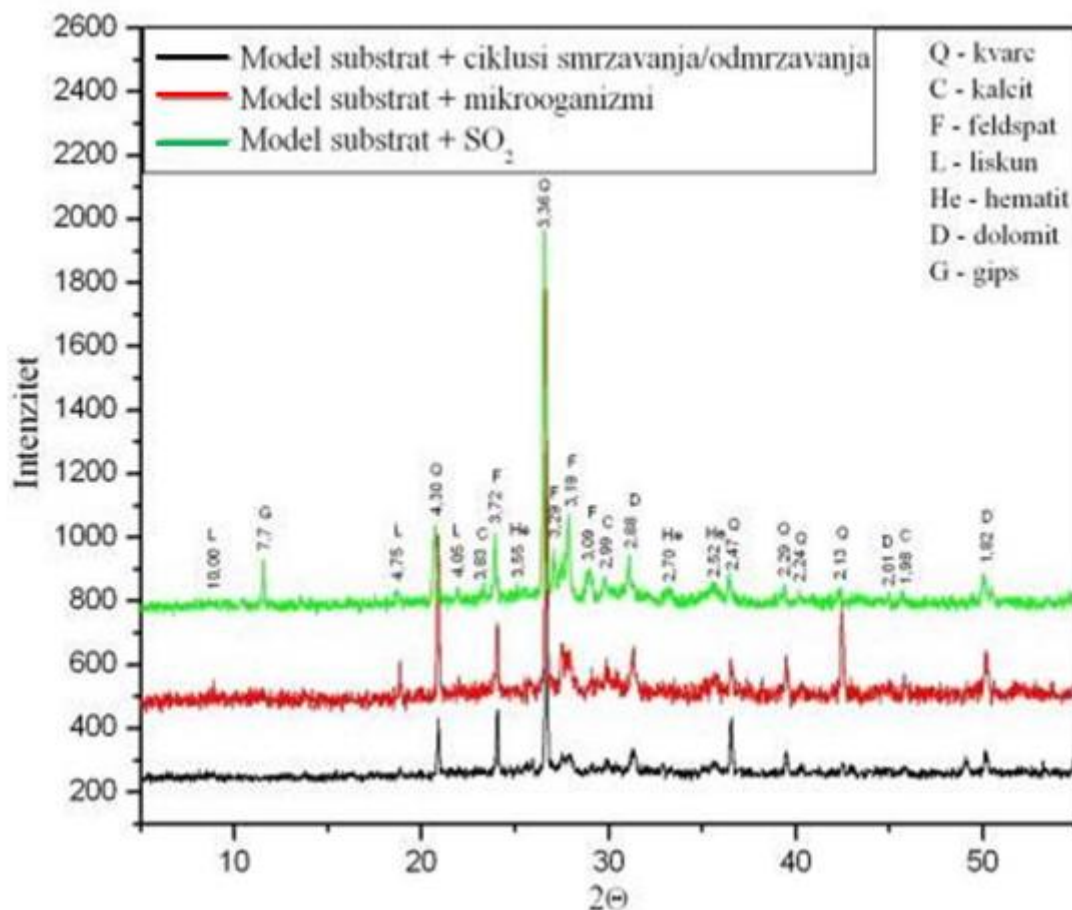
## 5.2. KARAKTERIZACIJA PRIPREMLJENIH MODEL SUPSTRATA I ISTORIJSKIH OPEKA

U okviru eksperimentalnog dela rada, a na osnovu rezultata dijagnostike stanja, postavljeni su sirovinski sastav i procesni parametri (režimi sušenja i termičkog tretmana pečenja) proizvodnje model supstrata i metodologija njihovog starenja. Nakon svake primenjenje metode starenja urađena je paralelna karakterizacija sa istorijskim opekama.

U okviru ove disertacije od svih uzoraka opeka ispitivanih u toku faze 1, kao istorijski materijal za paralelnu karakterizaciju sa pripremljenim modelima upotrebljena je opeka koja se nalazila u dobrom stanju, ali je imala najveću vrednost ukupne poroznosti (opeka SIB-O7), **Tabela 14**. Rezultati ispitivanja pripremljenih i ostarenih model substrata dati su na **Slikama 49 i 50** i u **Tabeli 17**. Rezultati koji nisu izloženi u doktorskoj disertaciji u vezi sa ostarenim model supstratima su dostupni u okviru naučnih publikacija koje su rezultat FP 7 HEROMAT projekta [59].



**Slika 49.** Uporedna XRD analiza model supstrata pre kontaminacije i istorijske opeke SIB O7



**Slika 50.** Uporedna XRD analiza ostarenih laboratorijskih modela (ciklusi mržnjenja, izduvnih gasova, dejstvo mikroorganizama)

Na osnovu prikazanih rezultata vidi se da pripremljeni modeli poseduju skoro isti mineraloški sastav kao i istorijska opeka SIB O7, na osnovu čega se zaključuje da je odabran adekvatan sirovinski sastav, kao i režimi sušenja i pečenja modela. Analiza rendgenograma nakon starenja model supstrata, osim identičnog mineraloškog sastava, ukazala je i na prisustvo novih kristalnih formi kao posledice primenjene metode starenja. Identifikovano je prisustvo kalcijum - sulfata u slučaju starenja pripremljenih model supstrata dejstvom sumpor-dioksida. Ovaj rezultat je i očekivan jer su pripremljeni model supstrati karbonatni sistemi osetljivi na dejstvo izduvnih gasova (identifikovani kalcijum – sulfat (gips) produkt degradacije primenjene metode starenja). Nakon primene ciklusa zamrzavanja kao i nakon rasta i razvoja zasejanih mikroorganizama nije identifikovana nijedna nova kristalna forma kao produkt degradacije laboratorijskog starenja model supstrata.

Nakon sprovedenog postupka kontaminacije pripremljeni modeli poseduju približnu vrednost ukupne poroznosti kao i istorijska opeka SIB O7 (oko 30%), **Tabela 17** . U pogledu uticaja metode starenja na površinske karakteristike pripremljenih modela, utvrđeno je da se mikrobiološkim starenjem dobijaju skoro identične vrednosti površinskih karakteristika (ugao kvašenja i mikrotvrdoća) istorijskih opeka i ostarenih modela.

**Tabela 17.** Rezultati živine porozimetrije i površinskih karakteristika istorijskih opeka i laboratorijski pripremljenih i ostarenih model supstrata

Karakteristika	Istorijska opeka	Pripremljeni model supstrati	Ostareni model supstrati (zamrzavanje)	Ostareni model supstrati (sumpor-dioksid)	Ostareni model supstrati (mikrobiološko starenje)	Model kontaminiran nitratnim solima
Ukupna poroznost [%]	34,1	45,36	44,13	33,82	36,25	31,39
Ugao kvašenja [°]	87,72	73,62	72,11	86,04	84,61	80,63
Mikrotvrdoća [HV]	19,3	64,71	35,15	27,11	15,24	55,41

Na osnovu svih iznetih rezultata, kao i rezultata objavljenih u okviru naučnih publikacija i projekta HEROMAT [55,68], odlučeno je da se kao modeli za praćenje efikasnosti novoprojektovanih desalinacionih sistema koriste modeli pripremljeni kontaminacijom model supstrata nitratnim solima.

### 5.3. PROJEKTOVANJE I PRIMENA BIOAKTIVNIH SISTEMA

Projektovanje bioaktivnih sistema izvršeno je u skladu sa postupkom prikazanim u okviru eksperimentalnog dela, **Slika 29**.

#### *5.3.1. Projektovanje pulpi kao nosača mikrobiološke kulture i njihova eliminaciona ispitivanja*

Pulpe (komercijalni ili novoprojektovani sistemi) su pripremljene variranjem masenog udela čvrstih komponenti i vode. Prilikom pripreme pulpi, komponente su umešavane u suvom stanju oko 1 min, zatim je u tu smešu dodata voda (do željene konzistencije) i sve zajedno je ručno mešano još 3 min. Ovako pripremljene pulpe su odlagane u zatvorene plastične kutije u kojima su odstojale najmanje 24h pre primene ili ispitivanja. Za pripremu pulpi upotrebljene su sledeće sirovine: kaolin-K, kvarcni pesak-P, talk-T, celuloza-C, laki agregat-L i agar-A. Kaolin, pesak i celuloza se navode u dostupnim publikacijama, kao komponente komercijalno dostupnih desalinacionih sistema [13–15, 69]. Osim toga, celulozna pulpa predstavlja i najšire primenjivani desalinacioni sistem u konzervatorskoj praksi [26]. Upotreba ostalih nabrojanih komponenti se ne može naći u dostupnim publikacijama.

Kaolin upotrebljen prilikom pripreme pulpi predstavlja industrijsku sirovinu, mlevenu kaolinsku glinu veličine čestica ispod 43  $\mu\text{m}$ . Upotrebljeni kvarcni pesak je industrijska sirovina, kvarcni livački pesak, sa česticama veličine ispod 710  $\mu\text{m}$ , od kojih su najzastupljenije čestice veličine 180  $\mu\text{m}$  (od 35 do 45%). Celuloza upotrebljena kao komponenta za pripremu pulpi je materijal koji je u velikoj upotrebi u konzervatorskoj praksi i predstavlja celulozna vlakna biljnog porekla koja u kontaktu sa vodom ispoljavaju neutralnu vrednost pH. Talk upotrebljen za pripremu pulpi je industrijski mleveni talk veličine čestica ispod 6,5  $\mu\text{m}$ . Prilikom projektovanja pulpi željenih karakteristika talk je odabran zbog činjenice da se radi o slojevitom silikatu,  $(\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2)$ , koji za razliku od kaolina ispoljava, potpuno suprotnu, hidrofobnu prirodu uz postojanje slabih hidrofilnih centara na ivicama bazalnih ravni [74]. Pored prirode samog talka, ova sirovina je upotrebljena i zbog modifikacije poroznosti projektovanih pulpi budući da je prosečna veličina njegovih čestica šest i po puta manja od prosečne veličine čestica kaolina. Upotrebljeni laki agregat je projektovan na Tehnološkom fakultetu na Katedri za inženjerstvo materijala u okviru Eureka projekta E!4969 [71]. U pitanju je dvofrakcijski materijal u pogledu veličine granula: oznaka L>1,6 –agregat sa prečnikom granula iznad 1,6 mm; L<1,6 mm-agregat sa prečnikom granula ispod 1,6 mm. Sve upotrebljene sirovine, osim lakog agregata, su lako dostupni i jeftini industrijski materijali. Pripremljene su dve grupe pulpi i njihov sastav dat je u **Tabeli 18**: u prvoj grupi nalaze se pulpe čiji je sastav literaturno poznat (Pulpe od P1 do P5), dok su u drugoj grupi novoprojektovani sistemi (Pulpe od P6 do P11).

Osnovni zahtev koje su pripremljene pulpe trebalo da zadovolje bio je dobijanje sistema koji je bilo moguće naneti na vertikalnu površinu (da se neodvajaju i neotpadaju). Kao model

vertikalnog zida upotrebljen je glineni crep. Ukoliko su pripremljene pulpe zadovoljile ovaj prvi kriterijum, one su dalje ispitivane (u plastičnim petri pločama) u pogledu vizuelnog izgleda, gustine, brzine sušenja, sadržaja vlage i procenta skupljanja u periodu od dve nedelje, **Tabela 18**. Na osnovu ovih karakteristika odabrani su sistemi koji su dalje ispitivani.

**Tabela 18.** Vizuelna ocena ponašanja pulpi u toku 2 nedelje sušenja na sobnim uslovima

Oznaka	Sastav*	VIZUELNA PROCENA IZGLEDA PULPI NAKON		
		24h	5 dana	2 nedelje
P1	K	pucanje pulpe	Popucala	Potpuno ispucala po celoj zapremini
P2	K:P=1:2	pucanje pulpe	Ispucala	Duboke pukotine
P3	K:P=1:5	nema promena	Bez promena	Odvajanje od petri ploče
P4	C	nema promena	Odvajanje od petri ploče	Značajno skupljanje, bez pucanja
P5	K:C=2:1	nema promena	Odvajanje od petri ploče	Značajno skupljanje, bez pucanja
P6	K:P: L>1,6 = 1,5:1,5:1	odvajanje od petri ploče bez pucanja	Delimično pucanje	Površinske pukotine
P7	K:P: L<1,6 = 1:1:1	odvajanje od petri ploče bez pucanja	Odvajanje od petri ploče	Nije popucala
P8	K:T = 1:1	nema promena	Odvajanje od petri ploče	Delimično pucanje
P9	T	nema promena	Odvajanje od petri ploče	Sistem se raspao prilikom manipulacije
P10	K:T: L>1.6mm=1,5:1:1	odvajanje od petri ploče bez pucanja	Površinske pukotine	Dubinske pukotine
P11	K:T:P=1:1:2	odvajanje od petri ploče bez pucanja	Odvajanje od petri ploče	Nije popucala
















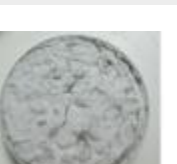






\* oznake: K - kaolin; P - kvarcni pesak; C - celuloza; L>1,6 - laki agregat sa česticama većim od 1,6 mm; L<1,6 - laki agregat sa česticama manjim od 1,6 mm; T - talk

Na osnovu vizuelnih zapažanja iz **Tabele 18.**, zaključeno je da u daljim istraživanjima ne bi trebalo koristiti pulpe na bazi kaolina i talka u kojima nema agregata (pulpe P1 i P9) jer dolazi do pojave pukotina već u prvih 24h (slike prikazane u **Tabeli 19**). Ove pukotine su dubinske i ne bi izdržale vertikalni položaj u realnim uslovima [33]. Upotreba lakog agregata veličine čestica iznad 1,6 mm se nije pokazala kao adekvatna (pulpe P6 i P10) jer dolazi do neravnomernog skupljanja oko zrna agregata što dovodi do pucanja, dok se upotreba agregata



veliĉine ispod 1,6 mm pokazala kao adekvatna (pulpa P7). Uzimajući u obzir stanje pripremljenih pulpi nakon dve nedelje sušenja u ambijetalnim uslovima, **Tabela 18**, za dalje analize odabrane su sledeće pulpe: P7, P8 i P11 (novoprojektovane pulpe) i Pulpe P3, P4 i P5 (poznate iz literature ili komercijalno dostupni sistemi). Izmerene vrednosti fiziĉkih karakteristika pripremljenih pulpi date su u **Tabeli 20**.

**Tabela 19.** Izgled pripremljenih glinenih pulpi

Oznaka/ Sastav	Izgled nakon 24h	Izgled nakon 2 nedelje	Oznaka/ Sastav	Izgled nakon 24h	Izgled nakon 2 nedelje
P1 K			P7 K:P: L<1,6 = 1:1:1		
P2 K:P=1:2			P8 K:T = 1:1		
P3 K:P=1:5			P9 T		
P4 C			P10 K:T: L>1.6mm=1,5:1 :1		
P5 K:C=2:1			P11 K:T:P=1:1:2		
P6 K:P: L>1,6 = 1,5:1,5:1			* oznake: K - kaolin; P - kvarcni pesak; C - celuloza; L>1,6 - laki agregat sa ĉesticama većim od 1,6 mm; L<1,6 - laki agregat sa ĉesticama manjim od 1,6 mm; T - talk		

**Tabela 20.** Fizičke karakteristike pripremljenih pulpi

Oznaka	Sastav*	Ukupno skupljanje, %	Sadržaj vlage, %	Gustina vlažne pulpe, g/cm <sup>3</sup>	Gustina suve pulpe, g/cm <sup>3</sup>	Ukupna promena gustine, g/cm <sup>3</sup>
P1	K	11,40	30,40	1,95	1,40	0,55
P2	K:P=1:2	5,12	17,62	2,07	1,79	0,28
P3	K:P=1:5	1,16	13,17	2,23	1,60	0,62
P4	C	8,14	77,69	1,27	0,34	0,93
P5	K:C=2:1	5,81	59,59	1,38	0,79	0,59
P6	K:P:L>1.6mm=1,5:1,5:1	3,49	23,70	2,25	1,49	0,75
P7	K:P: L<1.6mm=1:1:1	4,65	22,89	1,94	1,62	0,31
P8	K:T=1:1	7,67	37,57	1,76	1,46	0,29
P9	T	sistem se raspao	42,53	1,63	sistem se raspao	sistem se raspao
P10	K:T: L>1.6mm=1,5:1:1	4,81	30,96	2,05	1,36	0,64
P11	K:T:P=1:1:2	5,81	25,52	1,97	1,71	0,26

\*oznake: K - kaolin; P - kvarcni pesak; C - celuloza; L>1,6 - laki agregat sa česticama većim od 1,6 mm; L<1,6 - laki agregat sa česticama manjim od 1,6 mm; T - talk

Na osnovu podataka iz **Tabele 20** očigledno je da najveće skupljanje pokazuje pulpa na bazi čistog kaolina (pulpa P1), dok najmanje skupljanje pokazuje pulpa na bazi kaolina i peska u odnosu 1/5 (pulpa P3). Ovakav rezultat je očekivan s obzirom na visok sadržaj agregata u pulpi P3. Razmatrajući dobijene vrednosti za pulpe P7 i P11 konstatuje se da one imaju srednje vrednosti skupljanja, dok je kod sistema pulpa P8 nešto veće skupljanje, ali bitno manje u odnosu na pulpu P1. Uzimajući u obzir kriterijum da pulpe ne treba da imaju veliko skupljanje [33], može se zaključiti da su sistemi prethodno odabrani na osnovu vizuelnog zapažanja (pulpe P7, P8 i P11) adekvatni i sa stanovišta optimalnih vrednosti ukupnog skupljanja. U pogledu sadržaja vlage, odabrani sistemi, pulpe P7, P8 i P11, imaju srednje vrednosti sadržaja vlage, koja je manja u odnosu na komercijalne pulpe na bazi celuloze (pulpa P4). Ovo je važna karakteristika koja utiče na to da ne dolazi do difuzije vlage u realnim uslovima iz pulpe u zidane strukture, osim u početnim fazama desalinacije (faza navlaživanja).

#### *Teksturalne karakteristike pulpi*

Na osnovu prethodno prikazanih rezultata odlučeno je da se ispitivanja teksturalnih karakteristika urade za suve pulpe P3, P4 i P5 (na bazi komercijalno dostupnih komponenti), kao i za suve pulpe P7, P8 i P11 (novoprojektovani sistemi). Dobijeni rezultati upoređeni su sa teksturalnim karakteristikama kontaminiranih modela. Poređenje teksturalnih karakteristika kontaminiranih modela i suvih pulpi je u vezi sa činjenicom da se skupljanje pulpi javlja u prvoj fazi desalinacije kad pulpa predaje vlagu supstratu. U momentu kada počne proces

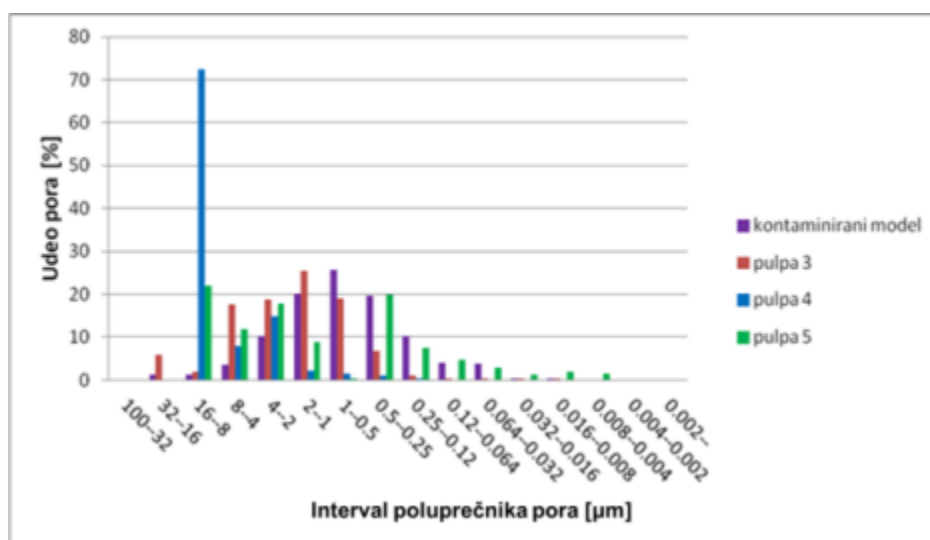


advekcije, skupljanje je vrlo sporo zbog kretanja soli i vlage iz supstrata u pulpu [28], što je posledica uspostavljanja ravnotežog sadržaja vlage između primenjene pulpe i kontaminiranih modela. Literaturno dostupni podaci merenja poroznosti, za različite faze sušenja vlažnih pulpi (NMR tehnika), ukazuju da postoji jako mala razlika u ukupnoj poroznosti vlažnih i suvih pulpi ukoliko se proces desalinacije odvija mehanizmom advekcije [65]. Sve navedeno važi samo za pulpe koje poseduju male ili srednje vrednosti ukupnog skupljanja, manje od 10% (ovaj kriterijum zadovoljavaju sve ispitivane pulpe, **Tabela 20**).

Rezultati poroznosti pulpi dobijeni metodama živine porozimetrije i niskotemperaturne adsorpcije azota dati su u **Tabelama 21 i 22** i na **Slikama 51 i 52**.

**Tabela 21.** Poroznost pripremljenih pulpi (živina porozimetrija)

Uzorak		Kumulativna zapremina pora, mm <sup>3</sup> /g	Ukupna poroznost, %
Pulpe	Laboratorijski kontaminirani model	194,97	31,39
	Pulpa P3	94,46	17,76
	Pulpa P4	879,16	16,7
	Pulpa P5	373,513	23,53
	Pulpa P7	174,63	29,86
	Pulpa P8	343,75	49,5
	Pulpa P11	219,83	36,27

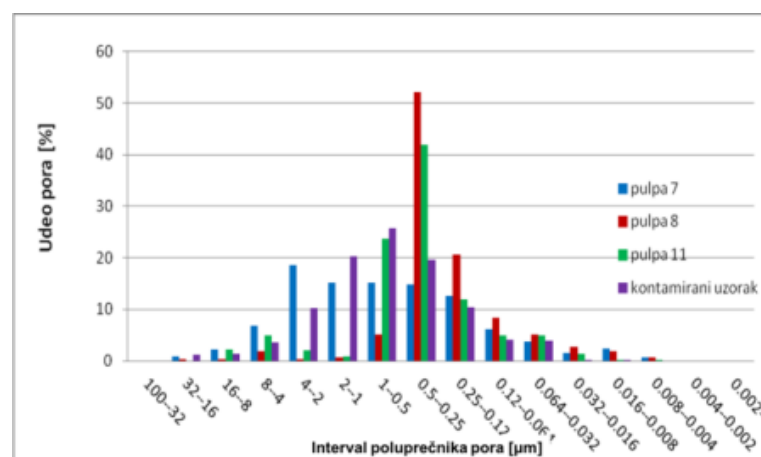


**Slika 51.** Raspodela veličine poluprečnika pora kontamiranog modela i pripremljenih pulpi P3, P4, P5 (na bazi komercijalnih sirovina)

Na osnovu **Slike 51** kontaminirani model se svrstava u materijale srednje poroznosti (maksimalan udeo pora poluprečnika od 0,5 do 1  $\mu\text{m}$ ). Kako bi se transport rastvorljivih soli odigravao u željenom smeru, mehanizmom advekcije, pulpe bi trebalo da poseduju značajniji udeo pora sa poluprečnikom ispod intervala 0,5-1 $\mu\text{m}$ , od kontaminiranog modela [26].

Prema veličini i raspodeli pora (**Tabela 21 i Slika 51**) može se zaključiti da ni jedan od odabranih komercijalno dostupnih sistema ne bi u potpunosti odgovarao za desalinaciju kontaminiranih modela mehanizmom advekcije. Iako je u praksi najzastupljenija, Pulpa P4 (celulozna pulpa) sa stanovišta teksturalnih karakteristika, nije adekvatna u odnosu na kontaminirani model. Veliki udeo krupnih pora u slučaju ove pulpe obezbeđivao bi konstanto vlaženje uzorka, a odsutvo sitnih pora onemogućavalo bi odvijanje advekcije sušenjem, budući da čak ni u suvom stanju ova pulpa ne poseduje sitne pore, ispod poluprečnika 0,064  $\mu\text{m}$ . U slučaju pulpe P5 dodatkom kaolina u celulozni sistem došlo je do pomeranja raspodele poluprečnika ka manjim vrednostima što je značajno za odigravanje desalinacije mehanizmom advekcije. Međutim, ovaj sistem ne poseduje odgovarajuću ukupnu poroznost za odigravanje desalinacije željenim mehanizmom (ukupna poroznost je za ~10% manja od poroznosti kontaminiranih modela) [69].

Na osnovu **Slike 52** i vrednosti ukupne poroznosti (**Tabela 21**), novoprojektovane pulpe P7 i P11 predstavljaju adekvatne sisteme za dalje eksperimente praćenja efikasnosti desalinacije.



**Slika 52.** Raspodela veličine poluprečnika pora kontaminiranog modela i novoprojektovanih pulpi P7 i P11

Raspodela veličina pora u slučaju ove dve pulpe je takva da odgovara transportu soli mehanizmom advekcije. Naime, obe pulpe imaju približne vrednosti ukupne poroznosti kao i kontaminirani model (oko 30%). Takođe, pulpe P7 i P11 poseduju veći udeo sitnih pora u odnosu na kontaminirane laboratorijske modele: ukupan udeo pora je ispod 0,5-1 $\mu\text{m}$  (u pulpi P7 iznosi 42,00%, dok u pulpi P11 26,31%). Pored sitnih pora, pulpe P7 i P11 poseduju i veći udeo krupnih pora u odnosu na kontaminirani model što je neophodno za prvu fazu desalinacije, navlaživanje uzorka u početnom stadijumu desalinacije. Kako je izmeren manji udeo sitnih pora u slučaju pulpe P11 u odnosu na pulpu P7, od pulpe P11 se očekuje manja efikasnost. Pulpa P8, koja je takođe odabrana u eliminacionim ispitivanjima, uprkos tome što poseduje povoljnije karakteristike od komercijalnih pulpi, nema odgovarajuću raspodelu pora

(odsustvo krupnih pora koje bi omogućile dovoljno vlaženje supstrata u prvoj fazi desalinacije). Zbog svega navednog, Pulpa P8 nije uzeta u obzir u daljim ispitivanjima kao potencijalni nosač bakterijske kulture.

Vrednosti specifične površine uzoraka i maksimalni prečnik pora (BET metoda) dati su u **Tabeli 22**.

**Tabela 22.** Poroznost pripremljenih pulpi (niskotemperaturna adsorpcija azota) i ispitivani prečnik pora

Uzorak	Specifična površina, $m^2/g$	Maksimalni prečnik pora, nm
<i>Kontaminirani model</i>	1,56	2,97
<i>Pulpa 3</i>	4,56	3,93
<i>Pulpa 4</i>	3,58	3,805
<i>Pulpa 5</i>	12,02	3,84
<i>Pulpa 7</i>	7,042	5,85
<i>Pulpa 8</i>	14,41	4,01
<i>Pulpa 11</i>	8,77	6,84

Rezultati prikazani u **Tabeli 22** potvrđuju činjenicu da su odabrane pulpe P7 i P11 potencijalno adekvatni sistemi za desalinaciju kontaminiranih modela sa stanovišta teksturalnih karakteristika i željenog mehanizma desalinacije-advekcijom. Naime, ove dve pulpe imaju oko sedam puta veću specifičnu površinu od kontaminiranog modela što ukazuje na činjenicu da imaju razvijeniju mrežu mikropora od kontaminiranog modela. Sa druge strane, maksimalan prečnik pora pulpi P7 i P11 je veći od maksimalnog prečnika pora kontaminiranog modela što je još jedan od važnih kriterijuma za nesmetano odigravanje procesa desalinacije mehanizmom advekcije (pulpe treba da poseduju veći udeo sitnih pora, ali one ne smeju biti značajno sitnije u odnosu na model, kako ne bi došlo do blokiranja kretanja rastvorljivih soli u željenom smeru [25-28].

*Na osnovu eliminacionih ispitivanja (vizuelne ocene ponašanja tokom procesa sušenja, fizičkih i teksturalnih karakteristika), pulpe P7 i P11 odabrane su kao potencijalno efikasni sistemi koji su dalje ispitivani samostalno i kao nosači odabrane kulture bakterija.*

### **5.3.2. Primena projektovanih pulpi i praćenje efikasnosti desalinacije**

Praćenje efikasnosti desalinacije izvršeno je za prethodno odabrane projektovane pulpe P7 i P11, kao i za najšire primenjivanu i komercijalno dostupnu celuloznu pulpu P4 [73]. Eksperimentalna postavka, vreme trajanja primene i način izražavanja efikasnosti projektovanih sistema dat je u eksperimentalnom delu ovog rada (**poglavlje 4.3**).

### 5.3.2.1. Efikasnost celulozne pulpe (P4)

Iako se na osnovu rezultata živine porozimetrije, **Tabela 21**, konstatovalo da celulozna pulpa P4 nije adekvatan sistem za desalinaciju kontaminiranih modela, radi uporedne analize dobijenih rezultata sa novoprojektovanim sistemima, izvršeno je i ispitivanje njene efikasnosti. Dobijeni rezultati su prikazani u **Tabeli 23**.

**Tabela 23.** Efikasnost celulozne pulpe (P4)

Vreme Izlaganja (dan)	Sadržaj nitrata na različitim nivoima dubine kontaminiranih modela (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g modela)			Efikasnost desalinacije (%)		
	2 mm	10 mm	20 mm	2 mm	10 mm	20 mm
	0,04 (1h)	0,3887	0,0453	1,1899	98,89	99,63
0,08 (2h)	1,6683	0,3977	6,0895	95,24	96,78	73,41
0,12 (3h)	1,1719	0,752	4,7647	93,66	93,92	79,19
1	7,7497	5,5403	9,631	77,91	55,18	57,94
2	40,989	11,8501	15,5233	-16,83	4,13	32,22
3	34,2025	16,8422	17,2717	2,51	-36,26	24,58
4	47,0732	14,881	15,2292	-34,18	-20,40	33,50
5	47,1625	19,3942	15,496	-34,43	-56,91	32,33
7	73,7258	21,3685	19,1148	-110,15	-72,88	16,53
14 (2x7 dana)	28,1065	8,5653	11,4203	19,89	30,70	50,13
21 (3x7 dana)	26,7868	8,2025	9,9754	23,65	33,64	56,44

\* negativna oznaka ispred vrednosti efikasnosti ukazuje na činjenicu da je došlo do kretanja jona u smeru od pulpe ka modelu

Na osnovu **Tabele 23** moguće je konstatovati veoma visoke vrednosti efikasnosti u prva tri sata primene celulozne pulpe. Ovaj rezultat ne podrazumeva realno izvlačenje soli iz kontaminiranih modela već je posledica visokog vlaženja iz krupnih pora celulozne pulpe u prvim časovima njene primene na modele kada ona predaje vlagu supstratu. U realnim uslovima ovakvo ponašanje sistema može veoma negativno uticati na zidane strukture jer je ponekad potrebno i nekoliko meseci da dođe do kretanja rastvorljivih soli u željeni smer (od zida ka pulpi) [65]. Prikazane efikasnosti potvrđuju rezultate živine porozimetrije, **Tabela 21**, da se kretanje soli ne bi moglo odvijati iz pora kontaminiranih modela ka celuloznoj pulpi u optimalnom vremenskom periodu. Neadekvatna raspodela pora i nedostatak sitnijih pora

celulozne pulpe u odnosu na kontaminirane modele za posledicu ima, u kasnijim fazama desalinacije, blokiranje kretanja rastvorljivih soli na šta ukazuju i negativne vrednosti efikasnosti nakon četvrtog dana. Sve navedeno je i vizuelno potvrđeno i prikazano na **Slici 53**. Na prikazanim fotografskim snimcima vidi se da celulozna pulpa u fazi sušenja blokira površinu na koju je naneta te dolazi do kretanja i kristalizacije nitratnih soli na površinama suprotnim od površine na koju je naneta pulpa, odnosno na zatopljenim stranama ispod silikona.

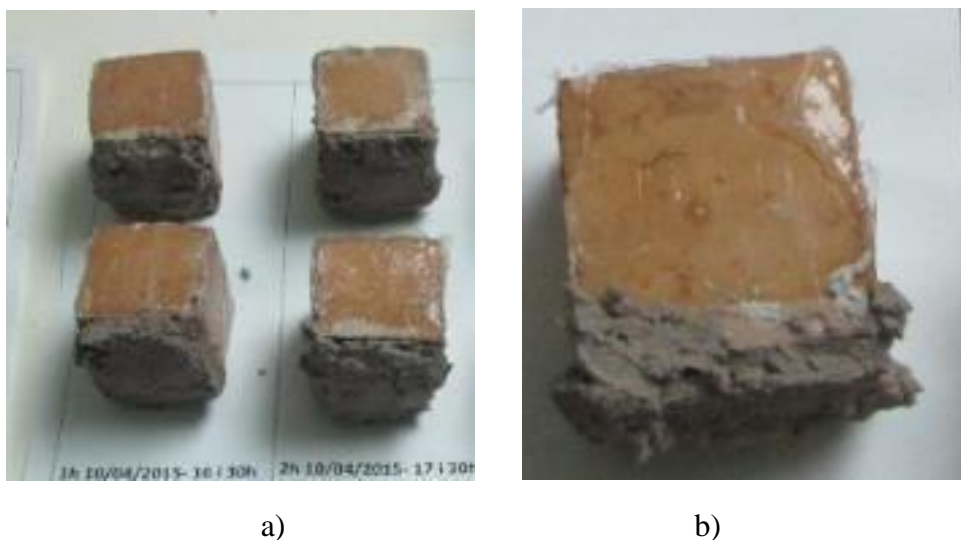


**Slika 53.** Primena celulozne pulpe: a) prvi dan primene; b) sedmi dan primene - kristalizacija nitrata ispod silikona na stranama modela suprotnim od onih na koje je naneta pulpa

Gore prikazani rezultati, **Tabela 23**, ukazuju na činjenicu da je celulozna pulpa, iako u praksi najrasprostranjeniji desalinacioni sistem, neadekvatna za desalinaciju zidanih struktura i tradicionalnih materijala slične raspodele pora kao kontaminirani modeli (materijali srednje poroznosti). Čišćenje ovom pulpom dovodi do efekta kretanja soli od površine ka unutrašnjosti zidanih struktura (čija je poroznost slična projektovanim supstratima) što je sa stanovišta trajnosti materijala mnogo gori slučaj nego da se čišćenje uopšte ne vrši.

#### 5.3.2.2. Efikasnost novoprojektovanje pulpe P7

Za razliku od celulozne pulpe, tokom izlaganja uzoraka novoprojektovanoj pulpi P7 nije primećeno isoljavanje na suprotnim stranama od strane na koju je primenjena pulpa, **Slika 5**. Rezultati efikasnosti novoprojektovane pulpe P7 prikazani su u **Tabelama 24** i **25**. Prilikom ispitivanja efikasnosti pulpe P7 urađene su dve grupe eksperimenata u kojima je varirano vreme primene sveže nanete pulpe. U prvoj grupi eksperimenata ispitivanje efikasnosti rađeno je nakon 1h, 2h, 3h, 1 dan, 2 dana, 3 dana, 4 dana, 5 dana i 7 dana, potom je pulpa uklonjena i proces je praćen još dva puta po 7 dana (trostepena primena od po 7 dana). U drugoj grupi eksperimenata ispitivanje efikasnosti izvršeno nakon: 1h, 2h, 3h, 1 dan, 2 dana, 3 dana nakon čega je proces praćen još dva puta po 3 dana (trostepena aplikacija u ukupnom trajanju od 9 dana).



**Slika 54.** Primena novoprojektovane pulpe P7: a) prvi dan primene; b) 21. dan primene: trostepena primena od po 7 dana – ne uočava se isoljavanje ispod površine zatopljene silikonom

**Tabela 24.** Efikasnost novoprojektovane pulpe P7, trostepena primena od po 7 dana- I grupa eksperimenata

Vreme izlaganja (dan)	Sadržaj nitrata na različitim nivoima dubine kontaminiranih modela (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g modela)			Efikasnost desalinacije (%)		
	2 mm	10 mm	20 mm	2 mm	10 mm	20 mm
0,04 (1h)	0,7702	9,6131	15,0578	88,69	76,00	47,35
0,08 (2h)	3,8154	12,2755	14,3373	83,50	69,35	49,87
0,12 (3h)	15,4679	26,5074	27,4120	73,65	33,81	4,16
1	14,4851	24,5460	26,2380	75,32	38,71	8,26
2	40,3678	26,9410	21,9358	31,23	32,73	23,31
3	19,0014	14,0205	20,4311	67,63	64,99	28,57
4	38,8395	25,947	27,4017	33,83	35,21	4,19
5	20,5352	27,2247	28,0319	65,02	32,02	1,99
7	15,68	26,23	28,0231	73,29	34,51	2,02
14 (2x7 dana)	7,8654	7,2117	25,103	86,60	81,99	12,23
21 (3x7 dana)	5,68012	6,8978	22,101	90,32	82,78	22,73

Na osnovu **Tabele 24** moguće je konstatovati veoma visoke vrednosti efikasnosti u prva 2 h izlaganja. Ovaj rezultat ne podrazumeva realno izvlačenje soli iz kontaminiranih modela već je u pitanju faza navlaživanja. Nakon trostepenog nanošenja pulpe od po 7 dana dobijene su visoke vrednosti efikasnosti na dubinama bližim površini primene dok je efikasnost na sredini poprečnog preseka niža. Zbog utvrđenog pada efikasnosti nakon trećeg dana primene pulpe P7- osenčeni deo u **Tabeli 24**, urađena je II grupa eksperimenata bez japanske hartije i uz vreme trajanja jedne primene od 3 dana, **Tabela 25**.

**Tabela 25.** Efikasnost novoprojektovane pulpe P7, trostepena primena od po 3 dana- II grupa eksperimenata

Vreme Izlaganja (dan)	Sadržaj nitrata na različitim nivoima dubine kontaminiranih modela (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g modela)			Efikasnost desalinacije (%)		
	2 mm	10 mm	20 mm	2 mm	10 mm	20 mm
0,04 (1h)	0,7702	9,6131	15,0578	88,79	76,00	47,35
0,08 (2h)	3,8154	12,2755	14,3373	83,50	69,35	49,87
0,12 (3h)	15,4679	26,5074	29,8731	73,65	33,81	-4,45
1	41,2367	18,0647	31,9254	29,75	54,90	-11,62
2	40,3678	26,941	21,9358	31,23	32,73	23,31
3	19,1352	12,421	19,4215	67,40	68,99	31,10
6 (2x3 dana)	14,9925	11,9856	18,346	74,46	70,07	35,86
9 (3x3 dana)	13,898	10,4561	15,615	76,32	73,89	45,40

Na osnovu **Tabele 25** konstatuju se uniformnije vrednosti efikasnosti po dubini modela nakon trostepene primene pulpe P7 od po 3 dana u odnosu na vrednosti koje su dobijene nakon trostepene primene iste pulpe od po 7 dana. Naime, nakon trostepene primene od po 3 dana pulpa P7 je visoko efikasna (76%) na dubinama od 2 i 10 mm, dok je u odnosu na sredinu poprečnog preseka, 20 mm, u pitanju sistem srednje efikasnosti (45,40%) [33]. Za razliku od prve grupe eksperimenata skraćeno vreme trajanja prvostepene aplikacije (sa 7 dana na 3 dana) dalo je pozitivne rezultate za vrednosti efikasnosti. Šestog i devetog dana dolazi do povećanja efikasnosti u odnosu na polovine poprečnog preseka (20 mm) i ove vrednosti su veće u odnosu na sve vrednosti efikasnosti dobijene u okviru prve grupe eksperimenata na 20 mm dubine (osenčeni deo – Tabela 25).

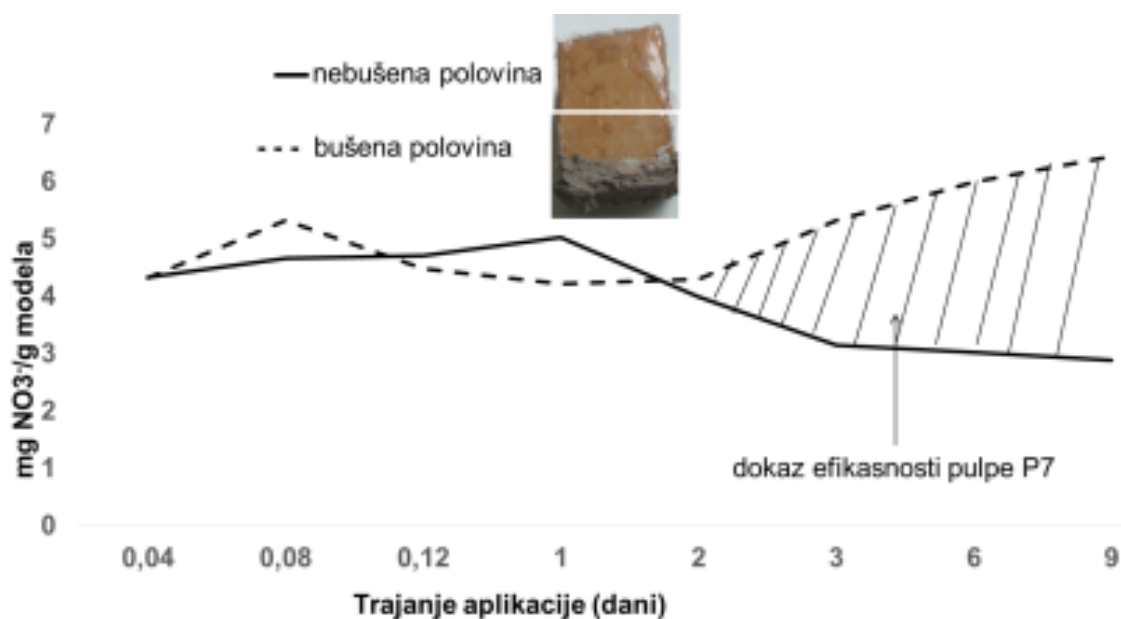
Kako bi se proverila ukupna efikasnost u polovini kontaminiranog modela bliže površini primene (bušena polovina) u odnosu na drugu polovinu (nebušena polovina) izvršeno



je merenje ukupnog sadržaja nitratnih soli i u jednoj i u drugoj polovini modela. Rezultati su prikazani u **Tabeli 26** i na **Slici 55**.

**Tabela 26.** Efikasnost novoprojektovane pulpe P7 izražena preko ukupnog sadržaja nitratnih anjona u polovinama poprečnog preseka modela - II grupa eksperimenata

Vreme izlaganja (dan)	Sadržaj nitrata na različitim nivoima dubine kontaminiranih modela (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g modela)	
	Bušeni deo (polovina bliža površini primene)	Nebušeni deo
0,04 (1h)	4,2167	4,2183
0,08 (2h)	4,3706	4,5789
0,12 (3h)	4,8791	4,6987
1	4,4789	2,5955
2	5,0012	2,1760
3	6,0225	1,8855
6 (2x3 dana)	6,0225	1,5373
9 (3x3 dana)	6,0035	1,3339



**Slika 55.** Sadržaj nitratnih jona u polovinama poprečnog preseka kontaminiranih modela nakon primene Pulpe P7

Iz **Tabele 26** i **Slike 55** može se zaključiti da jedino u početnoj fazi desalinacije (faza navlaživanja od 0 do 3h), ne dolazi do kretanja nitratnih jona od kontaminiraninog modela ka pulpi, što je i očekivano u početnoj fazi koja predstavlja fazu navlaživanja. Nakon trećeg



dana primene pulpe P7, ukupan sadržaj nitratnih soli u polovini kocke (modela) bližoj površini primene konstantno se povećava, dok u drugoj polovini modela konstantno opada. Prikazana raspodela nitratnih soli, **Slika 55**, predstavlja dokaz da su rezultati efikasnosti ispitivane pulpe P7 verodostojni.

Na osnovu prikazanih rezultata, pulpa P7 se može smatrati sistemom adekvatnim za desalinaciju kontaminiranih modela. U pitanju je sistem srednje efikasnosti (interval efikasnosti od 50 do 75 % [26]), što ovu pulpu čini potencijalnim nosačem bakterijske kulture za proces biočišćenja.

### 5.3.2.3. Efikasnost novoprojektovane pulpe P11

Na osnovu zadovoljavajućih eliminacionih ispitivanja, pored pulpe P7, i pulpa P11 je odabrana za ispitivanje efikasnosti. Sa stanovišta raspodela pora, **Slika 51**, ova pulpa bi trebalo da ima manju efikasnost u odnosu na pulpu P7.

**Tabela 27.** Efikasnost novoprojektovane pulpe P11- trostepena primena od po 3 dana- II grupa eksperimenata

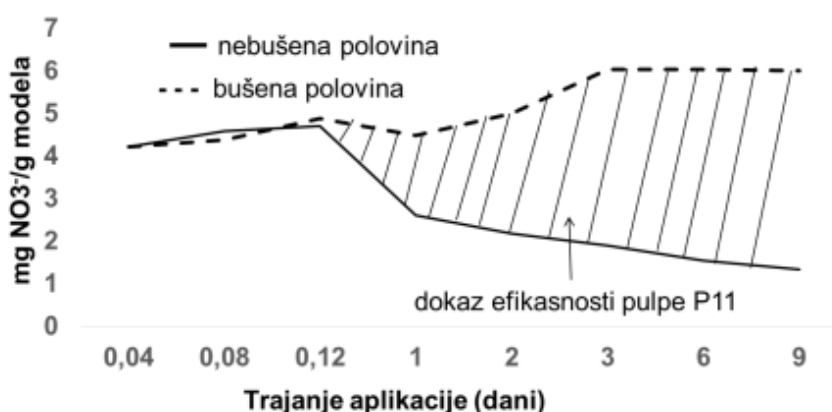
Vreme Izlaganja (dan)	Sadržaj nitrata na različitim nivoima dubine kontaminiranih modela (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g modela)			Efikasnost desalinacije (%)		
	2 mm	10 mm	20 mm	2 mm	10 mm	20 mm
0,04 (1h)	0,6649	18,7713	36,0236	88,79	60,84	2,70
0,08 (2h)	1,0396	16,2981	34,7800	88,11	66,00	6,06
0,12 (3h)	15,6381	17,3982	35,1412	71,56	63,70	5,08
1	17,4171	42,9156	36,4184	68,33	10,47	1,63
2	24,1823	28,1627	36,2971	56,03	41,25	1,96
3	23,1680	32,2122	31,1661	50,58	32,80	15,82
6 (2x3 dana)	18,2812	26,0293	29,2920	66,76	45,70	20,88
9 (3x3 dana)	15,4362	19,5805	25,6579	68,93	55,15	30,70

Na osnovu **Tabele 27**, nakon trostepene primene, za pulpu P11 se konstatuje da je u pitanju visoko efikasan sistem na dubinama od 2 i 10 mm dok je u odnosu na sredinu poprečnog preseka (20 mm) u pitanju sistem male efikasnosti (duplo manje od pulpe 7, **Tabela 25**).

U cilju provere verodostojnosti rezultata efikasnosti pulpe P11 ispitan je ukupan sadržaj nitrata u bušenom i nebušenom delu modela, **Tabela 28**.

**Tabela 28.** Efikasnost novoprojektovane Pulpe P11, izražena preko ukupnog sadržaja nitratnih jona u polovinama poprečnog preseka modela - II grupa eksperimenata

Vreme izlaganja (dan)	Sadržaj nitrata na različitim nivoima dubine kontaminiranih modela (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g modela)	
	Bušeni deo (polovina bliža površini primene)	Nebušeni deo
	0,04 (1h)	4,3147
0,08 (2h)	5,3152	4,6539
0,12 (3h)	4,4799	4,6987
1	4,21548	5,3218
2	4,2983	3,9867
3	5,3126	3,1456
6 (2x3 dana)	5,9876	3,0215
9 (3x3 dana)	6,43215	2,8756



**Slika 56.** Sadržaj nitratnih jona u polovinama poprečnog preseka kontaminiranih modela nakon primene Pulpe P11

Podaci iz **Tabele 28** i **Slike 56** potvrđuju verodostojanost rezultata efikasnosti. Naime, dobijeni rezultati ukazuju na konstatno povećanje sadržaja nitrata u smeru od dubine modela ka površini primene pulpe (bušeni deo modela). Prikazani rezultati potvrđuju da je došlo do kretanja nitratnih soli u željenom smeru (iz modela u pulpu), a sama pulpa je projektovana tako da poseduje raspodelu veličina pora koja odgovara advekcijom mehanizmu desalinacije [25]. Na osnovu prikazanih vrednosti efikasnosti pulpa P11 se može smatrati sistemom male efikasnosti (interval efikasnosti od 25 -50 %). S obzirom na to da je cilj ovog rada da projektovane pulpe imaju određeni nivo efikasnosti kako bi došlo do kretanja soli u željenom

smeru, dobijene vrednosti efikasnosti čine razvijenu pulpu P11 i dalje potencijalno pogodnim nosačem odabrane suspenzije mikroorganizama.

### 5.3.3. Projektovanje i primena bioaktivnih sistema u laboratorijskim uslovima

Za ispitivanje desalinacije mehanizmom biočišćenja, odabrane pulpe P7 i P11 su upotrebljene kao nosači suspenzije izabrane bakterijske kulture. Shodno načinu primene odabranih pulpi (P7 / P11) i bakterijske kulture, u daljem radu su korišćene sledeće oznake formiranih bioaktivnih sistema:

- **Bioaktivni sistem P7M:** direktno naneta suspenzija *P. stutzeri* na kontaminirane modele pa zatim pulpa P7;
- **Bioaktivni sistem P7MU:** suspenzija *P. stutzeri* je prethodno umešana u pulpu P7 pa je ceo sistem primenjen na kontaminirane modele;
- **Bioaktivni sistem P11M:** direktno naneta suspenzija *P. stutzeri* na kontaminirane modele pa zatim pulpa P11;
- **Bioaktivni sistem P11MU:** suspenzija *P. stutzeri* je prethodno umešana u pulpu P11 pa je ceo sistem primenjen na kontaminirane modele.

Oba postupka primene odabrane kulture mikroorganizama, **Slika 30**, u odnosu na podatke dostupne u literaturi, predstvaljaju nove načine upotrebe suspenzije mikroorganizama, budući da se kao nosači koriste novoprojektovane pulpe (P7/P11) koje pokazuju srednju ili malu vrednost efikasnosti desalinacije za razliku mikrobioloških nosača koji se uobičajeno primenjuju..

#### 5.3.3.1. Priprema i ispitivanje suspenzije komercijalne kulture bakterije *P.stutzeri*

U prvoj fazi ekperimenta suspenzija je pripremljena u fiziološkom rastvoru (0,85% NaCl). Iako je ovaj način pripreme široko rasprostranjen u dostupnim publikacijama [29], primena ovakve suspenzije dala je neželjene efekte. Usled prisustva NaCl u fiziološkom rastvoru na ispitivanim kontaminiranim modelima došlo je do kristalizacije ove soli, **Slika 57**. Ukoliko bi se posmatrala samo efikasnost postupka biočišćenja, ovakav način pripreme suspenzije ne bi predstavljao problem, ali za realnu primenu projektovanih sistema prisustvo fiziološkog rastvora bi dodatno narušilo stanje već degradiranih materijala.



**Slika 57.** Izgled bušenih modela nakon 24h od nanošenja suspenzije *P. stutzeri* pripremljene u fiziološkom rastvoru

Kako bi se otklonio gore navedeni problem, izvršeno je ispitivanje sposobnosti preživljavanja *P. stutzeri* u tri medijuma: sterilna destilovana voda (MD), medijum dobijen stajanjem pulpe P7 24h u sterilnoj destilovanoj vodi (M7) i medijum dobijen stajanjem suvih laboratorijskih modela 24h u sterilnoj destilovanoj vodi (MZ). Nijedan od pripremljenih medijuma nije dodatno sterilisan. Medijumi M7 i MZ su pripremljeni sa ciljem da se ispita efekat rastvorljivih jona iz pulpe na vijabilnost ćelija. Ovi podaci su neophodni jer nemogućnost primene izotoničnog, tj. fiziološkog rastvora uslovljava ispitivanje koje bi dalo odgovor na pitanje da li u odabranim medijima dolazi do odumiranja bakterijskih ćelija usled prevelikog osmotskog pritiska ili usled prisustva toksičnih jona. Dobijeni rezultati prikazani su u **Tabeli 29**.

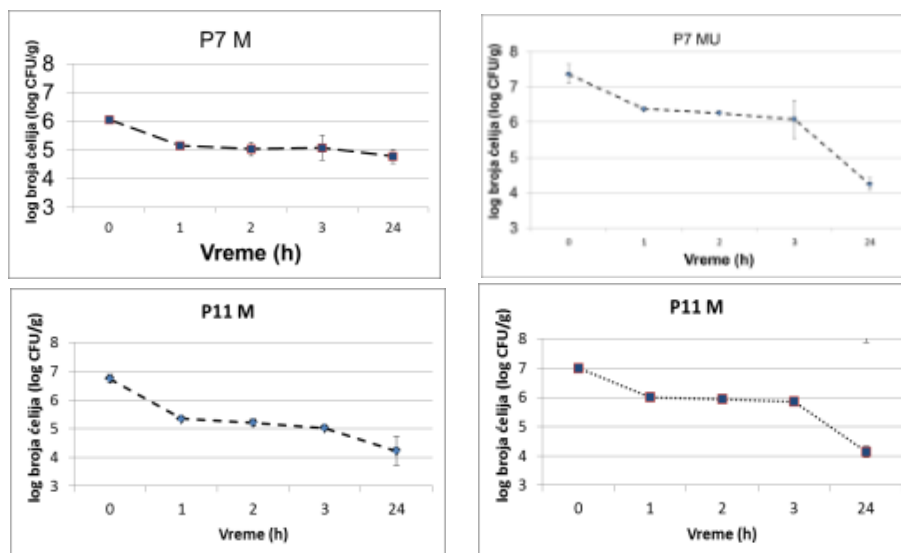
**Tabela 29.** Promena vijabilnosti ćelija *Pseudomonas stutzeri* u različitim medijumima tokom vremena

Ispitivani medijum	Broj živih ćelija, cfu/ml			
	0 h	1 h	2 h	3 h
MD (destilovana voda)	$6,5 \times 10^8$	$6,67 \times 10^8$	$7,1 \times 10^8$	$1,6 \times 10^9$
M7 (ekstrakt pulpe P7)	$8,8 \times 10^8$	$1,43 \times 10^9$	$2,64 \times 10^8$	$2,8 \times 10^8$
MZ (ekstrakt kontaminiranog modela)	$7,2 \times 10^8$	$2,8 \times 10^9$	$2,52 \times 10^9$	$2,4 \times 10^9$

Iz prikazanih rezultata u **Tabeli 29** vidi se da se nakon 3h smanjuje broj ćelija u medijumu M7. Ovo smanjenje se može okarakterisati kao blago jer je nivo odumiranja nešto više od jedne generacije ćelija, tj. za oko 0,5 log jedinica. Sa druge strane, u medijima MD i MZ prisutan je približno jednak broj ćelija nakon 3 h. Veći broj ćelija u medijima MD i MZ nakon 3h u odnosu na početni broj ćelija, najverovatnije je posledica deobe ćelija započelih na početku eksperimenta (0 h). Prikazani rezultati ukazuju na mogućnost korišćenja medijuma MD i MZ u daljim eksperimentima. Zbog jednostavnosti, dostupnosti i stabilnosti medijuma, u budućim eksperimentima usvojeno je korišćenje sterilne destilovane vode za pripremu suspenzije mikroorganizama, odnosno MD medijuma jer nije došlo do značajnog odumiranja bakterijske kulture. Pored toga, dobijeni rezultati ukazuju da primena suspenzije ćelija za vlaženje suve pulpe neće značajnije redukovati broj vitalnih ćelija. Takođe se može konstatovati da kontaminirani modeli ne sadrže rastvorljive jone koji bi bitno smanjivali broj vijabilnih i vitalnih ćelija. Zbog svega navedenog, u odabranom medijumu (MD) suspenzija je pripremana do radne gustine od  $10^8$  cfu/ml i kao takva je upotrebljavana u formiranju bioaktivnih sistema.

#### 5.3.3.2. Ispitivanje vijabilnosti ćelija *P. stutzeri* u bioaktivnim sistemima

Određivanje vijabilnosti ćelija *P. stutzeri* urađeno je za sve novoprojektovane bioaktivne sisteme P7M, P7MU, P11M i P11MU. Rezultati su prikazani na **Slici 58**.



**Slika 58.** Vijabilnosti ćelija *Pseudomonas stutzeri* u bioaktivnim sistemima P7M, P7MU, P11M i P11MU

Na osnovu poređenja sva četiri ispitivana sistema, **Slika 58**, može se zaključiti da do značajnog opadanja broja ćelija u nivou od 1 do 1,5 log jedinica dolazi u prvom satu eksperimenta, ali broj živih ćelija ostaje dovoljan za ispoljavanje fiziološke aktivnosti koja se može detektovati. Ovi rezultati nisu u saglasnosti sa vijabilnošću ćelija u M7 i MZ medijumu gde je vijabilnost istog nivoa prisutna i posle 3 sata. Pad broja detektovanih ćelija može se objasniti primenjenom metodom. Naime, činjenica je da su u sva četiri projektovana sistema ćelije bile 1h u kontaktu sa čvrstim česticama većih dimenzija. Zbog toga, moguće je da je deo ćelija reagovao tako što su se priljubile uz takve čestice jer je poznato da većina mikroorganizama u prirodi preferira sesilno stanje, tj. formiranje biofilma u odnosu na planktonsko stanje. Taj deo ćelija se zbog privlačnih sila ne može odvojiti od čestica pa se shodno tome ne može ni detektovati. *Konstantan broj ćelija može se zapaziti kod svih sistema u periodu od prvog do trećeg sata eksperimenta.* Ovi rezultati su izuzetno značajni jer ukazuju da je u tom vremenu moguća fiziološka (metabolička) aktivnost velikog broja ćelija. Takođe ovi rezultati pokazuju da po pitanju vijabilnosti ćelija nema razlika u načinu njihove primene, što značajno favorizuje aplikaciju sistema P7MU i P11MU. Ukoliko se uporedi broj ćelija u polaznim suspenzijama sa brojem vijabilnih ćelija nakon 24 h, može se zaključiti da se vijabilnost ćelija smanjuje za oko 3 log jedinice u svim ispitivanim sistemima, ali je i dalje prisutan relativno velik broj ćelija. Kada je počeo da se smanjuje broj ćelija (u rasponu od 3. do 24. časa) i kojom dinamikom se odvijao nije istraženo, a to smanjenje je samo do 2 log jedinice. *Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da su projektovani sistemi P7M, P7MU, P11M i P11MU adekvatni sa stanovišta vijabilnosti ćelija za *P. stutzeri*.*

### 5.3.3.3. Ispitivanje aktivnosti vode novoprojektovanih pulpi kao metaboličkog parametra kulture *P. stutzeri*

Za mikroorganizme značajna je količina vode dostupne za metaboličku aktivnost ( $a_w$  vrednost), te je ova karakteristika određivana za odabrane pulpe P7 i P11 za iste vremenske periode sušenja za koje je ispitivana efikasnost ovih pulpi. Rezultati su prikazani u **Tabeli 30**.

**Tabela 30.** Promene  $a_w$  vrednosti pulpi P7 i P11

Pulpa	Pulpa 7		Pulpa 11	
	$a_w$ vrednost	Temperatura, °C	$a_w$ vrednost	Temperatura, °C
Vreme				
1 h	0,972	26,1	0,982	26,1
3 h	0,978	26,0	0,971	26,1
24 h	0,868	26,7	0,874	26,9
72 h	0,862	26,5	0,862	26,4
144 h	0,861	26,5	0,860	26,1
216 h	0,860	26,6	0,860	26,1

Na osnovu rezultata prikazanih u **Tabeli 30** vidi se da su nešto veće vrednosti aktivnosti vode u slučaju pulpe P11 u odnosu na pulpu P7 u prvom času ispitivanja. Nakon 72h vrednost aktivnosti vode je približno jednaka za oba ispitana sistema. Aktivnost vode u tom vremenu je značajno iznad minimalne vrednosti, što znači da je ćelijama omogućena metabolička aktivnost, kao i to da se oba sistema mogu smatrati pogodnim nosačima bakterijske suspenzije. Poznato je da su gram negativne bakterije, kojima pripada *P. stutzeri*, zahtevne po minimalnoj  $a_w$  vrednosti. Konkretnije, mada nema literaturnih podataka za ovu vrstu, mogu se sa izvesnom rezervom uzeti u obzir vrednosti za druge predstavnike ovog roda kao što su *P. aeruginosa* (0,95) i *P. fluorescens* (0,94). U periodu 3-24h dolazi do pada vrednosti  $a_w$  ispod minimalne. U sredini sa nižom  $a_w$  od minimalne, ne prekidaju se odjednom sve metaboličke aktivnosti, a one koje se još izvesno vreme odvijaju usmerene su ka prelasku ćelije u dormantno, (uspavano) stanje. Uzimajući u obzir da za je za sve te procese, pre prelaska u stanje prikrivenog života, potrebna energija, u konkretnom slučaju ćelije su usporeno denitrifikaciono aktivne. Na osnovu svega iznetog, moguće je zaključiti da su novoprojektovani sistemi pulpe P7 i P11 sa stanovništva aktivnosti vode odgovarajući nosači za suspenzije *P. stutzeri*.

#### 5.3.3.4. Primena i ispitivanje efikasnosti bioaktivnih sistema

Ispitivanje efikasnosti biočišćenja urađeno je na sistemima formiranim od pulpe P7 / P11 i suspenzija *P. stutzeri*. Ovi bioaktivni sistemi primenjeni su na kontaminirani model u skladu sa prethodno opisanim postupkom (umešavanjem suspenzije *P. stutzeri* u pulpe ili njenim direktnim nanošenjem). Određivanje efikasnosti bioaktivnih sistema urađeno je po istoj metodologiji kao i u slučaju ispitivanja efikasnosti glinenih pulpi P7 i P11- poglavlje 5.3.2.2. i 5.3.2.3.

### 5.3.3.5. Efikasnost bioaktivnih sistema - pulpa P 7 kao nosač suspenzije *P. stutzeri*

Rezultati ispitivanja efikasnosti P7M - bioaktivnog sistema gde je na kontaminirane modele direktno naneta suspenzija *P. stutzeri* te pulpa P7 ( šema faze 3, **Slika 29**) prikazani su u **Tabeli 31**, dok su rezultati ispitivanja efikasnosti bioaktivnog sistema P7MU formiranog umešavanjem suspenzija *P. stutzeri* u pulpu P7 ( šema faze 3, **Slika 29**) prikazani u **Tabeli 32**.

**Tabela 31.** Efikasnost bioaktivnog sistema P7M

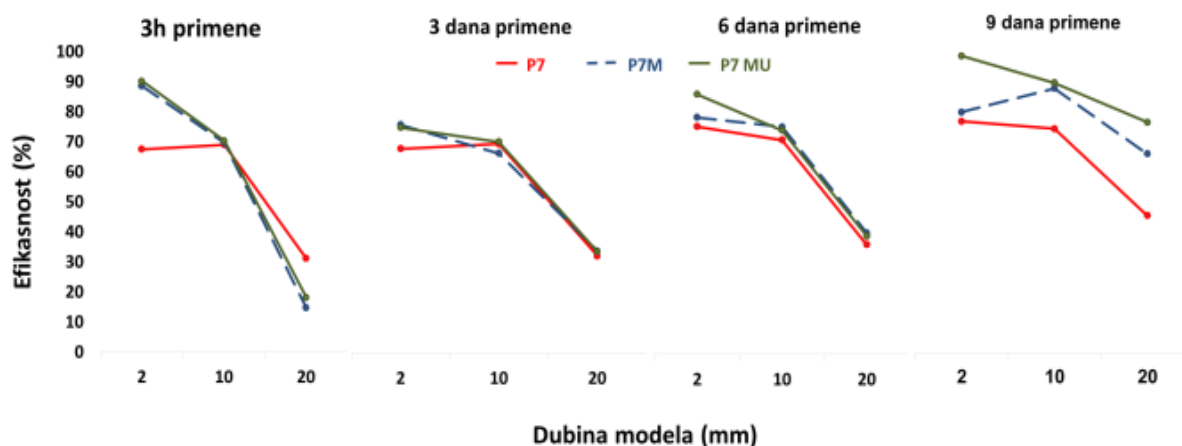
Vreme Izlaganja (dan)	Sadržaj nitrata na različitim nivoima dubine kontaminiranih modela (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g modela)			Efikasnost desalinacije (%)		
	2 mm	10 mm	20 mm	2 mm	10 mm	20 mm
	0,04 (1h)	1,1208	20,0486	26,0142	98,09	49,94
0,08 (2h)	1,3114	11,7366	25,0148	97,77	70,70	12,54
0,12 (3h)	6,7975	12,1778	24,4028	88,42	69,59	14,68
1	8,3560	15,6834	24,3024	85,76	60,84	15,03
2	11,2345	15,5864	22,4830	80,86	61,08	21,39
3	14,4884	13,6548	18,9432	75,32	65,91	33,77
6 (2x3 dana)	13,2315	11,8412	17,2530	77,46	74,34	39,68
9 (3x3 dana)	12,1023	5,1573	13,5378	79,38	87,12	65,67

**Tabela 32.** Efikasnost bioaktivnog sistema P7MU

Vreme Izlaganja (dan)	Sadržaj nitrata na različitim nivoima dubine kontaminiranih modela (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g modela)			Efikasnost desalinacije (%)		
	2 mm	10 mm	20 mm	2 mm	10 mm	20 mm
	0,04 (1h)	3,5735	16,2092	29,2512	93,91	59,53
0,08 (2h)	11,6038	18,1564	14,395	80,23	54,67	49,67
0,12 (3h)	5,8524	11,9029	23,4338	90,03	70,28	18,07
1	15,6405	22,0501	22,1483	73,35	44,94	22,56
2	11,8378	17,2146	22,1328	79,83	57,02	22,62
3	15,0012	12,1256	19,0135	74,44	69,72	33,52
6 (2x3 dana)	8,8371	11,8976	17,5412	84,95	73,23	38,67
9 (3x3 dana)	1,2631	4,4127	8,0124	97,85	88,98	75,99



Na osnovu vrednosti prikazanih u **Tabelama 31 i 32**, za sisteme P7M i P7MU očigledno je su jako visoke vrednosti efikasnosti na površini u prva tri sata u odnosu na vrednosti efikasnosti samo pulpe P7, **Tabela 25** - uokviren detalj vreme primene 3 h. Budući da je eksperimentalna postavka ista kao i u slučaju kada je ispitivanje urađeno samo sa pulpom P7 može se zaključiti da je porast ovih vrednosti posledica upotrebe bakterijske suspenzije, a ne samo faze navlaživanja. Uporedni prikaz efikasnosti pulpe P7 i bioaktivnih sistema na bazi pulpe P7 prikazani su na **Slici 59**. U pogledu trostepene aplikacije jasno je da je bioaktivni P7MU sistem visoke efikasnosti na svim ispitivanim dubinama modela.



**Slika 59.** Uporedni prikaz vrednosti efikasnosti pulpe P7 i bioaktivnih sistema P7M i P7MU po dubinama kontaminiranih modela

Na osnovu **Slike 59** konstatuje se da nakon prve primene u trajanju od 3 dana suspenzija *P. stutzeri* ima uticaj jedino na povećanje efikasnosti čišćenja površine (2 mm dubine), dok su za ostale dubine vrednosti efikasnosti jednake za sva tri ispitana sistema. Nakon drugostepene i trostepene primene (6 i 9 dana) takođe dolazi do povećanja efikasnosti upotrebom suspenzije *P. stutzeri* na površini kontaminiranih modela, ali i na dubini od 10 mm. Ovaj porast efikasnosti značajan je nakon treće primene (3 puta po 3 dana), kada se uočava i uticaj suspenzije *P. stutzeri* na povećanje efikasnosti na dubini poprečnog preseka kontaminiranog modela. Nakon treće primene, efikasnost desalinacije je 20% veća u slučaju direktnog nanošenja suspenzije na modele (bioaktivni sistem P7M), odnosno 30% u slučaju umešavanje *P. stutzeri* u pulpu P7 (bioaktivni sistem P7MU) u odnosu na efikasnost samo nosača-pulpe P7.

*Budući da je pulpa P7 projektovana tako da je favorizovani mehanizam desalinacije advekcioni (odgovarajuća raspodela pora) i da su na svim dubinama uz upotrebu suspenzije P. stutzeri identifikovane značajno veće vrednosti efikasnosti nakon trostepene primene (3 puta po 3 dana), na osnovu dobijenih rezultata moguće je zaključiti da je ostvaren postavljeni cilj. Upotreba suspenzije P. stutzeri je dovela do povećanja kapaciteta čišćenja pulpom P7 što je naročito ispoljeno na površini nakon tri sata izvođenja eksperimenta kad su i ćelije najvitalnije. Dobijene vrednosti efikasnosti prikazane u Tabelama 31 i 32 svrstavaju*



projektovane bioaktivne sisteme u red sistema visoke efikasnosti za proces desalinacije nitratnih soli na svim ispitivanim dubinama nakon trostepene primene od po tri dana (jako visoka efikasnost 90-100%, visoka efikasnost 75-90% [26]).

#### 5.3.3.6. Efikasnost bioaktivnih sistema Pulpa P11 kao nosač suspenzije *P. stutzeri*

Rezultati ispitivanja efikasnosti bioaktivnog sistema P11M gde je na kontaminirani model naneta suspenzija *P. stutzeri* pa zatim pulpa P11 (šema faze 3, **Slika 29**) prikazani su u **Tabeli 33**, dok su rezultati ispitivanja efikasnosti pulpe P11 u koju je umešana suspenzija *P. stutzeri* (šema faze 3, **Slika 29**) prikazani u **Tabeli 34**.

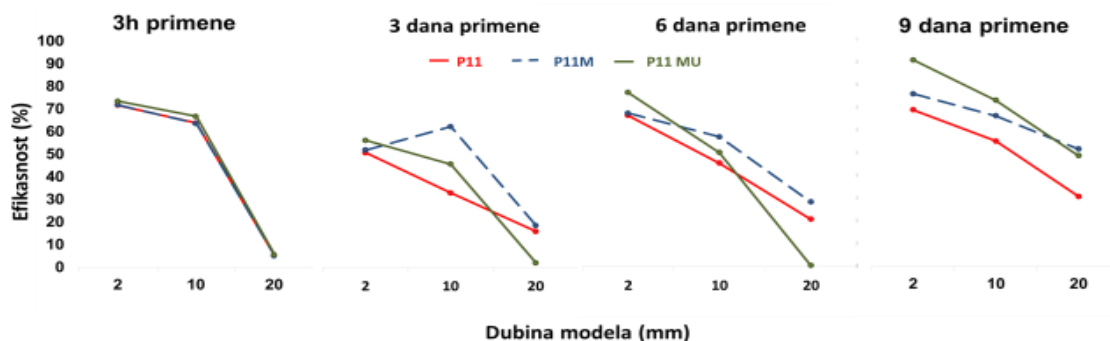
**Tabela 33.** Efikasnost bioaktivnog sistema P11M

Vreme Izlaganja (dan)	Sadržaj nitrata kod kontaminiranih modela nakon primene sistema (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g modela)			Efikasnost desalinacije (%)		
	2 mm	10 mm	20 mm	2 mm	10 mm	20 mm
0,04 (1h)	0,6649	18,3256	36,0058	98,79	61,77	2,75
0,08 (2h)	0,9845	15,4565	33,7813	98,21	67,75	8,75
0,12 (3h)	15,5568	17,4825	35,1658	71,71	63,53	5,01
1	22,3318	32,6157	33,8015	59,39	31,96	8,70
2	23,7706	28,5399	33,6891	56,77	40,46	9,00
3	26,5073	18,1336	30,2019	51,80	62,17	18,42
6 (2x3 dana)	17,7298	20,4671	26,4657	67,76	57,30	28,51
9 (3x3 dana)	13,2156	16,1686	17,8976	75,97	66,27	51,66

**Tabela 34.** Efikasnost bioaktivnog sistema P11MU

Vreme Izlaganja (dan)	Sadržaj nitrata kod kontaminiranog modela (mg NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g modela)			Efikasnost desalinacije (%)		
	2 mm	10 mm	20 mm	2 mm	10 mm	20 mm
0,04 (1h)	0,5530	15,4561	35,0517	98,99	67,76	5,32
0,08 (2h)	1,0059	16,2981	35,0024	98,17	66,00	5,46
0,12 (3h)	14,6530	15,9876	34,9987	73,35	66,65	5,47
1	16,3988	23,1868	36,9989	70,18	51,63	0,06
2	16,3988	23,1868	36,4404	70,18	51,63	1,57
3	24,1823	26,1253	36,3235	56,03	45,50	1,89
6 (2x3 dana)	12,7133	23,7893	36,8750	76,88	50,37	0,40
9 (3x3 dana)	5,0048	12,8956	18,9870	90,9	73,1	48,71

Na osnovu rezultata prikazanih u **Tabelama 33 i 34** za sisteme P11M i P11MU konstatuju se visoke vrednosti efikasnosti čišćenja površine u prva 3h izlaganja, dok su vrednosti za poprečni presek (20mm dubine) minimalne u početnoj fazi desalinacije. Uporedni prikaz vrednosti efikasnosti nakon završene jednostepene, dvostepene i trostepene primene pulpe P11 i bioaktivnih sistema P11M i P11MU dati su na **Slici 60**.



**Slika 60.** Uporedni prikaz vrednosti efikasnosti pulpe P11 i bioaktivnih sistema P11M i P11MU po dubinama kontaminiranih modela

Na osnovu rezultata prikazanih na **Slici 60** konstatuje se da upotreba suspenzije *P. stutzeri* dovodi do povećanja efikasnosti pulpe P11 nakon trostepene primene: U slučaju kad se nanosi suspenzija *P. stutzeri* pa zatim pulpa P11 dobija se sistem visoke efikasnosti na površini i u dubini modela od 10 mm dok u odnosu na dubinu poprečnog preseka (20mm) u pitanju je sistem srednje efikasnosti koja je veća nego u slučaju kada je primenjena samo pulpa P11. Umešavanjem bakterijske suspenzije (P11MU) efikasnost sistema je za oko 20% veća za sve merne dubine u odnosu na samu pulpu P11, nakon trostepene primene.

Kad se suspenzija *P. stutzeri* umeša u pulpu P11 nakon prvostepene i drugostepene primene, efikasnost sistema je manja nego u slučaju korišćenja same pulpe P11 na dubini od 20mm. Prikazano ponašanje sistema sa umešanom suspenzijom ćelija može se objasniti hidrofobnom prirodom talka, jednom od komponenata ovog sistema (slobodna površinska energija talka iznosi  $-49,5 \text{ mJ/m}^2$  [75]). U slučaju kada se suspenzija direktno nanosi (P11M) talk nema značajnog uticaja na ćelije *P. stutzeri* jer je tada uloga pulpe P11 da obezbedi dovoljnu aktivnost vode ćelijama koje su nanete direktno na kontaminirani model. Pri umešavanju (P11 MU) zbog snažne hidrofobne prirode talka može dolaziti do odbijanja ćelija od njegovih bazalnih ravni. Upravo zbog prikazanih rezultata u okviru ovog eksperimentalnog rada razvijena je metoda za praćenje unosa bakterijskih ćelija u modele tokom prve faze desalinacije- faze navlaživanja, što je prikazano u poglavlju koje sledi.

Nakon trostepene primene od po 3 dana, upotreba suspenzije *P. stutzeri* kod sistema P11M i P11MU ima uticaj na povećanje efikasnosti za sve merne dubine u odnosu na pulpu P11. Evidentno da upotreba odabrane bakterijske kulture značajno doprinosi povećanju efikasnosti, ali za optimalno postavljeno vreme aplikacije. *Iako nije u pitanju sistem izrazito visoke efikasnosti, kao u slučaju P7MU, u odnosu na literaturne podatke u pitanju je prihvatljiv sistem u pogledu efikasnosti. Postupak pripreme ovih desalinacionih sistema je vrlo jednostavan za proizvodnju većih razmena što je jako bitan parametar za realnu*

primenu. Naime, sve komponente koje ulaze u sastav pulpe P11 su lako dostupne i jeftine industrijske komponente za čiju upotrebu nije potrebna posebna priprema.

### 5.3.3.7. Praćenje uticaja projektovanih bioaktivnih sistema na stanje kontaminiranih modela nakon njihove primene

#### *Ispitivanje aktivnosti vode kontaminiranih modela nakon primene bioaktivnih sistema*

Pored aktivnosti vode, samih pulpi P7 i P11, urađena su i ispitivanja aktivnosti vode za različite dubine kontaminiranih modela nakon primene bioaktivnih sistema P7M, P7MU, P11M i P11MU, **Tabela 35**. Ovi eksperimenti su urađeni sa ciljem da se proceni do koje dubine modela tokom biočišćenja (ukoliko dolazi do penetracije ćelije *P. stutzeri*) ćelije odabrane mikrobiološke kulture imaju ispunjen primarni ekološki parametar (vlagu) da bar minimalno ispolje metaboličku aktivnost.

Budući da je ispitivanjem pulpi P7 i P11 vreme od 3h određeno kao period u kojem je aktivnost vode dovoljna za ispoljavanje metaboličke odabrane bakterijske kulture, za ovaj period urađena su i ispitivanja  $a_w$  vrednosti za različite dubine kontaminiranih modela, **Tabela 35**

**Tabela 35.** Rezultati ispitivanja  $a_w$  vrednost kontaminiranih modela nakon 3h primene sistema za biočišćenje

Pulpa	Nakon 3h primene P7M		Nakon 3h primene P7MU	
Dubina modela	$a_w$ vrednost	Temperatura (°C)	$a_w$ vrednost	Temperatura (°C)
2 mm	0,916	27,2	0,905	26,4
10mm	0,910	26,9	0,879	25,8
20 mm	0,869	26,6	0,87	25,4
Pulpa	Nakon 3h primene P11M		Nakon 3h primene P11MU	
Dubina modela	$a_w$ vrednost	Temperatura (°C)	$a_w$ vrednost	Temperatura (°C)
2 mm	0,914	27,1	0,902	26,4
10mm	0,909	26,3	0,872	25,2
20 mm	0,860	26,2	0,87	25,0

Iz rezultata prikazanih u **Tabeli 35** očito je da su, nakon 3h primene sistema za biočišćenja (P7M, P7MU, P11M i P11MU), vrednosti aktivnosti vode na dubinama od 2 i 10 mm kontaminiranih modela takve da bi bila moguća nesmetana metabolička aktivnost ćelija *P.stutzeri* ukoliko bi deo njih tokom ovog perioda desalinacije „migrirao“ u pore kontaminiranog modela. Vrednost aktivnosti vode na dubini od 20 mm kontaminiranog modela, nakon 3h primene bioaktivnih sistema, toliko je niska da čak i ako bi ćelije prodirale do dubine od 20 mm one ne bi imale ulogu aktivne komponente u procesu desalinacije.

*Ispitivanje dubine modela na kojoj su prisutne ćelije upotrebljene bakterijske kulture nakon faze navlaživanja (određivanje penetracije bakterijskih ćelija)*

Na osnovu ispitivanja efikasnosti bioaktivnih sistema, kao jedan od mogućih uticaja na proces desalinacije izdvojila se metabolička aktivnost ćelija u porama kontaminiranog modela kao posledica direktne aplikacije suspenzije, a takođe i mogućnost unosa ćelija upotrebljene bakterijske kulture sa kretanjem vlage tokom faze navlaživanja. Kako u dostupnim publikacijama ne postoji metoda kojom bi se mogla odrediti dubina do koje su ćelije dospele u opeke ili slične čvrste, porozne materijale, ideja je bila da se upotrebom elementarne analize kvantifikuje element (marker) čije će se prisustvo odnositi isključivo na bakterijsku kulturu *P. stutzeri*. U cilju određivanja marker elementa, koji nije prisutan u kontaminiranim modelima kao ni u pulpama P7 i P11, urađena su XRF snimanja, **Tabela 36**.

**Tabela 36.** Rezultati XRF analize kontaminiranih modela i glinenih pulpi P7 i P11

Element	Kontaminirani modeli opeka pre primene bioaktivnih sistema				Glinene pulpe	
	*MODEL 1	*MODEL 2	*MODEL 3	*MODEL 4	PULPA P7	PULPA P11
Sadržaj (ppm)						
Na	42430	23680	16240	2160	0	0
Mg	77860	42490	77800	73230	250	187300
Al	71920	37120	53100	96830	129790	55480
Si	318040	138720	210710	331220	334200	376090
S	1640	50	180	120	320	90
K	29290	9480	14970	28630	19550	10040
Ca	108120	50510	81060	106780	13220	22040
Ti	8120	2790	5310	10890	8990	4520
Mn	350	210	270	400	110	100
Fe	44060	19290	31300	49900	24080	7490
Zn	160	80	120	520	10	40
As	340	280	420	590	70	180
Sr	370	0	330	0	1250	560
Cr	0	0	0	0	140	90

\* od projektovanih opekarskih modela nasumično su odabrana 4 modela za snimanje XRF analizom

Na osnovu prikazanih rezultata, **Tabela 36**, i širokog spektra elemenata prisutnih u kontaminiranim modelima i glinenim pulpama odlučeno je da se izvrši unos lantana u bakterijsku kulturu te da se prati njegov sadržaj po dubini modela opeka nakon primene bioaktivnih sistema. U pitanju je element čije prisustvo nije identifikovano XRF analizom ni u kontaminiranim modelima ni u pulpama kao nosačima bakterijske kulture. Ova merenja urađena su u skladu sa procedurom prikazanom u okviru poglavlja 4.3.2.

*Praćenje sadržaja lantana kao marker elementa po dubini kontaminiranih modela*

U cilju provere mogućnosti (granice) detekcije lantana izvršena su sledeća preliminarna snimanja, **Tabela 37**:

- snimanje supernatanta II (rastvor izdvojen nakon drugog centrifugiranja- poglavlje 4.3.3.) kao sistema u kojem nakon ispiranja i centrifugiranja ćelija ne bi trebalo da bude lantana. Odsustvo lantana u supernatantu II značilo bi da on ne difunduje kroz porozni sistem modela kao katjon već je na određeni način vezan za ćelije.
- snimanje bakterijske suspenzije *P. stutzeri* pripremljene na hranjivoj podlozi na bazi lantan-nitrata i kalijum-nitrata kao sistema u kojem bi sadržaj lantana bio odgovarajuće detektibilnosti kako bi se moglo pratiti njegovo prisustvo u kasnijim eksperimentima primene razvijenih sistema.

**Tabela 37.** Preliminarna ispitivanja sadržaja lantana

Uzorak	Jedna kap supernatant II na modelu	Jedna kap suspenzije ćelija na modelu (gustina suspenzije $10^8$ cfu/ml.)
Sadržaj La, (ppm)	0	380
Komentar na izgled spektra	Nema ni jedan pik na spektru	Značajno prisustvo, spektri sa jasno izraženim karakterističnim linijama lantana

Rezultati prikazani u **Tabeli 37** ukazuju na činjenicu da je nivo detekcije lantana u aplikovanoj suspenziji ćelija zadovoljavajući, dok odsustvo lantana u aplikovanom supernatantu II ukazuje da će se difuziono kretanje lantana kroz porozan sistem modela, ukoliko do njega dolazi, odnositi samo na kretanje ćelija. Na osnovu dobijenih rezultata izvršeno je snimanje sadržaja lantana po dubinama poprečnih preseka modela nakon 3h primene bioaktivnih sistema (presecanjem modela) po postupku opisanom u eksperimentalnom delu ovog rada. Period od 3h primene odabran je na osnovu činjenice da značajan deo ćelija u toku prva 3h primene desalinacionih sistema zadržava vijabilnost, kao i da su vrednosti aktivnosti vode nosača (pulpi P7 i P 11) odgovarajuće za njihovu uobičajenu ili usporenu metaboličku aktivnost, **Tabela 30**. Pored srednje vrednosti sadržaja lantana u

ppm za različite tačke snimanja dat je i komentar na izgled snimljenih spektara koji je značajniji podatak od samih brojnih vrednosti, **Tabela 38**.

**Tabela 38.** XRF analiza po dubini poprečnih preseka modela nakon 3h primene bioaktivnih sistema

Bioaktivni sistem		P7M	P7MU	P11M	P11MU
Sadržaj lantana (ppm)	Dubina				
	2 mm	308	340	426	366
	10 mm	377	303	390	395
Komentar na izgled snimljenih spektara (ppm)	20 mm	~ 0	~0	326	395
	2 mm	značajno prisustvo; jasno izražene infleksije na spektru	značajno prisustvo; jasno izražene infleksije na spektru	značajno prisustvo; jasno izražene infleksije na spektru	značajno prisustvo; jasno izražene infleksije na spektru
	10 mm	značajno prisustvo; jasno izražene infleksije na spektru	La ima samo u dve od osam snimljenih pozicija ali je u tim tačkama sadržaj lantana povećan	značajno prisustvo; jasno izražene infleksije na spektru	značajno prisustvo; jasno izražene infleksije na spektru
	20 mm	u 7 tačaka se neidentifikuje prisustvo La, ali ga u jednoj od osam snimljenih tačaka ima značajno	Nema ni u jednoj od snimljenih tačaka; na spektru ne postoji ni jedna infleksija koja odgovara prisustvu lantana	značajno prisustvo jasno izražene infleksije na spektru	značajno prisustvo jasno izražene infleksije na spektru

Na osnovu **Tabele 38**, konstatuje se povećan sadržaj lantana za većinu mernih dubina u slučaju direktne primene bakterijske suspenzije (P7M i P11M) u odnosu na prethodno umešavanje suspenzije u pulpu te primene takvog bioaktivnog sistema na modele (P7MU i P11MU). Dobijeni rezultati ukazuju i na činjenicu da je veći sadržaj lantana u dubini modela opeka registrovan kod sistema na bazi pulpe P11 (P11M i P11 MU) u odnosu na sisteme na bazi pulpe P7 (P7M i P7MU). Ova činjenica može se objasniti hidrofobnom prirodom talka, jednom od komponenti pulpe P11, koja rezultuje odbijanjem molekula vode, odnosno vodene suspenzije sa bakterijskim ćelijama od svojih bazalnih ravni u fazi navlaživanja modela. Ovo za posledicu ima i veću mogućnost pomeranja ćelija upotrebljene bakterijske

kulture u pore modela, koja se registruje povećanim sadržajem lantana. Potrebno je naglasiti da detektovani lantan može poticati i od ćelija koje su u ovom delu procesa odumrle, pa izliveni sadržaj citoplazme iz tih ćelija ima svojstva rastvora organskih i neorganskih jedinjenja. Pored gore navedenog dobijeni rezultati ukazuju da kod sistema P7M dolazi do značajne penetracije ćelija do dubine od 10 mm, dok je u slučaju prethodnog umešavanja suspenzije u pulpu P7 (P7MU) prisustvo lantana detektabilno u samo jednoj od 8 snimljenih tačaka na dubini od 10 mm, dok na dubini od 20 mm prisustvo lantana, a samim tim i ćelija nije detektabilno. Istraživanja za dobijanje pouzdanijih podataka o prisustvu ćelija u porama kontaminiranih modela i njihovoj metaboličkoj aktivnosti može biti predmet budućih istraživanja.

*Bez obzira na činjenicu da dolazi do unosa ćelija bakterijske suspenzije u modele tokom primene bioaktivnih sistema, potrebno je istaći da je nakon trostepene primene za sve desalinacione sisteme efikasnost bolja u slučaju bioaktivnih sistema formiranih umešavanjem suspenzije bakterijske kulture u razvijene glinene pulpe (sistemi P7MU i P11MU) u odnosu na njenu direktnu primenu (P7M i P11M).*

#### *Ispitivanje promene boje površine nakon primene sistema za desalinaciju*

S obzirom na to da su razvijeni sistemi (P7, P7M, P7MU, P11, P11M, P11MU) pokazali odgovarajuću efikasnost, izvršena su merenja promene boje kontaminiranih laboratorijskih modela nakon njihove primene. Za buduću primenu u realnim uslovima ovo je jedan od najvažnijih kriterijuma sa stanovišta konzervacije [22]. Rezultati predstavljaju srednju vrednost dobijenu merenjem na 3 merne pozicije površine modela koja je bila u direktnom kontaktu sa razvijenim desalinacionim sistemima, **Tabela 39**.

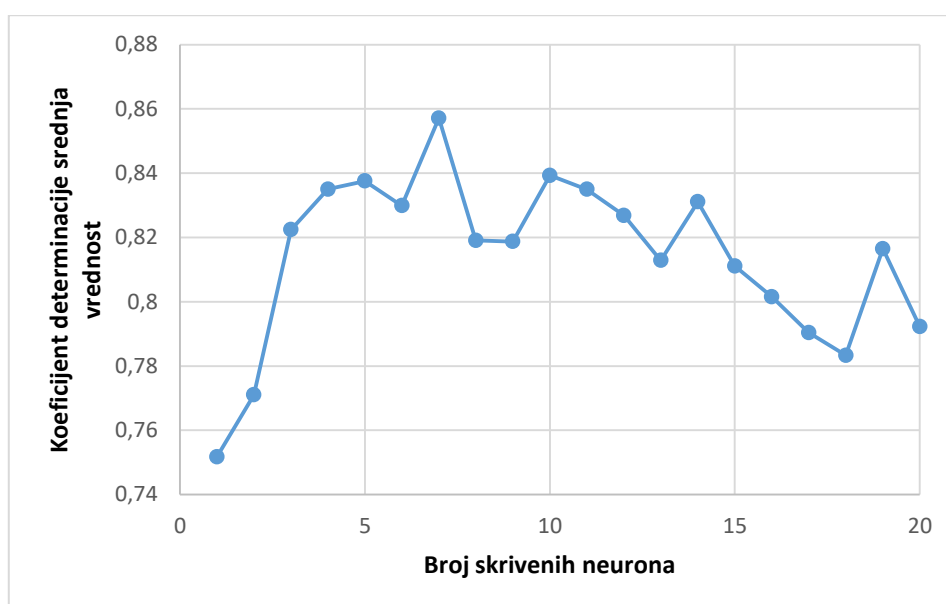
**Tabela 39.** Ispitivanje promene boje kontaminiranih modela nakon primene razvijenih desalinacionih sistema

Ispitivan uzorak	L	a	b	$\Delta E$	L	a	b	$\Delta E$
Model pre primene	93,2	1,8	2,1	-	93,2	1,8	2,1	-
Trajanje primene	3 dana				21 dan			
desalinacioni sistem	L	a	b	$\Delta E$	L	a	b	$\Delta E$
P7	93,5	1,4	1,7	0,69	94,3	1,2	1,7	1,32
P7M	94,5	1,8	2,2	1,30	93,5	1,5	2,1	0,44
P7 MU	94,4	1,7	2,3	1,22	92,8	1,3	1,9	0,69
P11	93,2	1,6	1,9	0,30	93,3	1,5	2,2	0,35
P11 M	92,9	1,4	1,8	0,60	93,1	1,8	2,1	0,10
P11 MU	93,1	1,8	2,1	0,10	93,9	1,2	1,8	0,98

Poznato je da kaolin, koji je jedna od komponenti ispitivanih sistema, nakon primene ostavlja beličastu površinu na modelu na koji je nanet. Međutim, na osnovu **Tabele 39**, za sve ispitivane sisteme vrednosti ukupne promene boje ( $\Delta E$ ) su manje od 5 što potvrđuje činjenicu da primena novoprojektovanih sistema ne izaziva vizuelnu promenu stanja površine na koju su naneti [76]. *Uzimajući u obzir da primena projektovnih pulpi i bioaktivnih sistema ne izaziva detektabilnu vizuelnu promenu stanja površine kao i na osnovunsvih dobijenih rezultata moguće je zaključiti da su svi novoprojektovani sistemi pogodni za postupak čišćenja nitratnih soli na objektima kulturnog nasleđa.*

## 5.4. MATEMATIČKA OBRADA EKSPERIMENTALNIH PODATAKA

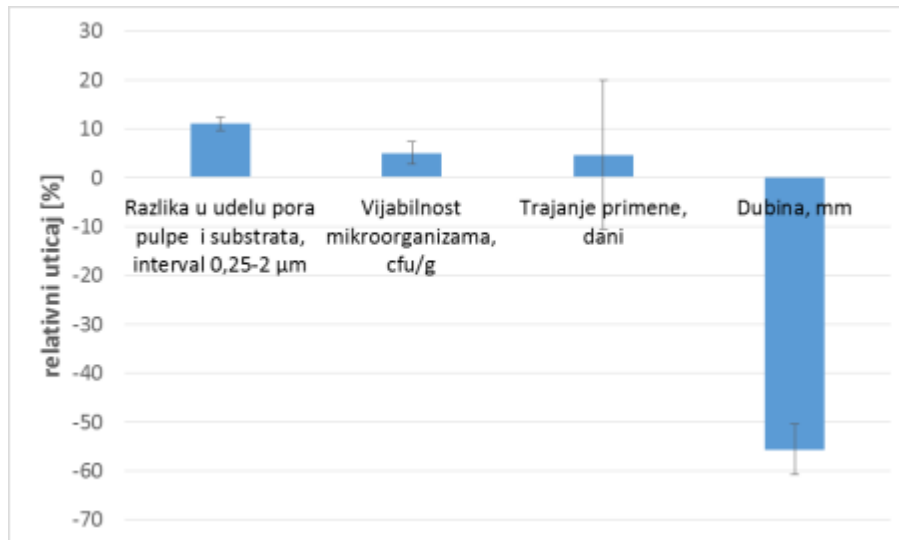
U cilju dizajniranja programskog algoritma u *Matlab*-u odabrani eksperimentalni podaci su pripremljeni u vidu Tabele koja je data u prilogu ovog rada, **Prilog 5**. Broj neurona u skrivenom sloju se kretao od 1 do 20, a proces treninga je za svaku formiranu mrežu ponavljan 10 puta, te je kao rezultat formirano 200 veštačkih neuronskih mreža. Najbolje slaganje je dobijeno za mrežu sa 6 skrivenih neurona (kad je stepen determinacije iznosio  $R^2 = 0.86$ , **Slika 61**). Arhitektura ove veštačke neuronske mreže prikazana je na **Slici 62** i ona je dalje korišćena za optimizaciju.



**Slika 61.** Zavisnost stepena korelacije od broja skrivenih neurona u neuronskoj mreži

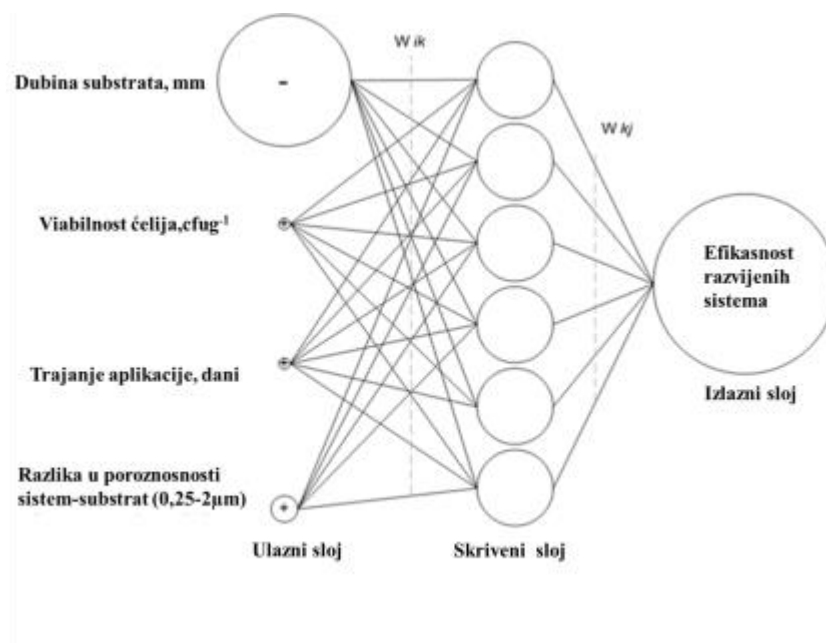
Uspešno kreiranje veštačke neuronske mreže, omogućilo je izračunavanje relativnog značaja ulaznih parametara (*eng. relative importance (RI)*), kao i jačinu njihovih uticaja na efikasnost upotrebom Yoon-ove jednačine [77]. Na **Slici 61** je dat prikaz relativne važnosti ulaznih parametara.





**Slika 62.** Relativni uticaji ulaznih parametara

Na osnovu **Slike 62** može se uočiti da na vrednost efikasnosti najviše utiče dubina supstrata, zatim poroznost, a tek nakon njih vreme trajanja primene i onda vijabilnost mikroorganizama. Dubina supstrata utiče negativno, odnosno sa većim dubinama efikasnost primene razvijenih sistema je manja. Sa druge strane veća razlika u poroznosti između razvijenih sistema i supstrata (interval poluprečnika pora od 0,25-2  $\mu\text{m}$ ) pozitivno utiče na povećanje efikasnosti, što je u skladu sa teorijskim razmatranjima i dobijenim eksperimentalnim rezultatima. Naime, u ovom radu su projektovani sistemi za desalinaciju advekcionim mehanizmom te je odgovarajuća razlika u poroznosti između supstrata i desalacionih sistema neophodan parametar za fluidno kretanje rastvora soli.



**Slika 63.** Arhitektura mreže: oznake ulaza: + pozitivan uticaj na efikasnost; - negativan uticaj na efikasnost; veličina krugova je u vezi sa značajnošću

Upotrebom veštačke neuronske mreže čija je arhitektura prikazana na **Slici 63**, urađena je optimizacija podataka u opsegu eksperimentalnih vrednosti, **Tabela 40**.

**Tabela 40.** Optimizacija modela veštačke neuronske mreže

Razlika u poroznosti	Vijabilnost ćelija	Trajanje primene	Dubina modela	Efikasnost
16%	4,54 log cfu g <sup>-1</sup>	0,04 dana	2mm	94,57%

Na osnovu podataka prikazanih u **Tabeli 40**, konstatuje se da bi se najveća vrednost efikasnosti mogla očekivati na dubini od 2mm, nakon 3h primene za vijabilnost ćelija bakterijske kulture 4,54 log cfug<sup>-1</sup>. Ovaj rezultat je logičan s obzirom na to da prva 3h tretmana predstavljaju fazu navlaživanja kada sistem predaje vlagu supstratu i dolazi do rastvaranja soli, te je i njihov sadržaj na kontaktnoj površini sistem-supstrat najmanji, što se u upotrebljenom modelu odrazilo kao najveća efikasnost.

Razvijeni matematički model se u budućnosti može koristiti za predviđanje efikasnosti za poznate ulazne parametre. Takođe fiksiranjem vrednosti efikasnosti moguće je proceniti kakav bi trebalo da bude neki od ulaznih parametara. Ovo je naročito značajno za procenu vremena trajanja primene što smanjenje broja preliminarnih eksperimenata. Pored svega navedenog razvijeni model omogućava i procenu primene razvijenih sistema na neke druge supstrate čija je poroznost poznata, čime bi se skratilo vreme projektovanja desalinacionih sistema za druge objekte.

## 5.5. PRIMENA NOVOPROJEKTOVANIH BIOAKTIVNIH SISTEMA U REALNIM USLOVIMA

Nakon prikazanih obećavajućih rezultata dobijenih u okviru laboratorijskih ispitivanja, odlučeno je da se izvrši primena novoprojektovanih materijala u realnim uslovima na severoistočnom bedemu Tvrdave Bač, **Slika 64**. Za primenu je odabran bioaktivni sistem koji je tokom laboratorijskih ispitivanja pokazao najveću efikasnost - sistem P7MU. Odabrane zone nanošenja kao i uslovi spoljašnje sredine tokom primene dati su u eksperimentalnom delu ovog rada (**Poglavlje 4.5., Slika 32**).



**Slika 64.** Primena odabranog bioaktivnog sistema u realnim uslovima

Za sve periode primene sadržaj rastvorljivih soli je praćen u bioaktivnom sistemu pre i nakon završene primene, **Tabela 42 i Slika 65**. S obzirom na osetljivost materijala ugrađenih u severoistočni bedem Tvrđave Bač, odabran je samo jedan period primene (9 dana - trostepena aplikacija od po 3 dana) gde je praćen sadržaj rastvorljivih soli u konstitutivnim elementima zida – opekama i malterima, **Tabela 41**.

**Tabela 41.** Sadržaj anjona rastvorljivih soli u istorijskim materijalima pre i nakon trostepene primene (3x3 dana) bioaktivnog sistema P7MU

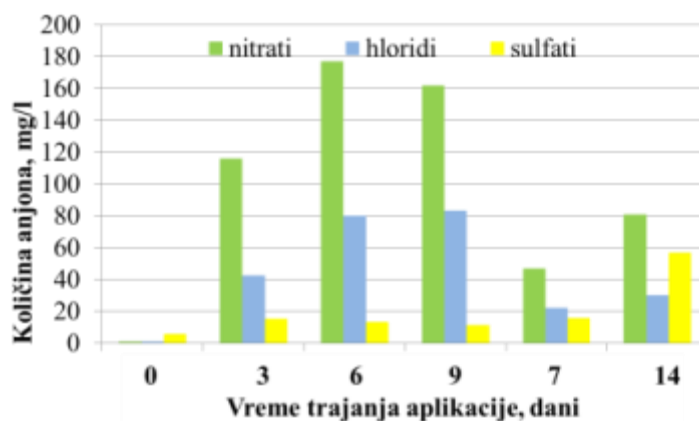
Joni rastvorljivih soli [mg/l] *	Uzorak opeke pre primene P7MU, zona 1	Uzorak opeke posle primene P7MU, zona 1	Uzorak maltera pre primene P7MU, zona 1	Uzorak maltera posle primene P7MU, zona 1
Sulfati(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	17,11	18,15	246	11,2
Hloridi (Cl <sup>-</sup> )	133	107	165	103
Nitriti (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nitrati (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	420	270	215	165

\*u skladu sa postupkom pripreme uzoraka ispitivanih jonskom hromatografijom

Prema rezultatima prikazanim u **Tabeli 41** vidi se značajno smanjenje sadržaja nitrata nakon 9 dana primene bioaktivnih sistema kako u uzorcima opeka tako i uzorcima maltera. Pored nitrata očigledno je i smanjenje sadržaja hlorida, kao i smanjenje sulfata koje je u uzorcima maltera bilo veoma značajno pre primene bioaktivnog sistema P7MU. S obzirom da se radi o površinskim uzorcima ne može se govoriti o realnoj efikasnosti jer ne postoji uvid u stanje po dubini zidanih struktura nakon sprovedenog tretmana, zbog čega je celokupna efikasnost tretmana merena i izražena preko sadržaja nitrata u bioaktivnom sistemu, **Tabela 42**.

**Tabela 42.** Sadržaj jona rastvorljivih soli u bioaktivnom sistemu pre i nakon primene u realnim uslovima

Ispitivani jon	Vrednost sadržaja jona rastvorljivih soli u bioaktivnom sistemu, mg/l					
	Sveže pripremljen sistem	nakon 3 dana primene	nakon 6 dana primene	nakon 9 dana primene	nakon 7 dana primene	nakon 14 dana primene
Amonijak preko NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,12	0,14	0,14	0,1	0,38	0,26
Natrijum (Na <sup>+</sup> )	3,29	23	31	36	12,7	16,25
Sulfati (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	5,6	15,31	13,54	11,24	15,77	57
Hloridi (Cl <sup>-</sup> )	1,04	42,5	80,25	83,25	22,2	30,2
Fluoridi (F <sup>-</sup> )	0,11	0,1	<0,1	<0,1	0,12	0,12
Nitriti (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nitrati (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,81	116	177	162	46,8	81
Kalcijum (Ca <sup>2+</sup> )	18,8	20	26	22	7,9	19
Magnezijum (Mg <sup>2+</sup> )	5,51	10,32	14,05	10,63	6,48	11,5
Kalijum (K <sup>+</sup> )	2,54	5,55	6,38	6,31	5,8	7,8
Fosfati (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1



**Slika 65.** Količina anjona u bioaktivnom sistemu nakon primene u realnim uslovima

Prikazani rezultati, **Tabela 42** i **Slika 65**, ukazuju da u toku primene bioaktivnog sistema u realnim uslovima dolazi do redukcije nitratnih soli u supstratu na koji je primenjen bioaktivni sistem, jer je sadržaj nitrata u bioaktivnom sistemu nakon primene značajan.

Uzimajući u obzir to da je tokom trajanja primene od 9 dana svaki treći dan bioaktivni sistem skinut i nakon toga nanet svež, realni pokazatelj zbir sadržaj jona rastvorljivih soli koji su identifikovani nakon svakog trećeg dana, čime se dobija podatak koliko je jona ukupno prešlo (uklonjeno) primenom bioaktivnog sistema P7MU za 9 dana primene:

- uklonjeno nitrata 455 mg/l;
- uklonjeno hlorida 206 mg/l;
- uklonjeno sulfata 40,09 mg/l.

Prikazani rezultati su u skladu sa iznetim laboratorijskim ispitivanjima. Vreme trajanja primene od 3 dana koja se više puta ponavlja je adekvatnije od primene od 7 i 14 dana neprekidno. *Ovakav rezultat predstavlja i praktičnu potvrdu činjenice da duža primena ne znači i efikasniji tretman, te se ovaj parametar mora postaviti u skladu sa prethodnim ispitivanjima u laboratorijskim uslovima.*

Iako je u ovom radu projektovan sistem za redukciju nitratnih soli, na osnovu dobijenih rezultata može se konstatovati da primena ovog sistema utiče i na redukciju hloridnih soli. To je posledica činjenice da su hloridi, kao i nitrati dobro rastvorne soli. Određena efikasnost u smislu redukcije sulfatnih soli registruje se tek nakon 14 dana primene, što bi moglo predstavljati polaznu tačku za budući razvoj desulfatacionih sistema.

Pored svega navedenog, sadržaj katjona u bioaktivnom sistemu se ne menja značajno, **Tabela 42**, odnosno može se reći da razvijeni sistem deluje samo na uklanjanje i kretanje anjona, što je veoma važno za očuvanje zidanih struktura. Naime, tokom dijagnostike stanja konstatovano je da dolazi do ispiranja katjona iz glinenih minerala. Na ovaj način redukcija rastvorljivih soli se vrši samo uklanjanjem anjona čime se smanjuje mogućnost ciklične kristalizacije i hidratacije rastvorljivih soli, što i jeste kritičan uzrok degradacije konstatovan na severoistočnom bedemu Tvrdave Bač.

## 6. INTEGRALNA DISKUSIJA

Pregledom dostupne literature može se konstatovati da postoji preko 2000 publikacija koje se bave fenomenima destrukcije materijala izazvanih dejstvom rastvorljivih soli ([www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)). Evidentno je da postoje mehanizmi koji se još uvek teško interpretiraju u realnim uslovima. Na osnovu dostupnih publikacija od svih navedenih problema jedino se za vrstu oštećenja koje izazivaju rastvorljive soli na spomenicima kulture može reći da su potpuno identifikovane pojave, dok sami mehanizmi, kao i uticaji količine soli i njihova priroda još uvek nisu potpuno izdefinisani [1-6]. Uzimajući u obzir sve rezultate dobijene u ovom radu prikazane kroz holistički pristup proučavanju Tvrđave Bač, moguće je konstatovati da se poboljšanje stanja spomenika kulture i njihove otpornosti na degradaciju, uz primenu postupaka čišćenja može postići jedino primenom specifičnih funkcionalnih materijala projektovanih u skladu sa „potrebama“ spomenika koji se sanira.

U radu je prikazan sveobuhvatan pristup proučavanju spomenika kulture i pokazano je da dijagnostika stanja degradiranih objekata pored hemijsko-mineraloške, teksturalne, mikrostrukturne analize, treba da obuhvati i periodičnu višegodišnju analizu prisustva jona rastvorljivih soli (različita godišnja doba), ali i analizu konstrukcionih karakteristika objekata, budući da one imaju značajan uticaj na procese degradacije materijala zidanih struktura - **Slika 47** (uzroci, mehanizmi i posledice degradacije materijala).

U cilju zaštite odabranog objekta u radu je prepremljeno 11 desalizacionih pulpi sa idejom da se upotrebe kao nosači bakterijske kulture uz uslov da i samostalno pokazuju određene vrednosti efikasnosti desalinacije, **Tabele 26 i 27**. Uzimajući u obzir pregled dostupne literature od projektovanih sistema izdvojile su se dve pulpe koje su pokazale srednju vrednost efikasnosti desalinacije advekcionim mehanizmom. Željeni mehanizam desalinacije podrazumevao je da odabrane pulpe, pored eliminacionih karakteristika koje treba da zadovolje [32-35], poseduju i odgovarajuću raspodelu pora. Utvrđeno je da su kontaminirani modeli materijali srednje poroznosti (maksimalan udeo pora poluprečnika od 0,5 do 1  $\mu\text{m}$ ), te da bi se postigao transport rastvorljivih soli u željenom smeru mehanizmom advekcije, projektovane su pulpe koje su posedovale značajniji udeo pora sa poluprečnikom ispod intervala 0,5-1 $\mu\text{m}$ , od kontaminiranog modela [26]. Istovremeno postignuto je postojanje velikih pora čija je funkcija bila da predaju vlagu supstratu u početnoj fazi desalinacije (faza navlaživanja) [63], **Slike 51 i 52**.

U postojećoj literaturi teško se može naći kombinacija biočišćenja i drugih tehnika čišćenja i to u smislu da se, na primer, glinena pulpa određene efikasnosti koristi kao nosač mikroorganizama. U svom radu *Troiano* i saradnici prikazali su uspešnu kombinaciju hemijskog i biološkog tretmana u čišćenju crnih kora [32], i to uz biološki tretman koji je podrazumevao upotrebu standardnih mikrobioloških nosača. Zbog svega navedenog, ideja da se kao nosači bakterijskih kultura upotrebe glinene pulpe koje već poseduju srednju efikasnost desalinacije predstavljaju novinu u odnosu na dostupna istraživanja [39-45].

U radu su formirane četiri vrste bioaktivnih sistema za proces desalinacije biočišćenjem - direktnim nanošenjem suspenzije na supstrat (M) ili njenim umešavanjem (MU) u odabrane

pulpe (P7 i P11). Za različite periode aplikacije u formiranim sistemima praćeni su vijabilnost ćelija i aktivnost vode, uz određivanje efikasnosti i uticaja njihove primene na proizvedene modele (promena boje površine i penetracija ćelija bakterijske suspenzije). Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da su projektovani bioaktivni sistemi visoko efikasni materijali nakon trostepene primene od po 3 dana (ukupno 9 dana), **Slike 59 i 60**, što je određeno kao optimalna procedura njihove primene. U slučaju jednostepene i dvostepene primene razvijenih sistema povećan unos ćelija bakterijske kulture u pore kontaminiranih modela, u slučaju sistema na bazi pulpe P11 pokazala je uticaj na vrednosti efikasnosti na dubini poprečnog preseka modela. Registrovan unos ćelija u pore modela, **Tabela 38**, pre svega je posledica snažne hidrofobne prirode talka (slobodna površinska energija talka iznosi  $-49,5 \text{ mJ/m}^2$  [74,75]), komponente koja ulazi u sastav ove pulpe, a koja nije upotrebljena prilikom razvoja druge odabrane pulpe P7. Uzimajući u obzir dobijene vrednosti aktivnosti vode ( $a_w$ ) na različitim dubinama modela nakon 3h primene razvijenih bioaktivnih sistema, **Tabela 35**, važno je istaći da nakon faze navlaživanja, bakterije više nisu aktivna komponenta u pogledu čišćenja nitratnih soli na dubini od 20mm kontaminiranog modela jer izmerene  $a_w$  vrednosti nakon tog perioda ne odgovaraju njihovoj nesmetanoj metaboličkoj aktivnosti. Osim navedenog pregledom postojeće literature, moguće je konstatovati da ni u jednoj od dostupnih publikacija [26-29] nije određivana dubina unosa bakterijskih ćelija u pore materijala izloženog desalinaciji. Samo u jednom radu koji se bavi biočišćenjem procenjujvana je količina bakterija koja ostaje na površini nakon procesa biočišćenja [30]. Ovi autori su potvrdili da nema kolonizacije očišćene površine nakon postupka čišćenja, pa dubina do koje su bakterijske ćelije ušle, kao ni njihova brojnost koja je uklonjena sa nosačem dalje nisu razmatrani. Sa mikrobiološkog aspekta, ovo se može opravdati činjenicom da nakon uklanjanja nosača ćelije više nisu aktivne jer dolazi do poremećaja metaboličke aktivnosti (usled smanjenja  $a_w$  vrednosti), te one odumiru i u kasnijim fazama čišćenja predstavljaju „mrtvu organsko-neorgansku materiju“. Međutim, istraživanja prikazana u ovoj disertaciji potvrđuju činjenicu, da bakterijske ćelije, imaju uticaj na proces desalinacije naročito kod visoko zagađenih sistema kakvi su i modeli upotrebljeni u ovom radu, **Slike 59 i 60**, što nameće potrebu za određivanjem dubine njihovog unosa u određene pore materijala koji se čisti.

U pogledu načina primene bakterijske suspenzije, u radu je dokazano da primena umešavanjem (P7MU i P11MU) u odabrane nosače (Pulpe P7 i P11) ima pozitivniji uticaj na efikasnost u odnosu na direktnu primenu bakterijske suspenzije (P7M i P11M). Ovakav rezultat posledica je činjenice da je veća količina vode dostupna ćelijama bakterija u pulpi u odnosu na ćelije koje penetriraju u supstrat (veće  $a_w$  vrednosti su zabeležene u pulpi, **Tabela 30**, u odnosu na  $a_w$  vrednosti supstrata nakon 3h primene pulpi, **Tabela 35**). Treba istaći da u dostupnim publikacijama nije razmatrana  $a_w$  vrednost u samom supstratu nakon i tokom primene postupka biočišćenja.

Uzimajući u obzir sve prikazane rezultate laboratorijskih istraživanja odlučeno je da se novoprojektovani bioaktivni sistem koji se pokazao kao najefikasniji (P7MU) primeni u realnim uslovima. Praćenjem efikasnosti desalinacije ovog sistema u realnim uslovima, potvrđeno je da je laboratorijski odabran protokol primene (3 puta po 3 dana) adekvatan i za

primenu u realnim uslovima, kao i da je primenjeni sistem efikasan i na severoistočnom bedemu Tvrđave Bač, **Tabela 41 i Tabela 42**. Pored funkcije za koju je bioaktivni sistem razvijen (čišćenje nitratnih soli), ispitivanja efikasnosti ukazala su na činjenicu da ovaj materijal utiče i na uklanjanje hloridnih anjona. Osim toga, razvijeni sistem ne utiče na uklanjanje katjona iz nedovoljno pečenih struktura opeka, **Slika 65**. što je od posebne važnosti za očuvanje struktura mineralnih supstrata. Na osnovu iznetih rezultata može se konstatovati da je razvijeni bioaktivni sistem P7MU u realnim uslovima primene pokazao više pozitivnih performansi u odnosu na očekivanja bazirana na laboratorijskim istraživanjima.

## 7. ZAKLJUČAK

U okviru doktorske disertacije prikazan je sveobuhvatan pristup proučavanja objekata kulturnog nasleđa od dijagnostike stanja, pripreme, starenja i karakterizacije laboratorijskih modela, do razvoja novih desalinacionih materijala i njihove primene u laboratorijskim i realnim uslovima (Tvrđava Bač). Na osnovu rezultata dobijenih u okviru eksperimentalnog rada ove teze moguće je izvesti više zaključaka.

**I.** Severoistočni bedem srednjeevropske Tvrđave Bač predstavlja kritično mesto zidanih struktura u pogledu degradacije originalnih materijala. Na ovom delu Tvrđave prisutni su fragmentaciono odvajanje materijala, sprasivanje opeka i maltera, prisustvo viših biljaka i kraterni defekti. Raspodela uočenih oštećenja, kao i njihov intezitet, variraju duž odabranih horizontala i vertikala samog bedema. U pogledu konstitutivnih elemenata, bedem je u ispitivanim zonama izveden upotrebom krečnih maltera i različitih vrsta opeka (različit postupak proizvodnje opeka).

Kao kritičan uzrok degradacije severoistočnog bedema utvrđeno je značajno prisustvo rastvorljivih soli, pre svega nitrata. Degradacija ovog bedema svrstava se kao oštećenje IV, najvećeg stepena dezintegracije materijala. Zaključeno je da su kritične tačke propadanja materijala ugrađenih u bedem Tvrđave sa jedne strane nedovoljno pečene strukture opeka i prisutne ilitske gline temeljne zone (sa povećanim sadržajem anjona). Sa druge strane, dimenzione karakteristike bedema, evaporacija samo sa jedne strane bedema do visine od 211cm i „nezaštićenost“ od spoljnih uticaja (pojačana erozija, slivanje i udari kiše), takođe imaju bitan uticaj.

**II.** Na osnovu dijagnostike stanja istorijskih materijala sa Tvrđave Bač u laboratorijskim uslovima su proizvedeni i ostareni model supstrati opeka, kontaminirani nitratnim solima. Komparativnom karakterizacijom pripremljenih/ostarenih model supstrata i istorijskih opeka utvrđeno je da projektovani modeli imaju identične mineraloške karakteristike kao i istorijske opeke. Nakon primenjenog postupka kontaminacije nitratnim solima, dobijeni su modeli opeka koji poseduju približne vrednosti ukupne poroznosti kao originalne istorijske opeke, a postupak kontaminacije sproveden je tako da koncentracija nitrata u modelima odgovara maksimalnoj koncentraciji nitrata identifikovanoj u istorijskim opekama.

**III.** U cilju zaštite degradiranih struktura opeka, razvijeni su desalinacioni bioaktivni materijali koji predstavljaju kombinaciju novoprojektovanih glinenih pulpi i bakterijske suspenzije *P. stuzeri*. U odnosu na dostupna istraživanja razvijeni bioaktivni sistemi predstavljaju novinu jer funkciju nosača mikroorganizama imaju glinene pulpe koje i same ispoljavaju određen stepen efikasnosti obezbeđujući advekciono kretanje rastvorljivih soli u željenom pravcu (od supstrata ka pulpi).

Glinene pulpe su projektovane na bazi domaćih, jeftinih industrijskih sirovina i lakog agregata (prethodno proizvedenog u laboratorijama na Tehnološkom fakultetu). Projektovano je jedanaest sistema, od kojih su se izdvojila dva čija je raspodela veličina pora u odnosu na kontaminirane modele odgovarala advekcionom mehanizmu desalinacije: Pulpa P7 (kaolin:pesak:laki agregat=1:1:1) i Pulpa P11 (kaolin:talk:pesak=1:1:2). Projektovane pulpe



su pokazale srednju vrednost efikasnosti desalinacije na dubinama modela od 2 i 10 mm i malu efikasnost na dubini od 20 mm (poprečni presek).

Upotreba suspenzije *P. stutzeri* (direktno naneta ili umešana u projektovane pulpe) dovela je do značajnog povećanja kapaciteta čišćenja razvijenih pulpi i do formiranja bioaktivnih sistema visoke efikasnosti za proces desalinacije nitratnih soli. Naime, nakon primene razvijenih bioaktivnih sistema na modelima opeka na svim ispitivanim dubinama modela nakon trostepene primene od po tri dana, postignuta je izrazito visoka (90-100%) ili visoka efikasnost (75-90%).

Za utvrđivanje penetracije ćelija bakterijske kulture razvijena je metoda za praćenje dubine unosa ćelija sa vlagom tokom faze navlaživanja, identifikacijom sadržaja lantana, unetog u ćelije bakterijske kulture pre primene bioaktivnih sistema. Pokazano je da penetracija ćelija bakterija ima uticaj na efikasnost na većim dubinama modela (20 mm), u fazi navlaživanja (3h primene), te da, nakon trostepene primene kad je površina supstrata značajno očišćena, penetracija ćelija u pore materijala nema uticaja.

Pored visoke efikasnosti projektovanih bioaktivnih sistema, merenjem stanja površine modela pre i nakon njihove primene, dokazano je da nema nikakvih vizuelnih promena, što je veoma značajno sa aspekta kompatibilnosti i primene u realnim uslovima.

**IV.** Na osnovu svih eksperimentalnih podataka dobijenih u okviru laboratorijskih istraživanja razvijen je algoritam (matematičko modelovanje veštačkih neuronskih mreža). Primenom odabrane mreže, konstatovano je da na vrednost efikasnosti desalinacije najviše utiče dubina modela, zatim raspodela veličina pora desalinacionih sistema i supstrata, a tek potom vreme trajanja primene i vijabilnost mikroorganizama. U budućim istraživanjima, fiksiranjem željene efikasnosti, matematički model bi se mogao upotrebiti i za procenu parametara primene razvijenih sistema na neke druge supstrate čija je poroznost poznata. Na ovaj način skratilo bi se vreme projektovanja desalinacionih sistema za druge objekte.

**V.** U realnim uslovima na severoistočnom bedemu Tvrđave Bač primenjen je najefikasniji novorazvijeni bioaktivni sistem u kojem je suspenzija *P. stutzeri* prethodno umešana u pulpu P7 (P7MU), varijacijom procedura nanošenja (jednostepene, dvostepene i trostepene primene). Ovaj sistem pokazao je više pozitivnih performansi u realnim uslovima primene u odnosu na očekivanja bazirana na rezultatima laboratorijskih istraživanja. Dobijeni rezultati predstavljaju dobar osnov za nastavak istraživanja radi procene efektivnosti razvijenog tretmana kontinualnim praćenjem primenjenog procesa u dužem vremenskom periodu.

## 8. LITERATURA

- [1] E. Doehne, C. A. Price, *Stone Conservation: An Overview of Current Research*, 2nd edition, 2011.
- [2] A. Moropoulou, K. C. Labropoulos, E. T. Delegou, M. Karoglou, A. Bakolas, Non-destructive techniques as a tool for the protection of built cultural heritage, *Constr. Build. Mater.*, 48, 1222–1239, 2013.
- [3] J. M. Paz-García, B. Johannesson, L. M. Ottosen, A. B. Ribeiro, J. M. Rodríguez-Maroto, Simulation-based analysis of the differences in the removal rate of chlorides, nitrates, sulfates by electrokinetic desalination treatments, *Electrochim. Acta*, 89, 436–444, 2013.
- [4] B. Fitzner, K. Heinrichs, Damage diagnosis at natural stone monuments – mapping and measurements, *Proceedings of the 4th International Congress on Restoration of Buildings and Architectural Heritage*, Centro Internacional para la Conservación del Patrimonio, CICOP, Španija, 170-172, 1998.
- [5] K. Van Balen, J. Mateus, L. Binda, G. Baronio, Expert system for the evaluation of the deterioration of ancient brick structures, *Scientific background of the damage atlas and the masonry damage diagnostic system*, european commision, 1999, ISBN 92-828-6448-0
- [6] T. Dakal, S. Cameotra, Microbially induced deterioration of architectural heritages: routes, mechanisms involved, *Environ. Sci. Eur.*, 24(36), 2012.
- [7] G. Geneva, O. Maggi, M. P. Nugari, A. M. Pietrini, R. Piervittori, S. Ricci, A. Roccardi, The biological aerosol as a factor of bideterioration, *Cultural Heritage and Aerobiology*, Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 3-25, 2003.
- [8] E. Doehne, T. Getty, L. Angeles, Salt Weathering : A Selective Review, *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 205, 51–64, 2002.
- [9] A. E. Charola, Salts in the Deterioration of Porous Materials: An Overview, *J. Am. Inst. Conserv.*, 39 (3), 327, 2000.
- [10] D. Young, D. Ellsmore, Salt attack, rising damp : a guide to salt damp in historic, older buildings, Heritage Council of NSW; Heritage Victoria, Department of Planning and Community Development; 2008. ISBN 978-0-9805126-4-9
- [11] R. Espinosa-Marzal, G. W. Scherer, Impact of in-pore salt crystallization on transport properties, *Environmental Earth Sciences*, 69 (8), 2657-2669
- [12] A. Sawdy, A. Heritage, L. Pel, A review of salt transport in porous media: Assessment methods, salt reduction treatments, Salt weathering on buildings and stone sculptures

(SWBSS), 22 - 24 October 2008, Copenhagen, Denmark. - S.l. : Technische Universiteit Eindhoven, 2008, 1–27, 2008.

- [13] L. A. Rijniers, H. P. Huinink, L. Pel,, K. Kopinga, Experimental Evidence of Crystallization Pressure inside Porous Media, *Phys Rev Lett.*, 23–26, 2005.
- [14] G. W. Scherer, Stress from crystallization of salt, *Cem. Concr. Res.*, 34( 9), 1613–1624, 2004.
- [15] R. M. Espinosa, M. George, Crystallization of sodium sulfate salts in limestone, *Environmental Geology*, 56 (3-4), 605–621, 2008.
- [16] R. J. Flatt, Salt damage in porous materials: How high supersaturations are generated, *J. Cryst. Growth*, 242, 435–454, 2002.
- [17] L. Rijniers, Salt crystallization in porous materials: an NMR study, PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2004.
- [18] C. Rodriguez-navarro, Salt Weathering : Influence of Evaporation Rate , Supersaturation, Crystallization Pattern, *Earth Surface Processes and Landforms*, 209, 191–209, 1999.
- [19] E. Borrelli, Laboratory handbook, ARC Laboratory Handbook: porosity, ICCROM - International Centre for the Study Preservation and Restoration of Cultural Property, 1999.
- [20] P Hájek, Degradation of Building Materials, Czech Technical University, Faculty of Civil Engineering, Department of materials engineering and chemistry, 2000.
- [21] European project Eureka, *EUREKA PROJECT E ! 1270 - EURO CARE KERASANITATE*, Masonry Dehumidification Systems And Masonry Desalination Systems In The Treatment Of Protected Architectural Heritage, 2000.
- [22] B.Fitzner,K. Heinrichs, Damage diagnosis on stone monuments – weathering forms, damage categories and damage indices,Natural stones and weathering,Geological Institute, Ahen, Nemačka,1997.
- [23] Lj.Čomić, Ekologija mikroorganizama, Prirodno matematički fakultet Kragujevac, 1999.
- [24] M. Steiger, Salts in Porous Materials: Thermodynamics of Phase Transitions, Modeling and Preventive Conservation, *Restor. Build. Monum.*, 11(6) 419–430, 2005.
- [25] L. Pel, A. Sawdy, V. Voronina, Physical principles, efficiency of salt extraction by poulticing, *J. Cult. Herit.*, 11, 59–67, 2010.
- [26] A. Sawdy, B. Lubelli, V. Voronina, F. Funke , L. Pel, Optimising the extraction of soluble salts from porous materials by poultices, *Studies in Conservation*, 55, 26-40, 2010.

- [27] A. Bourgès, V. Vergès-Belmin, Application of fresh mortar tests to poultices used for the desalination of historical masonry, *Materials and Structures*, 44, br. 7, 1233–1240, 2011.
- [28] B. Lubelli, R. P. J. van Hees, Desalination of masonry structures: Fine tuning of pore size distribution of poultices to substrate properties, *J. Cult. Herit.*, 11 (1), 10–18, 2010.
- [29] P. Bosch-Roig, G. Lustrato, E. Zanardini, G. Ranalli, Biocleaning of Cultural Heritage stone surfaces, frescoes: which delivery system can be the most appropriate?, *Ann. Microbiol.*, 65(3), 1227–1241, 2014.
- [30] P. Bosch, J. Luis, R. Ros, R. Montes, Biocleaning of nitrate alterations on wall paintings by *Pseudomonas stutzeri*, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 84, 266–274, 2013.
- [31] G. Ranalli, M. Chiavarini, V. Guidetti, F. Marsala, M. Matteini, E. Zanardini, C. Sorlini, The use of microorganisms for the removal of nitrates and organic substances on artistic stoneworks, Proceedings of the 8th International Congress of Deterioration and Conservation of Stone. 1415-1420, 1996.
- [32] European project - *Desalination - Assessment of Desalination Mortars and Poultices for Historic Masonry*, No. 022714 (2006), 2006.
- [33] R. P. J. van Hees, Guide for desalination of porous substrates, objavljeno u okviru projekta *Desalination - Assessment of Desalination Mortars, Poultices for Historic Masonry*, br. ugovora: 022714
- [34] EN 413-2:2016, Masonry cement. Test methods, 2016.
- [35] EN 459-2:2010, Building lime. Test methods, 2010.
- [36] S. Markov, Mikrobiologija. Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2012.
- [37] T. Curtis, W. Sloan, J. W. Scannell, Estimating prokaryotic diversity and its limits, *PNAS*, 99 (16), 10494–10499, 2002.
- [38] A. Polo, F. Cappitelli, L. Brusetti, P. Principi, F. Villa, L. Giacomucci, G. Ranalli, C. Sorlini, Feasibility of removing surface deposits on stone using biological and chemical remediation methods, *Microb. Ecol.*, 60, 1-14, 2010.
- [39] F. Troiano, D. Gulotta, A. Balloi, A. Polo, L. Toniolo, E. Lombardi, D. Daffonchio, C. Sorlini, Successful combination of chemical, biological treatments for the cleaning of stone artworks, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 85, 294–304, 2013.
- [40] G. Alfano, G. Lustrato, C. Belli, E. Zanardini, F. Cappitelli, E. Mello, C. Sorlini, G. Ranalli, The bioremoval of nitrate, sulfate alterations on artistic stonework: The case-study of Matera Cathedral after six years from the treatment, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 65(7), 1004–1011, 2011.

- [41] J. Lalucat, A. Bennasar, P. Bosch-Roig, E. Garcia-Valdes, N. Palleroni, Biology of *Pseudomonas stutzeri*, *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 510-547, 2006.
- [42] G. O. Ranalli, M. Chiavarini, V. Guidetti, F. Marsala, M. Matteini, E. Znardini, C. Sorlini, The Use of Microorganisms for the Removal of Sulphates on Artistic Stoneworks, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 40 (2-4), 255-261, 1997.
- [43] European project, *BIOBRUSH*: BIO remediation for Building Restoration of the Urban Stone Heritage, Novel approaches to conserve our European heritage, No. EVK4-CT-2001-00055, 2001-2002.
- [44] P. Baglioni, D. Berti, M. Bonini, E. Carretti, L. Dei, E. Fratini, R. Giorgi, Micelle, microemulsions, gels for the conservation of cultural heritage, *Advances in Colloid and Interface Science*, 205, 361-371, 2014.
- [45] A. Casoli, P. Cremonesi, C. Isca, R. Groppetti, S. Pini, Evaluation of the effect of cleaning on the morphological properties of ancient paper surface, *Cellulose*, 1-25, 2016.
- [46] S. Chithra, S. R. R. S. Kumar, K. Chinnaraju, F. A. Ashmita, A comparative study on the compressive strength prediction models for High Performance Concrete containing nano silica, copper slag using regression analysis, Artificial Neural Networks, *Constr. Build. Mater.*, 114, 528-535, 2016.
- [47] S. Shen, W. Zhang, L. Shen, H. Huang, A statistical based framework for predicting field cracking performance of asphalt pavements: Application to top-down cracking prediction, *Constr. Build. Mater.*, 116, 226-234, 2016.
- [48] S. Tiryaki, Using artificial neural networks for modeling surface roughness of wood in machining process, *Constr. Build. Mater.*, 66, 329-335, 2014.
- [49] S. Sretenović, Određivanje uticaja parametara umrežavanja na kinetiku želiranja suspenzije nanočestica aluminijum (III) oksida upotrebom veštačkih neuronskih mreža, Master rad, mentor: O. Bera, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2015.
- [50] A. Fedajev, V. Mihajlović, Neuronske mreže kao metod multivarijacione analize, studijski istraživački rad, Mentor: Prof. dr Miodrag Lovrić, Ekonomski fakultet, Kragujevac, 2008.
- [51] S. Vujović, S. Vučetić, V. Ducman, J. Ranogajec, Pozzolanic mortars for the conservation of old masonry structures, *Grđevinar*, 65, 721-729, 2013.
- [52] A. Vidaković, S. Markov, S. Vučetić, S. Vujović, V. Ducman, J. Ranogajec, Biosusceptibility of historical bricks from the Bač fortress: Part I, *Acta Periodica Technologica*, 44, 171-181, 2013.

- [53] S. Vujović, Unapređenje savremene doktrine očuvanja graditeljskog nasleđa – iskustvo Projekta Vekovi Bača, doktorska disertacija, Arhitektonski fakultet Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2013.
- [54] Integrativni projekat-“Vekovi Bača”, rukovodilac projekta Dr Slavica Vujović, Pokrajinski zavod za zaštitu spomenika kulture, Petrovaradin.
- [55] S. Kramar, V. Ducman, S. Vucetic, E. Velkavrh, M. Radeka., J. Ranogajec, Characterization of the substrates from two cultural-heritage sites, a preparation of model substrates, *Mater. Tehnol.*, 48(4), 2014.
- [56] J. Ranogajec, B. Živanović, K. Kasaš, R. Vasić, Opekarski proizvodi sirovine, tehnologija, svojstva, IMS, Novi Sad, 1998
- [57] M. Jarak, S. Đurić, Praktikum iz mikrobiologije, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2006.
- [58] EN ISO 6988:1999, Sulfur dioxide test with general condensation of moisture, 1999.
- [59] Brošura radnog paketa WP3 objavljena u okviru Evropskog projekta - *HEROMAT*, *Protection of Cultural Heritage Objects with Multifunctional Advance Materials*, rukovodioc projekta prof. dr Jonjaua Ranogajec, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- [60] EN 12370, 1999: Natural stone test methods. Determination of resistance to salt crystallization, 1999.
- [61] K. Beck, M. Al-Mukhtar, Evaluation of the compatibility of building limestones from salt crystallization experiments, Geological Society, London, Special Publications 333, 111-118, 2010.
- [62] N. Prieto-Taboada, O. Gómez-Laserna, I. Martinez-Arkarazo, M. A. Olazabal., J. M. Madariaga, Optimization of two methods based on ultrasound energy as alternative to European standards for soluble salts extraction from building materials, *Ultrason. Sonochem.*, 19, 1260–1265, 2012.
- [63] A. Sawdy, B. Lubelli, V. Voronina., L. Pel, Optimizing the Extraction of Soluble Salts from Porous Materials by Poultices, *Studies in Conservation*, 55, 1–7, 2010.
- [64] M. A. Ferree, R. D. Shannon, Evaluation of a second derivative UV/visible spectroscopy technique for nitrate, total nitrogen analysis of wastewater samples, *Water Res.*, 35, 327–332, 2001.
- [65] B. Lubelli, D. de Winter, J. Post, R. P. J. van Hees, M. R. Drury, Cryo-FIB–SEM and MIP study of porosity and pore size distribution of bentonite and kaolin at different moisture contents, *Appl. Clay Sci.*, 80–81, 358–365, 2013.
- [66] <http://www.accuweather.com/sr/rs/mali-bac/1623769/november-weather/1623769>

- [67] S. Vučetić, J. Ranogajec, E. Lončar, O. Rudić, S. Markov, A. Vidaković, Environmental impact on the degradation processes of bricks and mortars: Case study of the Bac fortress, ChemCH, Beč, Austrija, knjiga abstrakata, 344, 2014.
- [68] Europski projekt- HEROMAT, *Protection of Cultural Heritage Objects with Multifunctional Advance Materials*, rukovodilac projekta prof. dr. Jonjaua Ranogajec, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
- [69] M. Auras, J. S. Albertsen, Poultrices, mortars for salt contaminated masonry, stone objects, Salt Weather. Build. Stone Sculpt., 1–32, 2008.
- [70] H. Du, J. D. Miller, A molecular dynamics simulation study of water structure, adsorption states at talc surfaces, Int. J. Miner. Process., 84, 1–4, 172–184, 2007.
- [71] Europski projekt *EUREKA E! 4696*, Development of lightweight aggregate from waste material and further processing into thermal insulation concrete, 2009–2012.
- [72] V. Verges-Belmin, A. Heritage, A. Bourges, Powdered Cellulose Poultrices in Stone and Wall Painting Conservation - Myths and Realities, *Studies in Conservation*, 56, 281–297, 2011.
- [73] V. Voronina, L. Pel., K. Kopinga, Effect of osmotic pressure on salt extraction by a poultice, Constr. Build. Mater., 53, 432–438, 2014.
- [74] V. Gupta, H. Du, X. Wang, J. D. Miller, X. Yin, Surface charge and wetting characteristics of layered silicate minerals, *Advances in Colloid and Interface Science* 179–182, 43–50, 2012.
- [75] C. J. Van Oss, R. F. Giese, The hydrophilicity and hydrophobicity of clay minerals, *Clays and Clay Minerals*, 43(4), 474–477, 1995.
- [76] T. Rivas, J. M. Matías, J. Taboada, C. Ordóñez, Functional experiment design for the analysis of colour changes in granite using new Lab functional colour coordinates, *J. Comput. Appl. Math.*, 235(16), 4701–4716, 2011.
- [77] Y. Youngohc, G. Swales, T.M. Margavio, A Comparison of Discriminant Analysis versus Artificial Neural Networks: *The Journal of the Operational Research Society*, 44, 51–60, 1993.
- [78] S. Vujović, Konzervacija i restauracija zidanih struktura Tvrdave Bač, kao prilog temi zaštite ruina, *Glasnik DKS* (Beograd), 35, 39–43, 2011.
- [79] S. Vujović, Nova iskustva u očuvanju nasleđa- Razvojni projekat integrativne zaštite nasleđa opštine Bač „Vekovi Bača“, *Glasnik DKS* (Beograd), 32, 35–39, 2008.

## 9. PRILOZI

### Prilog 1. Tvrđava Bač- Istorijski podaci, sprovedeni konzervatorski radovi i arheološka iskopavanja

- Tekst preuzet iz [78][79]

Tvrđava Bač, **Slika P1.1**, je veoma važan višeslojni lokalitet i istorijsko mesto. Nalazi se u neposrednoj blizini drevnog naselja Bača, po kojem je cela Bačka dobila ime. Osnovu tvrđave čini nepravilni petougao sa isturenim kulama na uglovima, koje su međusobno bile povezane obimnim zidom. Tri očuvane ugaone kule imaju kružnu osnovu, dok je severozapadna četverougona osnova. Jedini slobodnostojeći objekat unutar tvrđave je donžon kula, kvadratne osnove, smeštena u istočnom delu tvrđave. Vreme izgradnje očuvanih tvrđavskih objekata do danas nije u dovoljnoj meri rasvetljen. Nastanak fortifikacije vezuje se za vreme vladavine ugarskog kralja Karla Roberta, za period od 1338. do 1342. godine. Događivanje i ojačavanje tvrđave trajalo je dva veka. Obimni radovi preduzeti su u periodu od 1490-1495. godine, za vreme Petera Varadija i početkom XVI veka za vreme Pavla Tomorija, bačko-kalovačkog nadbiskupa i velikog župana Ugarske, kada je zbog opasnosti od Turaka ojačavan sistem odbrane uz dogradnju elemenata prilagođenih artiljerijskom ratovanju (barbakan, artiljerijski otvori). Nisu zabeležena veća razaranja tvrđave prilikom turskih osvajanja, ni prilikom njenog oslobođenja 1687. godine, što jasno potvrđuje predstava tvrđave na graviri iz 1698. godine. Međutim, fatalna razaranja nastala su tokom Rakocijeve pobune protiv carske kuće 1703. godine, nakon čega tvrđava nikad nije obnovljena. Popaljena i onemogućena da ikoga više odbrani, slavna razvalina je služila samo okolnom stanovništvu kao izvor kvalitetnog građevinskog materija.



**Slika P1.1.** Sadašnji izgled Tvrđave Bač

Od 2003. godine, a posebno od 2006. godine u okviru projekta „Vekovi Bača“, primenjuju se principi savremene doktrine zaštite i očuvanja Tvrđave Bač, bazirana na stavu da ova celina predstavlja izvor različitih informacija – od prostornog i istorijskog konteksta, oblika, funkcije, tradicije, do materijala, tehnike gradnje i sl. Multidisciplinarna istraživanja izvodila su se sa ciljem da se što preciznije utvrdi autentičnost i integritet utvrđenog kompleksa.



Arheološka iskopavanja obavljena su na svim površinama koje su obuhvaćene prvom fazom radova. Pomoću ovih istraživanja definisana su neka od otvorenih pitanja vezanih za arhitekturu i hronologiju gradnje tvrđavskih zdanja.

Zidane strukture bačkog utvrđenja načelno su u veoma lošem stanju, što otežava i istraživanja i tehničku zaštitu. Upotrebljeni materijali, a posebno opeka, pretrpeli su različite oblike degradacije kroz dugo trajanje, stradali su i tokom čestih požara u prošlosti, usled dejstva podzemnih voda, poplava, ratnih razaranja, biološke korozije, dejstva rastinja, vandalizma.

Očuvana masivna konstrukcija zidana je opekom, u pravilnim redovima čitavom debljinom. Međusobno povezane krečnim malterom. Takođe, brojna su mesta gde je sačuvan kamen, kao i arhitektonska plastika, rađena od terakote, što predstavlja značajan doprinos vrednosti i retkosti ovog kulturnog dobra.

U datim okolnostima zaštita ruiniranih zidanih struktura pokazala se kao veoma zahtevan i kompleksan zadatak. Radovima se moralo zaustaviti propadanje, ali i uvećati kulturna vrednost Tvrđave Bač. Konzervacija je polazila od poštovanja:

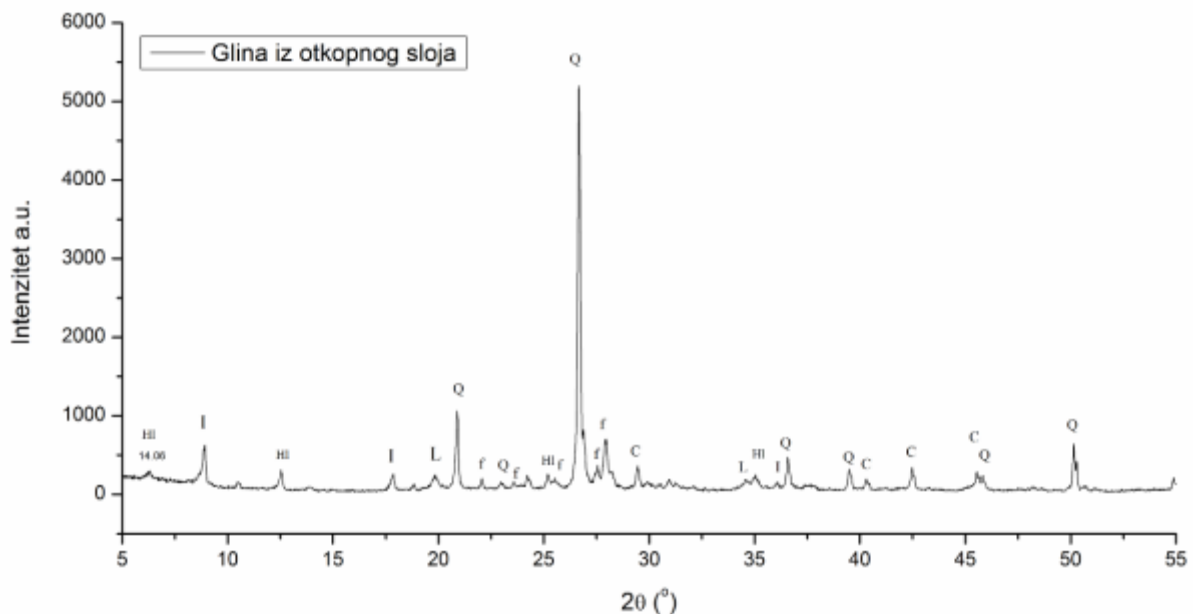
- principa minimalnih intervencija;
- reverzibilnosti materijala (omogućiti kasnije intervencije i pristup podacima koji su sastavni deo objekta) i
- očuvanja autentičnosti (čuva se maksimalna količina originalnog graditeljskog materijala, ostvaruje ravnoteža sa izvornim oblicima i tehnikama izvođenja, ne dozvoljavajući da nove intervencije dominiraju nad originalnim tkivom, već da poštuju njegov arheološki potencijal, i odnos sa okolinom).

Primenjeni su različiti postupci i kombinovane mere tehničke zaštite, kako bi se ostvarili navedeni principi.

## Prilog 2. Ispitivanje gline temeljne zone severoistočnog bedema - rezultati ustraživanja sprovedeni tokom 2013.godine na Tvrđavi Bač



**Slika P.2.1.** Izgled temeljne zone severoistočnog bedema Tvrđave Bač, (2013. arheološka iskopavanja)



**Slika P.2.2.** Rendgenogram uzorka gline iz temeljna severoistočnog bedema Tvrđave Bač (2013. arheološka iskopavanja)

Na osnovu **Slike P.2.2.** za glinu otkopnog sloja severoistočnog bedema konstatovano je prisustvo kvarca – Q, feldspata-f, kalcita-C i slojevitih silikata: ilita-I, hlorita-HI i liskuna-L. Veliki sadržaj slojevitih silikata i hemijska priroda glinenih slojeva omogućava zadržavanje vode u temeljnoj zoni i predstavlja osnovni izvor vlažnosti i rastvorljivih katjona soli koji se u uslovima smanjene spoljašnje vlažnosti kreću ka višim zonama severoistočnog bedema.

### **Prilog 3. Ispitivanje sadržaja jona rastvorljivih soli u temeljnoj zoni severoistočnog bedema, Tvrđava Bač**

**Tabela P3.1.** Odabrani joni uzorka zemljišta određeni metodom jonske hromatografije

Joni [mg/l]	Uzorak zemlje arheološka istraživanja 2013.god
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0.53
Na <sup>+</sup>	14
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	48
Cl <sup>-</sup>	33
F <sup>-</sup>	<0,1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	80
Ca <sup>2+</sup>	28
Mg <sup>2+</sup>	6.06
K <sup>+</sup>	7.3
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<0,1

Na osnovu **Tabele P3.1.** i istraživanja sprovedenih 2013.godine u temeljnoj zoni severoistočnog bedema konstatovan je značajan sadržaj nitratnih anjona i u manjoj meri sulfatnih i hloridnih anjona. U toku istog istraživanja, u ovim uzorcima, konstatovano je i prisustvo nitrifikujućih bakterija u toku čije metaboličke aktivnosti nastaju nitrati. Identifikovani sadržaj nitrata u 1g ispitivanog uzorka zemljišta (80 mg/l) ukazuje da se radi o zemljištu zagađenom nitratima. I ako ne postoji uredba za zemljišta opšte namene, u skladu sa uredbom ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012) kojom se utvrđuju granične vrednosti zagađujućih supstanci u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu, granične vrednosti nitrata kao zagađujućih materija ne treba da prelaze 50 mg/L.

## **Prilog 4. Ispitivanje sadržaja rastvorljivih soli - severoistočni bedem, Tvrđava Bač 2013 i 2014 godina**

U tabelama koje slede prikazano je ispitivanje istorijskih materijala uzorkovanih sa vertikalne II (deo bedema u najlošijem stanju) u aprilu 2013.godine i u decembru 2014.godine. Zone uzorkovanja i mesta uzorkovanja prikazani su u okviru eksperimentalnog dela - Poglavlje 4.1.

**Tabela P4.1.** Uporedni prikaz ispitivanja iz 2013. i 2014 godine sadržaja odabranih jona određenih metodom jonske hromatografije (uzorci opeke, vertikalna II)

Vertikalna II								
Uzorak	II O6	II O8	SIB O1	SIB O3	SIB O4	SIB O6	SIB O7	SIB O9
visina	50 cm	215 cm	40 cm	40 cm	90 cm	90 cm	215 cm	215 cm
Joni [mg/l]	April 2013.		Decembar 2014.					
NH <sub>3</sub>	0,3	0,38	1.73	11.6	2.32	1.75	0.94	0.91
Na <sup>+</sup>	53,7	64,83	57	34	25	52	22	21
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	33,43	126	144	38	30	46	51	34
Cl <sup>-</sup>	90,32	90,78	83	241	34	73	35.5	36
F <sup>-</sup>	<0,01	<0,01	0.32	0.13	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	663	250	430	230	200	527	213	203
Ca <sup>2+</sup>	55,9	42,36	78	61	38	99	54	45
Mg <sup>2+</sup>	30,39	25,37	28	9.9	7.13	19	4.05	4.03
K <sup>+</sup>	45,5	19,8	54	55	17	60	24	30
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

**Tabela P4.2.** Uporedni prikaz ispitivanja iz 2013. i 2014 godine sadržaja odabranih jona određenih metodom jonske hromatografije (uzorci maltera, vertikalna II)

		Vertikalna II			
Uzorak	II M5	II M7	SIB M2	SIB M5	SIB M8
visina	50 cm	215 cm	40 cm	90 cm	215 cm
Joni	April 2013.		Decembar 2014.		
[mg/l]					
NH <sub>3</sub>	0,27	0,3	1.02	1.76	1.15
Na <sup>+</sup>	30,3	28,06	11	33	35
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	36,19	78,58	584	70	24
Cl <sup>-</sup>	53,27	59,51	18	66	74
F <sup>-</sup>	<0,01	<0,01	0.16	<0,1	<0,1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	260	97,82	52	290	340
Ca <sup>2+</sup>	30,07	35,06	155	68	78
Mg <sup>2+</sup>	13,96	18,03	6.68	10.42	5.91
K <sup>+</sup> [mg/l]	23,76	13,11	22	29	35
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/l]	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

## **Prilog 5. Eksperimentalni podaci pripremljeni za učitavanje u Matlab**

sistem	razlika u udelu pora pulpe -supstrata 0,2-2 $\mu$ m	vijabilnost	vreme, dani	dubina, mm	efikasnost. %
P7	-16	0	0,04	2	88,79
P7	-16	0	0,04	10	76
P7	-16	0	0,04	20	47,35
P7	-16	0	0,08	2	83,5
P7	-16	0	0,08	10	69,35
P7	-16	0	0,08	20	49,87
P7	-16	0	0,12	2	73,65
P7	-16	0	0,12	10	33,81
P7	-16	0	0,12	20	-4,45
P7	-16	0	1	2	29,75
P7	-16	0	1	10	54,9
P7	-16	0	1	20	-11,62
P7	-16	0	2	2	31,23
P7	-16	0	2	10	32,73
P7	-16	0	2	20	23,31
P7	-16	0	3	2	67,4
P7	-16	0	3	10	68,99
P7	-16	0	3	20	32,1
P7	-16	0	6	2	74,46
P7	-16	0	6	10	70,07
P7	-16	0	6	20	35,86
P7	-16	0	9	2	76,32
P7	-16	0	9	10	73,89
P7	-16	0	9	20	45,4
P11	-1	0	0,04	2	88,79
P11	-1	0	0,04	10	60,84
P11	-1	0	0,04	20	2,7
P11	-1	0	0,08	2	88,11
P11	-1	0	0,08	10	66
P11	-1	0	0,08	20	6,06
P11	-1	0	0,12	2	71,56
P11	-1	0	0,12	10	63,7
P11	-1	0	0,12	20	5,08
P11	-1	0	1	2	68,33
P11	-1	0	1	10	10,47
P11	-1	0	1	20	1,63
P11	-1	0	2	2	56,03
P11	-1	0	2	10	41,25

P11	-1	0	2	20	1,96
P11	-1	0	3	2	50,58
P11	-1	0	3	10	32,8
P11	-1	0	3	20	15,82
P11	-1	0	6	2	66,76
P11	-1	0	6	10	45,7
P11	-1	0	6	20	20,88
P11	-1	0	9	2	68,93
P11	-1	0	9	10	55,15
P11	-1	0	9	20	30,7
P7M	-16	4,78	0,04	2	98,09
P7M	-16	4,78	0,04	10	49,94
P7M	-16	4,78	0,04	20	9,05
P7M	-16	4,78	0,08	2	97,77
P7M	-16	4,78	0,08	10	70,7
P7M	-16	4,78	0,08	20	12,54
P7M	-16	4,78	0,12	2	88,42
P7M	-16	4,78	0,12	10	69,59
P7M	-16	4,78	0,12	20	14,68
P7M	-16	4,78	1	2	85,76
P7M	-16	4,78	1	10	60,84
P7M	-16	4,78	1	20	15,03
P7M	-16	4,78	2	2	80,86
P7M	-16	4,78	2	10	61,08
P7M	-16	4,78	2	20	21,39
P7M	-16	4,78	3	2	75,32
P7M	-16	4,78	3	10	65,91
P7M	-16	4,78	3	20	33,77
P7M	-16	4,78	6	2	77,46
P7M	-16	4,78	6	10	74,34
P7M	-16	4,78	6	20	39,68
P7M	-16	4,78	9	2	79,38
P7M	-16	4,78	9	10	87,12
P7M	-16	4,78	9	20	65,67
P7MU	-16	4,24	0,04	2	93,91
P7MU	-16	4,24	0,04	10	59,53
P7MU	-16	4,24	0,04	20	-2,27
P7MU	-16	4,24	0,08	2	80,23
P7MU	-16	4,24	0,08	10	54,67
P7MU	-16	4,24	0,08	20	49,67
P7MU	-16	4,24	0,12	2	90,03
P7MU	-16	4,24	0,12	10	70,28
P7MU	-16	4,24	0,12	20	18,07
P7MU	-16	4,24	1	2	73,35

P7MU	-16	4,24	1	10	44,94
P7MU	-16	4,24	1	20	22,56
P7MU	-16	4,24	2	2	79,83
P7MU	-16	4,24	2	10	57,02
P7MU	-16	4,24	2	20	22,62
P7MU	-16	4,24	3	2	74,44
P7MU	-16	4,24	3	10	69,72
P7MU	-16	4,24	3	20	33,52
P7MU	-16	4,24	6	2	84,95
P7MU	-16	4,24	6	10	73,23
P7MU	-16	4,24	6	20	38,67
P7MU	-16	4,24	9	2	97,85
P7MU	-16	4,24	9	10	88,98
P7MU	-16	4,24	9	20	75,99
P11M	-1	4,24	0,04	2	98,79
P11M	-1	4,24	0,04	10	61,77
P11M	-1	4,24	0,04	20	2,75
P11M	-1	4,24	0,08	2	98,21
P11M	-1	4,24	0,08	10	67,75
P11M	-1	4,24	0,08	20	8,75
P11M	-1	4,24	0,12	2	71,71
P11M	-1	4,24	0,12	10	63,53
P11M	-1	4,24	0,12	20	5,01
P11M	-1	4,24	1	2	59,39
P11M	-1	4,24	1	10	31,96
P11M	-1	4,24	1	20	8,7
P11M	-1	4,24	2	2	56,77
P11M	-1	4,24	2	10	40,46
P11M	-1	4,24	2	20	9
P11M	-1	4,24	3	2	51,8
P11M	-1	4,24	3	10	62,17
P11M	-1	4,24	3	20	18,42
P11M	-1	4,24	6	2	67,76
P11M	-1	4,24	6	10	57,3
P11M	-1	4,24	6	20	28,51
P11M	-1	4,24	9	2	75,97
P11M	-1	4,24	9	10	66,27
P11M	-1	4,24	9	20	51,66
P11 MU	-1	4,15	0,04	2	98,99
P11 MU	-1	4,15	0,04	10	67,76
P11 MU	-1	4,15	0,04	20	5,32
P11 MU	-1	4,15	0,08	2	98,17
P11 MU	-1	4,15	0,08	10	66
P11 MU	-1	4,15	0,08	20	5,46



P11 MU	-1	4,15	0,12	2	73,35
P11 MU	-1	4,15	0,12	10	66,65
P11 MU	-1	4,15	0,12	20	5,47
P11 MU	-1	4,15	1	2	70,18
P11 MU	-1	4,15	1	10	51,63
P11 MU	-1	4,15	1	20	0,06
P11 MU	-1	4,15	2	2	70,18
P11 MU	-1	4,15	2	10	51,61
P11 MU	-1	4,15	2	20	1,57
P11 MU	-1	4,15	3	2	56,03
P11 MU	-1	4,15	3	10	45,5
P11 MU	-1	4,15	3	20	1,89
P11 MU	-1	4,15	6	2	76,88
P11 MU	-1	4,15	6	10	50,37
P11 MU	-1	4,15	6	20	0,4
P11 MU	-1	4,15	9	2	90,9
P11 MU	-1	4,15	9	10	73,1
P11 MU	-1	4,15	9	20	48,71