



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



Nataša Slijepčević

**POTENCIJAL PRIMENE STABILISANOG I „ZELENOM” SINTEZOM
PRODUKOVANOG NANO GVOŽĐA (0)
ZA REMEDIJACIJU SEDIMENTA KONTAMINIRANOG METALIMA**

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 2020. godina

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija rađena je u Laboratoriji za zaštitu životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“, na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom „Unapređenje tehnologija remedijacije sedimenta u cilju zaštite voda“.

Posebnu zahvalnost želim da uputim mentoru, vanrednom profesoru dr Dragani Tomašević Pilipović, koja mi je pre svega ukazala poverenje i priliku da budem deo istraživačke grupe, kao i da samostalno pronalazim rešenja ukoliko naiđem na dati problem. Za enormno strpljenje, savete i sugestije koje mi je pružila tokom svih faza izrade ove doktorske disertacije.

Zahvalnost upućujem i redovnom profesoru dr Boži Dalmaciji, koji mi je omogućio izradu doktorske disertacije i obezbedio odlične uslove rada.

Redovnom profesoru dr Srđanu Rončeviću se zahvaljujem na konstruktivnim savetima i spremnosti za učestvovanje u svakoj fazi izrade ovog rada. Za ažurnost u svakom pogledu.

Dragoj kolegini, vanrednom profesoru dr Đurđi Kerkez, dugujem veliku zahvalnost na izdvojenom vremenu, znanju i podršci, pomoći prilikom ispitivanja u laboratoriji, kao i za pomoć u diskusiji rezultata, koje mi je nesebično pružala tokom svih ovih godina i koje su doprinele poboljšanju mog rada.

Docentu Tehnološkog fakulteta Zvornik, dr Aleksandru Došiću se zahvaljujem na uloženom trudu pri oceni ovog rada.

Kolegama, MSc Branku Kordiću sa Katedre za fizičku hemiju, dr Emiliji Svirčev sa Katedre za biohemiju i hemiju prirodnih proizvoda, redovnom profesoru dr Srđanu Rakiću sa Departmana za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta, se zahvaljujem na pomoći pruženoj tokom karakterizacije sintetisanih materijala.

Zahvalnost za podršku i pomoć prilikom formatiranja ovog rada želim da uputim kolegini Aleksandri Kulić Mandić, Nadi Popsavin, ali svakako i ostalim kolegama i profesorima sa Katedre za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, kao i Katedre za fizičku-hemiju. Takođe i studentima koji su u okviru svojih diplomskih i master radova pomogli prilikom eksperimentalnog izvođenja rada.

Zahvalnost za sugestije i savete tokom pisanja doktorske disertacije dugujem i mojim saputnicima na putu Zrenjanin-Novi Sad.

Hvala svim mojim prijateljima koji su verovali u mene i pružali mi ljubav i podršku tokom svih ovih godina, posebno mojoj Nini koja je bila uz mene kad je najteže, ohrabrujući me da nastavim dalje i da ne odustajem, kao i Mikiju za sve uspone i padove tokom protekle dve godine.

Svojim najdražim roditeljima Siniši i Ines, bez kojih ja ne bih postojala, kao i ostalim članovima porodice dugujem veliku zahvalnost za nesebičnu pomoć, iskrenu podršku, veru i ljubav tokom celog školovanja, što je umnogome olakšalo moj rad.

Novi Sad, 2020.

Nataša Stjepčević

LISTA SKRAĆENICA

AAS	Atomska apsorpciona spektrofotometrija (eng. <i>Atomic Absorption Spectrophotometry</i>)
AVS	Kiselo ispraljivi sulfidi (eng. <i>Acid Volatile Sulfide</i>)
BCR	Državni referentni biro (eng. <i>The Community Bureau of Reference</i>)
BET	Brunauer-Emett-Teller metoda
BPK₅	Biohemijska potrošnja kiseonika
C10S90	Smeša koja se sastoji od 10 wt% cementa (C), i 90 wt% sedimenta (S)
C5S95	Smeša koja se sastoji od 5 wt% cementa (C), i 95 wt% sedimenta (S)
CAH	Kalcijum-aluminat-hidrat
CRM	Referentni materijala (eng. <i>Certified reference material</i>)
CSH	Kalcijum-silikat-hidrat
DIN	Nemački zavod za standardizaciju (eng. <i>German Organisation for Standardisation</i>)
EDS	Energetska disperziona spektroskopija X-zraka (eng. <i>Energy dispersive X-Rays Spectroscopy</i>)
F10S90	Smeša koja se sastoji od 10 wt% letećeg pepela (F (eng. <i>fly ash</i>)), i 90 wt% sedimenta (S)
F5S95	Smeša koja se sastoji od 5 wt% letećeg pepela (F (eng. <i>fly ash</i>)), i 95 wt% sedimenta (S)
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
G10S90	Smeša koja se sastoji od 10 wt% gline (G), i 90 wt% sedimenta (S)
G5S95	Smeša koja se sastoji od 5 wt% gline (G), i 95 wt% sedimenta (S)
HPK	Hemijska potrošnja kiseonika
ISO	Međunarodna organizacija za standardizaciju (eng. <i>International Organisation for Standardization</i>)
KPR	Kod procene rizika
ML-nZVI	nano nula valentno gvožđe sintetisano pomoću lišća crnog duda (eng. <i>Mulberry Leaf-Nano zero valent iron</i>)
NC-nZVI	nano nula valentno gvožđe stabilisano nativnom glinom (eng. <i>Native clay-Nano zero valent iron</i>)
nZVI	Nano nula valentno gvožđe- Nano Fe(0) (eng. <i>Nano zero valent iron</i>)
OL-nZVI	nano nula valentno gvožđe sintetisano pomoću lišća hrasta (eng. <i>Oak Leaf-Nano zero valent iron</i>)
OM	Organska materija (eng. <i>Organic matter</i>)

s/s	Stabilizacija (eng. <i>Stabilization</i>)/solidifikacija (eng. <i>Solidification</i>)
SEM	Simultano ekstrahovani metali (eng. <i>Simultaneously extracted metals</i>)
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SEP	Sekvencijalna ekstrakciona procedura
TCLP	Test toksičnosti otpada (eng. <i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i>)
TEM	Transmisiona elektronska mikroskopija (eng. <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TOC	Sadržaj ukupnog organskog ugljenika (eng. <i>Total Organic Carbon</i>)
USEPA	Američka agencija za zaštitu životne sredine (eng. <i>United States Environmental Protection Agency</i>)
VBK	Veliki bački kanal
WET	Test toksičnosti otpada (eng. <i>California Waste Extraction Test</i>)
XRD	Rendgenska difrakciona analiza (eng. <i>X-ray diffraction</i>)

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	5
2.1. Sediment	5
2.2. Metali u sedimentu	6
2.3. Procena biodostupnosti metala u sedimentu	7
2.4. Kriterijumi kvaliteta sedimenta.....	13
2.5. Remedijacija sedimenta	17
2.5.1. Primena stabilizacije/solidifikacije u tretmanu zagađenog sedimenta metalima.....	19
2.5.2. Dugoročne performanse s/s tretmana	22
2.5.3. Imobilizacioni agensi (materijali) koji se primenjuju u s/s tehnologiji.....	24
2.6. Laboratorijski testovi izluživanja	40
2.6.1. Ekstrakcioni testovi	41
2.6.2. Dinamički testovi	44
2.7. Uloga pilot istraživanja.....	47
2.8. Uloga procednih voda.....	49
3. EKSPERIMENTALNI DEO	53
3.1. Cilj istraživanja	53
3.2. Sinteza nano Fe(0).....	54
3.2.1. Sinteza i stabilizacija nano Fe(0)	54
3.2.2. Zelena sinteza nano Fe(0).....	56
3.2.3. Karakterizacija nano Fe(0)	57
3.3. Uzorak sedimenta.....	58
3.4. Opis lokaliteta	58
3.5. Tretman sedimenta	60
3.6. Primenjene analitičke metode	62
4. REZULTATI I DISKUSIJA	65
4.1. Karakterizacija nanomaterijala	65
4.1.1. Karakterizacija nano Fe(0) stabilisanog nativnom glinom.....	65
4.1.2. Karakterizacija “zelenog” nano Fe(0)	67
4.2. Karakteristike sedimenta Velikog bačkog kanala (VBK)	74
4.3. Laboratorijski eksperiment efikasnosti stabilizacije sedimenta pomoću nanomaterijala.....	77
4.3.1. Procena toksičnosti kao i raspodela metala na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure.....	78
4.3.2. Ocena efikasnosti tretmana kontaminiranog sedimenta Velikog bačkog kanala sa NC-nZVI	80
4.3.3. Ocena efikasnosti tretmana kontaminiranog sedimenta Velikog bačkog kanala sa OL-nZVI i ML-nZVI	90
4.4. EKSPERIMENT NA PILOT SKALI.....	100
4.4.1. Hidraulička provodljivost smeša na pilot skali.....	102

4.4.2. Karakterizacija i kontrola procednih voda nakon tretmana na pilot skali	103
4.4.3. Kontrola i karakterizacija smeša nakon eksperimenta na pilot skali	114
5. ZAKLJUČAK.....	131
6. LITERATURA	137
7. PRILOG.....	153

1. UVOD

Ukoliko stvarno mislite da je problematika zagađivanja životne sredine manje važna od ekonomije, pokušajte (probajte) da zadržite dah dok brojite novac. (dr Guy McPherson)

Važna komponenta vodenih ekosistema, koja predstavlja stanište brojnih organizama, utiče na transport i oblike nalaženja metala u životnoj sredini, kao i ostalih polutanata jeste sediment. Ekološki problem svetskih razmera predstavlja zagađenost sedimenta teškim metalima, usled negativnih ekoloških efekata (otpornost na degradaciju, bioakumulaciju i biomagnifikaciju) metala na životnu sredinu. Mnoge zemlje i regioni, kao i naša zemlja suočavaju se sa ovom problematikom, koja je vrlo rasprostranjena usled sve brže urbanizacije i industrijalizacije, a sa sve većom nebrigom usled ispuštanja otpadnih voda bez prethodnog prečišćavanja u vodotokove. Pored prirodnih izvora (npr. mineralne stene i vulkanska aktivnost) takođe su i antropogene aktivnosti, prvenstveno one povezane sa industrijskim procesima, glavni razlog akumulacije metala u sedimentima. Prilikom promene uslova vodenog ekosistema, može doći do izluživanja metala i štetnih efekata na životnu sredinu kao i na zdravlje ljudi. Stoga je remedijacija sedimenta zagađenih metalima ključna aktivnost u okviru procesa potpune sanacije vodenog ekosistema, a ekonomske, efikasne i ekološki prihvatljive tehnike remedijacije su hitno potrebne i rado primenljive u tretmanu na velikoj skali. Kao efikasna *ex situ* tehnika remedijacije, pokazala se stabilizacija/solidifikacija (od: s-stabilizacija, engleski: *stabilization*; i s-solidifikacija, engleski: *solidification*), koja podrazumeva primenu različitih materijala za imobilizaciju metala u zagađenog sedimentu. Rezultati efikasnosti primene konvencionalnih materijala poput letećeg pepela, gline, cementa objavljeni su u mnogim istraživanjima. Međutim nauka kako kod nas tako i u svetu, u okviru naučnih projekata se bavi problematikom zagađenog sedimenta i istražuje mnoge inovativne metode remedijacije u cilju zaštite životne sredine. Kao jedna od tih metoda u svojoj početnoj fazi jeste nanotehnologija koja se pokazala uspešnom u remedijaciji voda, sedimenta i zemljišta. Ona obuhvata različite materijale i tehnologije podeljene u više disciplina. Jedan od nanomaterijala koji se primenjuje je nano gvožđe (0) (eng. *nano zero-valent iron, nZVI*) i njegovi derivati, koji se koriste kako za razne studije tako i za praktičnu primenu na terenu. Čestice se kreću u prečniku od 1 do 100 nm i sastoje se isključivo od nano Fe(0). Ove čestice su jako reaktivne i nepostojane zbog svojih malih dimenzija, a velikih specifičnih površina. Velika površina i površinske reakcije omogućavaju otklanjanje velikog broja kontaminanata sa produkcijom jako malih količina nusprodukata u odnosu na čestice većih dimenzija kod kojih štetni nusprodukti nastaju u većoj količini. Takođe, ove nanočestice deluju kao jaki reduktanti što omogućava remedijaciju izuzetno širokog spektra zagađivača.

Mana ovih nestabilizovanih nanočestica jeste što su podložne aglomeraciji, što se uspešno može suzbiti primenom oblaganja (stabilizacije) glinama i ostalim poroznim materijalima, vodeći računa da i primenjen materijal za stabilizaciju takođe utiče na reaktivnost nastale nanočestice.

Primena hemijskih metoda produkcije nano Fe(0) ima i nedostatke, a to su visoki troškovi sinteze i primena toksičnih hemikalija koje predstavljaju značajan rizik po životnu sredinu.

Zeleni principi produkcije različitih jedinjenja u tehnologiji se sve više razvijaju iz razloga zaštite životne sredine i rešavanja problema kontaminacije iste. U razvoju "zelenih" nanotehnologija vodi se računa da se koriste jedinjenja koja su nastala prirodnim putem kao što su vitamini, šećeri, ekstrakti biljaka, biodegradabilni polimeri i mikroorganizmi. Za sintezu nano Fe(0) se mogu koristiti različiti delovi biljaka, kao što su list, koren, seme i stabljike. Aktivni agensi u ovim prirodnim materijalima smatraju se polifenoli koji su prisutni u biljkama. „Zelena“ sinteza ima prednost u odnosu na konvencionalne metode zbog jednostavnosti, niske cene, produkcije stabilnijih, ekološki prihvatljivijih i komercijalno održivih materijala kao i smanjenog negativnog uticaja na životnu sredinu.

Na kraju svakog uspešnog laboratorijskog ispitivanja nalaze se pilot istraživanja. Pomoću njih se dobija pravi odgovor u smislu izbora optimalne tehnologije imajući u vidu investicione i operativne troškove, postignuti rezultat i krajnje ciljeve u pogledu upravljanja postrojenjem i otpadom. Pilot istraživanja imaju za cilj da potvrde procesne varijable odabrane tokom laboratorijskog ispitivanja, ali pri realnim terenskim (atmosferskim) uslovima tretmana, kao i da razvija i optimizuje dalje procesne parametre u svrhu implementacije na velikoj skali. S obzirom da pilot eksperimenti simuliraju fizičke kao i hemijske parametre koji se dešavaju pri realnim uslovima, količina i zapremina kontaminiranog materijala koji se tretira je na pilot skali znatno veća nego pri laboratorijskom ispitivanju. Pristup razvoju pilot studije počinje sa specificiranjem odabranih reagenasa, njihove doze, načina implementacije u kontaminirani materijal, kao i potrebnim vremenom da se podaci (rezultati) eksperimenta prikupe. Rezultati dobijeni pilot ispitivanjem se vrednuju kako bi se potvrdilo da se na terenu mogu ispuniti dati kriterijumi performansi tokom primene na velikoj skali.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je sinteza i primena nano gvožđa (0) stabilisanog nativnom glinom i sintetisanog „zelenom“ metodom za imobilizaciju toksičnih metala u kontaminiranom sedimentu. Pored laboratorijskih realizovala su se i pilot istraživanja. Ispitivanje se sprovodilo na realnom (prirodnom) matriksu, sedimentu Velikog bačkog kanala, koji je tokom dužeg vremenskog perioda bio pod uticajem neprečišćenih industrijskih otpadnih voda.

Osnovni cilj istraživanja je da se ispita potencijal primene stabilisanog i „zelenom“ sintezom produkovanog nano gvožđa (0) za remedijaciju sedimenta kontaminiranog metalima. Pojedinačni ciljevi su:

- ispitati mogućnost sinteze, karakterizacije i primene nano gvožđa (0) stabilisanog nativnom glinom i produkovanog zelenom „sintezom“, kao imobilizacionog agensa za stabilizaciju sedimenta zagađenog toksičnim metalima i odabrati optimalne imobilizacione smeše.
- ispitati mogućnost primene odabranih optimalnih smeša sedimenta sa nano Fe(0) kao imobilizacionim agensom za stabilizaciju/solidifikaciju sedimenta kao i izvršiti

komparaciju sa konvencionalnim materijalima (glina, leteći pepeo i cement), na pilot skali.

Rezultati ove doktorske disertacije će doprineti mogućnosti korišćenja obloženog nativnom glinom i zelenog nano Fe (0) kao imobilizacionog agensa za stabilizaciju sedimenta zagađenog teškim metalima. Pored toga, ukazaće na optimalnije uslove za proces stabilizacije kao ekonomski isplative tehnike, kao i opravdane sa stanovišta zaštite životne sredine.

Dobijeni podaci će pomoći u donošenju zaključaka o prirodi novonastalih materijala, njihovoj daljoj ekonomski opravdanoj upotrebi, eventualnom bezbednom odlaganju, ili sa druge strane efikasnom tretmanu na samoj lokaciji.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Sediment

Sediment je čvrsta faza akvatičnog sistema, koja se nalazi na dnu vodenog tela i sastoji iz hemijskih, bioloških i biohemijskih depozita. Kvalitet sedimenta je izuzetno važan za formiranje kvaliteta voda, jer predstavlja esencijalnu dinamičku komponentu i rezervoar akumuliranih, toksičnih, i perzistentnih jedinjenja prirodnog i antropogenog porekla, kako definiše USEPA. Sedimenti su čestice zemljišta pronađene na dnu jezera, estuarija (zaliv na ušću reke široko otvoren ka moru), reka i okeana koje su mineralnog ili organskog porekla (*Shen i sar., 2019*). Većina čestica (pesak, glina, mulj) se prenosi vetrom, ledom ili vodom. Sedimenti su sastavljeni od organske materije, oksida gvožđa i mangana, karbonata, sulfida, i intersticijalne vode. Organska materija se dobija iz humusa, raspadnutog bilja i ostataka životinja i drugih organskih materija, kao što su alge, crvi, amfifode koji naseljavaju dno rečnog korita (*Duncan i sar., 2018*). Ostali drvenasti ili biljni materijali, mrtvi organizmi, i ostali ekskreti mogu takođe biti komponente sedimenta. Sedimenti su heterogeni i mogu se okarakterisati distribucijom veličine zrna i gustom, zatim kvalitetom vodene faze i sadržajem organske materije. Raspodela materija u sistemu sediment/voda kontrolisana je brojnim fizičko-hemijskim faktorima i fizičko-hemijskim i biohemijskim procesima. Od ovih procesa posebno su značajni: rastvaranje, adsorpcija, desorpcija, isparavanje, fotoliza, hidroliza, oksido-redukcija, stvaranje micela, taloženje, jonska izmena, stvaranje kompleksa, metabolički procesi i bioakumulacija. U većini slučajeva količine šljunka, peska, mulja i ilovače, kao i neke karakteristike sedimenta, kao što je pH vrednost, veličina čestica koje se distribuiraju, organski sadržaj, redoks potencijal, granulometrija, gustina i salinitet rečnog korita, mogu imati uticaj na interakciju između čestica sedimenta i polutanata (*Vareda i sar., 2019*). Detaljnije su objašnjeni najznačajniji faktori:

- **Fizičko-hemijska struktura supstanci:** od koje zavisi njihova podložnost fotohemijskim procesima, sorpcione i kompleksirajuće osobine, i podložnost aerobnoj i anaerobnoj transformaciji. Od strukture supstance zavise i njene fizičko-hemijske osobine kao što su rastvorljivost u vodi i hidrofobne/hidrofilne karakteristike od kojih zavisi afinitet supstanci ka sorpciji i bioakumulaciji;
- **Fizičko-hemijske osobine sedimenta:** granulometrijski sastav, kao i fizičko-hemijski sastav sedimenta utiče na oblike nalaženja i kretanje polutanata u životnoj sredini. Polutanti u sedimentu pretežno se vezuju za frakcije mulja i ilovače, a manje za sediment sa frakcijama peska i šljunka, zato što sitnozrni sediment jače privlači većinu polutanata. Naslage peska i šljunka su obično prisutne u oblastima jače energije (oblasti erozije i abrazije) gde dolazi do ispiranja sitnozrnog sedimenta sa polutantima. Sadržaj organske materije utiče na povećanje sklonosti sedimenta ka nekim metalima i nepolarnim organskim polutantima. Svojstva sedimenta su specifična za svaku lokaciju i mogu biti relativno homogena. Fizička i hemijska svojstva sedimentnih nanosa u vodenim

područjima mogu varirati i bočno i vertikalno. Gornji slojevi obično sadrže veće koncentracije polutanata koji se mogu ponovo rastvoriti i migrirati u vodeni sloj iznad sedimenta.

- **Slobodna površinska energija i struktura površine** – određuje intenzitet sorpcionih procesa, i utiče na učesće u građenju površinskih kompleksa sa supstancama (Pfendt, 2002);
- **Površinsko naelektrisanje** – određuje intenzitet i vrstu interakcija u kojima učestvuju površina sedimenta i koloidni materijali (Pfendt, 2002);
- **Fizičko-hemijski uslovi sredine: pH sredine i oksidoredukциони potencijal** imaju uticaj na rastvorljivost neorganskih i organskih jedinjenja, položaj ravnoteže povratnih reakcija, na ravnotežu kiselo-baznih reakcija, fotosintezu i respiraciju (Hatje i sar., 2003), dok **koncentracija kiseonika i drugih akceptora elektrona** određuje vrstu i intenzitet redoks procesa, kako abiogenih, tako i biogenih.

2.2. Metali u sedimentu

Prema statistici više od 99% teških metala koji dospeju na različite načine u akvatični sistem mogu se akumulirati i zadržati u sedimentu, te time predstavljati sekundarni izvor zagađenja životne sredine. Rečni, kao i sedimenti uopšteno predstavljaju važna skladišta, rezervoare i nosioce teških metala. Studija o teškim metalima u rečnim sedimentima je veoma važna jer sediment služi kao stanište za mnoge organizme bentosa kao što su razne vrste riba. Nažalost monitoring većine reka se kontroliše tako što se ne poklanja dovoljna pažnja i sedimentu, koji je u stalnoj interakciji sa vodenom fazom. Ovi sedimenti imaju važnu ulogu u procenjivanju nivoa kontaminacije metalima i praćenju kretanja izvora kontaminacije (Zhuang i sar., 2018). Teški metali mogu naneti ozbiljnu štetu životnoj sredini, zbog svojih toksičnih svojstava, zbog perzistentnosti i bioakumulacije. Prateći u današnje vreme učestalost prirodnih i antropogenih aktivnosti i ispuštanje metala u reke, primetna je i sve veća stopa zagađenosti akvatičnih sistema. Prirodni izvori teških metala uglavnom obuhvataju eluvijalne procese, eroziju zemljišta i prašinu iz vazduha. Antropogene aktivnosti su glavni uzrok zagađenja teškim metalima u akvatičnom sistemu, kao što su industrijska ispuštanja, izduvni gasovi, tehnološke operacije u rudarstvu, poljoprivredno obrađivanje zemljišta i atmosferske padavine (Liu i sar., 2018). Primeri tačkastih izvora mogu biti ispusti industrijskih otpadnih voda, koji sistemom cevi stižu do reke. Primeri netačkastih izvora su ispiranje sa izmuljenog zagađenog zemljišta i ispuštanja ocednih voda sa deponije otpada. Teški metali prolaze kroz višestruke biogehemijske cikluse i prodiru u ljudski lanac ishrane, što dovodi do bioakumulacije i biomagnifikacije, čime predstavljaju potencijalnu pretnju za ljudsko zdravlje. Zagađenje teškim metalima predstavlja problem svetskih razmera, i privukao je veliku pažnju zbog velike zabrinutosti sveta za ljudsko zdravlje (Ramachandra i sar., 2018). Zbog toga je neophodno proučavati koncentraciju, mobilnost, uticaj i izvore teških metala u sedimentu kako bi se zaštitilo ljudsko zdravlje i životna sredina. Teški metali, različite mobilnosti deponovani su do različitih geohemijskih frakcija u sedimentu. Pošto se sastav

sedimenta razlikuje od mesta do mesta nalazišta (zbog geologije, hidrografije, lokalne klime i socioekonomskog značaja područja, teški metali se distribuiraju u različite geohemijske faze na način specifičan za lokaciju i sa različitim stepenom adsorpcije i akumulacije (Wang i sar., 2018). Određivanje koncentracije teških metala ne omogućava tačnu procenu obima zagađenja, kao i potencijalni uticaj na životnu sredinu. Nagoveštaj potencijalne biorasprostranjenosti teških metala je dat na indirektan način procedurama sekvencijalne ekstrakcije (Trajković, 2014). Istraživanja o teškim metalima u sedimentu mogu poslužiti kao vodič u predviđanju širenja zagađenja podzemnih voda u različitim uslovima životne sredine.

2.3. Procena biodostupnosti metala u sedimentu

Hemija metala je složenija od hemije organskih jedinjenja i kompleksna je funkcija mnogih faktora: ukupne koncentracije i specijacije (fizičko-hemijske forme) metala, mineralogijskog sastava sedimenta, pH vrednosti, redoks potencijala, temperature, sadržaja ukupnog organskog ugljenika i sadržaja koloidnih čestica, kao i zapremine i protoka vode. Toksičnost, biodostupnost i osobine metala u vodi i sedimentu zavise od oblika u kojem se nalazi dati metal. Ukupna koncentracija metala često nije dovoljna da definiše toksičnost sedimenta, jer različiti sedimenti pokazuju različit stepen toksičnosti za isti ukupni sadržaj metala u zavisnosti za koju fazu u sedimentu su metali vezani (Pertsemli i Voutsas, 2007). Povišeni sadržaj teških metala ne mora za posledicu da ima i povišeno toksično dejstvo, ukoliko su metali geohemijskog porekla, a sa druge strane sedimenti sa sadržajem teških metala u granicama dozvoljenog mogu ispoljiti toksično dejstvo ukoliko vladaju fizičko-hemijski uslovi u kojima su metali lakše rastvorljivi. Na primer, sulfidi metala mogu biti inkorporirani u kvarc ili neki drugi hemijski mineral, te bez obzira na visoke ukupne koncentracije metala u sedimentu oni nisu dostupni za biotu sve dok vladaju redukcionim uslovima u sedimentu. Na sudbinu metala u akvatičnom sistemu utiču sledeći procesi:

- precipitacije,
- sorpcije
- kompleksiranja
- oksido-redukcionih reakcija i
- biološke degradacije.

Na ove procese takođe utiču pH vrednost, temperatura, koncentracija rastvorenog kiseonika i pokretljivost vodene površine. Pri višim pH vrednostima, teški metali se talože i adsorbuju na površini sedimenta. Pri nižoj pH vrednosti i većoj temperaturi dolazi do olakšanog oslobađanja u vodu. Kada je prisutna niska koncentracija rastvorenog kiseonika, npr. manja od 7 mg/l, teški metali, a posebno oni vezani za organsku materiju sedimenta bivaju desorbovani u vodenu fazu (Li i sar., 2013). Brojne studije pokazuju da fizičko-hemijske promene vodene površine utiču na to da se teški metali brže oslobađaju u životnu sredinu nego prilikom promena nastalih biološkim putem (Wang i sar., 2018).

Interakcije koje određuju ponašanje metala u akvatičnoj sredini su:

- *Sorpcija.* Sorpcija je jedan od najznačajnijih procesa u sistemu sediment/voda koji utiče na sudbinu i ponašanje jedinjenja u okolini. U procesu sorpcije metali se uklanjaju iz vode (ali ne i iz akvatičnog sistema) njihovim vezivanjem za suspendovane čestice koje se potom talože u sedimentima. Sorbati su u mnogome zaštićeni od transformacionih procesa kojima su izložene rastvorene frakcije. Koncentracija metala u rastvorenoj fazi je kontrolisana sorpcijom na čvrstoj fazi koja se može odvijati veoma brzo, dok desorpcija i rastvorljivost metala iz čvrste faze mogu biti dvofazni proces, slično kao kod desorpcije organskih jedinjenja. Kapacitet čvrste faze da adsorbuje teške metale opada u nizu: $MnO_2 > \text{huminske kiseline} > \text{Fe oksid} > \text{minerali iz gline}$. Sorpcioni kapacitet Fe oksida za metale je najmanje 10 puta manji, nego npr. za mangan-oksidi.
- *Detritični minerali.* Prisustvo minerala (slojevitih silikata i hidroksida metala) u talogu fine frakcije sedimenta rezultuje obogaćivanjem sedimenta metalima, putem procesa površinske adsorpcije. U anoksičnim uslovima metali se mogu javljati asocirani sa sulfidnim mineralima.
- *Koprecipitacija sa hidratisanim oksidima i karbonatima Fe i Mn.* Gvožđe i mangan oksidi su odlični “skupljači” metala na koje utiču promena redoks potencijala i pH. Pod oksidacionim uslovima, hidratisani oksidi Fe i Mn daju visoke efekte smanjenja sadržaja rastvorenih metala. Čestice hidratisanih oksida gvožđa mogu biti u amorfnom i više kristalnih oblika. Svaki od ovih oblika ima različite sorpcione karakteristike, površinski pH i različitu hemijsku reaktivnost (Pfundt, 2002). Koprecipitacija sa karbonatima može biti važan mehanizam za depoziciju Zn i Cd kada su karbonati glavna komponenta, a to je kada su drugi substrati, naročito hidratisani Fe oksidi ili organske supstance, prisutne u manjoj količini. Arain i saradnici (2008) su ukazali na visok sadržaj Cd vezanog za karbonate i hidratisane Fe okside u zagađenom sedimentu jezera.
- *Kompleksiranje i flokulacija sa organskim materijama.* U sistemima bogatim organskim materijama, uloga oksida Fe i Mn je mnogo manje značajna zbog kompeticije znatno reaktivnije huminske kiseline, organo-gline i oksida pokrivenih organskim materijama. Organske komponente koje se u značajnim količinama nalaze u čestičnom obliku, imaju značajnu ulogu u transformaciji teških metala. Npr. u rečnim i jezerskim sedimentima, najveću frakciju čine metali vezani za organske materije (OM). U svojim istraživanjima Nemati i saradnici (2009) i Caplat i saradnici (2005) su ukazali na dominantnu ulogu vezivanja bakra za organsku materiju, kao i na značajan uticaj mineralizacije organske materije na mobilnost i rastvorljivost bakra. Takođe, visok nivo organske materije favorizuje redukciju Cr(VI) u Cr(III) koji se nakon toga brzo precipituje ili adsorbuje na čestice minerala u sedimentu. Organska materija u sedimentu, za metale koji imaju veći afinitet prema obrazovanju organskih kompleksa (Co, Cu, Mn, Pb, Zn i Ni), može da deluje i u smislu povećanja njihove pokretljivosti, ali i kao faktor koji smanjuje njihovu biodostupnost, s obzirom da organska jedinjenja zbog velikog broja funkcionalnih grupa (-COO⁻, -OH, =CO, -OCH₃) imaju izraženu sposobnost izmene katjona i kompleksiranja.

Pored toga, solubilnost organskih materija direktno određuje njihovu mobilnost. Obično, kompleksiranje metalnih jona sa nerastvornim OM može značajno da smanji njihovu mobilnost, dok formiranje rastvorenih metalnih kompleksa sa rastvornim OM može da poveća njihovu dostupnost (Liu i sar., 2018; Zhu i sar., 2019).

- *Precipitacija metala.* Količinu sedimenta formiranog u prirodnoj vodi usled direktne precipitacije hidroksida, karbonata i sulfida metala je teško razlikovati od koprecipitata sa drugim supstancama. U anoksičnom sedimentu najvažniji proces je redukcija sulfata, pri čemu nastaju reaktivni sulfidi (S^{2-} i HS^-). Za redukovane uslove, sulfidi ostaju stabilni u širokom opsegu pH. Ovi reaktivni sulfidi teže da formiraju metal-sulfide koji će postepeno precipitirati u zavisnosti od njihove rastvorljivosti. Čvrsti metalni sulfidi čine osnovu za formiranje kiselo isparljivih sulfida (AVS). AVS može biti formiran mikrobiološkim aktivnostima, kada dolazi do oksidacije organske materije u anaerobnim uslovima, gde su sulfati akceptori elektrona. AVS se sastoji od amorfnih i kristalnih oblika FeS, Fe_3S_4 i asociраниh metala CuS, ZnS, CdS, PbS koji čine frakciju simultano ekstrahovanih metala (SEM). Metali koji formiraju manje rastvorljive sulfide od FeS kao npr. nikl, cink, kadmijum, bakar, olovo i živa mogu da pomere reakciju precipitacije u svoju korist, uklanjajući se iz intersticijalne vode precipitacijom metalnog sulfida pri čemu se oslobađa gvožđe (Kim i sar., 2015): $Me^{2+} + FeS(s) \rightarrow MeS(s) + Fe^{2+}$. Metali u anaerobnim uslovima vezani za sulfide podložni su promenama pH i redoks potencijala. Njihova promena se može desiti prilikom izmuljivanja i odlaganja materijala, i samim tim delovati na mobilizaciju metala vezanih u sedimentu. Izmenljivi oblici teških metala koji su rastvorljivi u vodi su mnogo reaktivniji i biološki dostupniji od precipitovanih vrsta (Kim i sar., 2015).

Veoma često adsorbovani teški metali nisu odgovarajući za akvatične organizme, ali različitost u fizičkim i hemijskim svojstvima (npr. pH, salinitet, redoks potencijal, itd.), pojava prirodne resuspenzije, aktivnosti iskopavanja i odlaganja mogu dovesti do ponovnog oslobađanja teških metala u akvatični sistem, tako da sediment može postati sekundarni izvor zagađenja. Faktori koji utiču na oslobađanje metala ovim putem su:

- *Promene redoks uslova.* Promene redoks potencijala sedimenta mogu prouzrokovati promene u mobilnosti, biodostupnosti, specijaciji i toksičnosti metala. U oksičnom sedimentu metali se javljaju u pornoj vodi u obliku slobodno rastvorenih jona ili metalnih kompleksa (npr. fosfati, sulfati, karbonati) i povezani sa koloidima. Kada redoks potencijal (Eh) opada, čvrsta faza mangan-oksida će se prvo smanjiti i rastvoriti što oslobađa metale koji su sorbovani ili koprecipitiraju za ove minerale (Cai i sar., 2019). Ovako oslobođeni metali mogu biti adsorbovani za gvožđe (III) oksihidrokside koji se sledeći rastvaraju i redukuju pri opadanju Eh. Metali koji se na ovakav način oslobađaju ponovo se vezuju precipitacijom za sulfide koji nastaju pri redoks uslovima i transformaciji sumpora iz sulfata u sulfide (Peng i sar., 2009). Metali koji koprecipitiraju ili adsorbuju na FeS i MnS se brše oksiduju, zbog njihove relativne rastvorljivosti u

anoksičnim uslovima (*Peng i sar., 2009*). Stabilniji sulfidno vezani metali (CuS i pirit) se teško mogu oksidovati u kratkom vremenu zbog njihove spore oksidacione kinetike. Sa porastom redoks potencijala, povećava se i brzina oksidacije sulfida kao i brzina degradacije OM. Obe reakcije mogu da ubrzaju oslobađanje adsorbovanih i kompleksiranih metala. Koncentracije redoks-osetljivih metala u tragovima (Cu, Ni, Pb, Zn, Mo, Se, Cd) se između ostalog široko primenjuju kao indikatori redoks uslova (*Algeo i Maynard, 2004*). Mnogi metali imaju viševalentne oblike, kao i redukovane oblike koji se javljaju u uslovima smanjene količine kiseonika koji se brzo kompleksiraju sa organskim kiselinama ili precipitiraju kao nerastvorljivi oksihidroksidi (*Algeo i Maynard, 2004*).

- *Promene pH.* pH vrednost reka varira od 5,2 do 8,0 i snažno utiče na oblike metala, a samim tim i na njihovu mobilnost i toksičnost (*Fairbrother i sar., 2007*). pH sedimenta je često relativno konstantan, ali može i da opada sa dubinom. pH vrednost sedimenta ima veliki uticaj na brzinu i pravac hemijskih i biohemijskih reakcija koje se odvijaju u sedimentu. Generalno, smanjenje pH vodi ka rastvaranju karbonata i hidroksida, kao i povećanju desorpcije metalnih katjona kroz kompeticiju sa vodonikovim jonima. Površinska mesta liganda (npr. OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , S^{2-}) bivaju protonovana, sorpcija katjonskih oblika metala opada zbog čega raste mobilnost metala u vodenu fazu. Suprotno, viši pH rezultuje smanjenom rastvorljivošću metala i povećanoj sorpciji. Oblici rastvaranja i sorpcije su obrnute za metaloide, kao što je arsen, koji postoji u anjonskom obliku. pH kontrola specijacije metala i vezivanja utiče na vrstu distribucije rastvorenih liganada (npr. fosfati, karbonati, sulfati, huminske supstance), površinsko opterećenje mesta za vezivanje na rastvorenim organskim materijama i čvrstoj fazi kao Fe-oksihidroksid (*Fairbrother i sar., 2007*). Fe^{2+} proizveden oksidacijom sulfida se može dalje oksidovati u Fe^{3+} formirajući okside ili precipitate oksihidroksida, koji mogu poboljšati sorpciju metala (*Noël i sar., 2017*). Međutim, veličina jona, stanje valence i njegova dostupnost su takođe važni (*Ramirez-Corredores, 2017*).
- *Prisustvo kompleksirajućih agenasa.* Značajno mesto u nezagađenim slatkim vodama po prosečnoj molarnoj koncentraciji liganada ili kompleksirajućih agenasa pripada organskim jedinjenjima, tj. hidroksilnim i karboksilnim grupama (COOH, OH), ali i površinama čvrstih neorganskih jedinjenja (S-OH), kao što su oksidi i hidroksidi Al, Fe(III), Mn(III, IV), Si. Povećana upotreba prirodnih i sintetičkih kompleksirajućih agenasa, može dovesti do formiranja stabilnih rastvornih metalnih kompleksa koji se inače adsorbuju na čvrstim česticama.
- *Povećana koncentracija soli.* Pri povećanoj koncentraciji alkalnih i zemnoalkalnih katjona, može nastati kompeticija u adsorpciji na čvrstim česticama i stoga izmeštanje adsorbovanih metalnih jona.
- *Biohemijska transformacija.* Povećana mikrobiološka aktivnost može dovesti do transporta metala iz sedimenta u vodenu fazu ili njihovog konzumiranja od strane vodenih organizama i postepenog oslobađanja preko produkata razlaganja. Način oslobađanja

teških metala zavisiće od aerobnih i anaerobnih bioloških procesa, usled razlike u mikrobnim aktivnostima, kao i uslovima tla (npr. redoks uslovi). Toksičnost teških metala na mikroorganizme zavisi od sposobnosti organizma da vezuje metale u proteinima ili nukleinskim kiselinama. Veliki metalni joni, kao što su Cu, Ag, Hg i Cd se lako vezuju sa sulfhidril grupama, dok pak drugi, poput Cr, Co, Zn i Sn formiraju komplekse sa karbonilnim, hidroksilnim, fosfatnim i amino grupama (*Fang i sar., 2016*).

Iz svega navedenog se može zaključiti da se određivanjem ukupnog sadržaja metala dobija veoma malo informacija o distribuciji metala u sedimentu, njihovoj biodostupnosti i mobilnosti što je neophodno za procenu rizika. Rizik po akvatični ekosistem procenjen na osnovu ukupnog sadržaja metala se može precenti, što može da ima značajne implikacije kod ocene statusa vodnog tela i donošenja odluka oko eventualne intervencije, kao i kod odluka vezanih za odabir tehnike izmuljivanja, načina deponovanja i tretmana sedimenta.

Sekvencijalna ekstrakcija metala u sedimentu

Glavni cilj u pogledu procene opasnosti i rizika od metala u sedimentu je određivanje distribucije metala u sedimentu koja može ukazati na potencijalnu opasnost po okolinu kroz način na koji su metali vezani. Takođe, poznavanje koncentracija zagađujućih materija u pornoj vodi je veoma bitno kod bilo kakvih remedijacionih zahvata, jer supstance rastvorene u pornoj vodi prilikom uklanjanja sedimenta mogu veoma lako dospeti u površinsku vodu (*Gijs i sar., 2009*). Za razliku od organskih zagađivača, teški metali se ne mogu razgraditi, ali se mogu transformisati u više/manje rastvorne oblike. Dakle, metali se mogu naći u različitim frakcijama sedimenta sa različitim stepenom mobilnosti. Veliki deo teških metala se u nezagađenom sedimentu nalazi u sastavu kristalne rešetke mineral (*Lin i sar., 2013*). Kada je medijum zagađen, oblik i distribucija metala u sedimentu se menja. U sedimentu, metali se javljaju u oblicima rastvorljivih, jonoizmenjivih metala, vezani za karbonate, okside Fe-Mn, vezani za organsku materiju, sulfide i za kristalnu rešetku minerala (*Hou i sar., 2013; Saeedi i sar., 2013*). Frakcionisanje je termin koji se odnosi na određivanje apsolutnih i relativnih sadržaja teških metala u raznim frakcijama sedimenta. U zavisnosti od prirode frakcija, frakcionisanje se može podeliti na hemijsko i fizičko. Ovakav analitički postupak u literaturi se opisuje pod nazivima hemijska frakciona ekstrakcija ili sekvencijalna hemijska analiza. Frakcionisanje može da bude i kombinovano, odnosno da se zasniva na kombinaciji određivanja sadržaja metala u svim ili pojedinim i hemijskim i fizičkim frakcijama sedimenta. Ovakav pristup u proučavanju sadržaja teških metala u sedimentu omogućava da se razumeju i objasne osnovni procesi koji se neprekidno odvijaju i dovode do promena oblika u kojima se metali nalaze u sedimentu (*Saeedi i sar., 2013*). Na osnovu tih saznanja, moguće je uticati na procese u sedimentu u smislu stvaranja uslova pri kojima se teški metali najvećim delom nalaze u manje aktivnim formama (*Trajković, 2014*). Princip hemijske frakcione ekstrakcije (sekvencijalne hemijske analize) teških metala iz sedimenta bazira se na procesu postupnog hemijskog rastvaranja raznih komponenti čvrste faze sedimenta. Pri tome se polazi od saznanja da metali sa čvrstom fazom sedimenta mogu da formiraju veze različite jačine

i da te veze mogu biti postupno raskinute, delovanjem reagenasa rastuće jačine. Koncentracije vodo-rastvorljivih i jono-izmenjivih adsorbovanih metala u sedimentu određene su procesima adsorpcije i desorpcije. Količine teških metala vezanih za organsku materiju i okludovanih na oksidima Mn i Fe su pod uticajem promena redoks-potencijala sedimenta. U redukcionim uslovima procesom redukcije Fe i Mn oksida, dolazi do oslobađanja metala i njihove redistribucije između drugih komponenti čvrste faze sedimenta. U oksidacionim uslovima, oksidi Mn i Fe su termodinamički stabilniji, ali su ti uslovi povoljniji za odvijanje procesa mineralizacije organske materije, čime se oslobađaju rastvorljivi oblici teških metala. Rastvorljivost većine teških metala koji se nalaze u raznim jedinjenjima (karbonati, fosfati, sulfati) je u obrnutoj zavisnosti od pH vrednosti sedimenta. Faktori koji utiču na distribuciju metala u pojedinim hemijskim frakcijama u sedimentu su pH, redoks potencijal i organska materija sedimenta. Frakcione studije pokazuju da se najviše metala vezuje za organsku materiju, Fe i Al okside, kao i silikatne minerale gline. Metali vezani za minerale gline, pod normalnim okolnostima u sedimentu, ne bi trebalo da pređu u dostupne oblike (Zimmerman i Weindorf, 2010). Sekvencijalna ekstrakciona metoda daje informacije o poreklu, trenutnoj formi, kao i mobilizaciji i transportu teških metala. Ova metoda predviđa kako će se ponašati teški metali ukoliko dođe do promene uslova sredine (pH, redoks uslovi) usled procesa geneze ili antropogenog uticaja, tako da se dobija dugoročna prognoza rizika. Sekvencijalna ekstrakcija se, takođe, primenjuje kod remedijacije kontaminiranih zemljišta/sedimenta, da bi se utvrdila potreba za remedijacijom, kao i da bi se proverio učinak imobilizacije nakon primenjenih mera remedijacije. Mnogobrojne metode sekvencijalne ekstrakcije su predložene i modifikovane za različita zemljišta/sedimenta, jer nijedna šema nije univerzalna za sve slučajeve. Metoda po Tessier-u, je prvobitno korišćena za sedimente, sledećih karakteristika: neutralna pH vrednost, visok sadržaj hlorida, nizak sadržaj karbonata, srednji sadržaj organskih materija i Fe-oksida (Tessier i sar., 1979). Ova tehnika se često koristi u modifikovanom obliku do čega je došlo usled analiza različitih tipova sedimenata i posebnog interesa za određene elemente. Česta je i upotreba skraćene ekstrakcione procedure BCR preporučena od strane BCR (*The Community Bureau of Reference – Državni referentni biro*), koja se, osim za zemljišta, primenjuje i za frakcionaciju teških metala iz sedimenata i otpadnih muljeva. Standardizacija ekstrakcionih šema je obavezna, a njoj prethodi i priprema referentnog materijala sedimenta (eng. *Certified reference material, CRM*), čiji je sadržaj metala sertifikovan primenom ekstrakcionih procedura. Iz tih razloga BCR je lansirala program koji je, između ostalog, imao za cilj da harmonizuje sekvencijalne ekstrakcione šeme za određivanje sadržaja metala u sedimentu. Šema prikazana u tabeli 1 se pokazala uspešnom i koristi se za različite tipove sedimenta i zemljišta (Trajković, 2014). Iako postoji više različitih metoda ekstrakcije one se međusobno razlikuju, zajedničko je to što se postepeno izdvajaju metali iz labilnijih frakcija, sve do rezidualne frakcije (Trajković, 2014). Procena rizika sedimenta se može vršiti i na osnovu sadržaja metala u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji (kiselo – rastvornoj frakciji). Na osnovu, Koda procene rizika (KPR) koji je dat u tabeli 2, sediment koji u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji sadrži manje od 1% ukupnih

metala može se smatrati sigurnim za okolinu (Jain, 2004). Sediment koji sadrži metale u ovoj frakciji više od 50% smatra se izuzetno štetnim odnosno metali mogu ući u lanac ishrane.

Tabela 1. Procedura sekvencijalne ekstrakcije BCR (Trajković, 2014)

<i>Frakcija metala</i>	<i>Ekstrakciona sredstva</i>
Izmenljiva, vodorastvorna i kiselo-rastvorna faza – frakcija vezana za karbonate	0,11 mol/l CH ₃ COOH
Fe-Mn oksidna/hidroksidna frakcija	0,1mol/l NH ₂ OHxHCl, pH=2
Organska materija/sulfidna frakcija	8,8mol/l H ₂ O ₂ , 1mol/l CH ₃ COONH ₄ , pH =2
Rezidualna/silikatna frakcija	Vrsta digestije nije definisana (npr.carska voda)

Tabela 2. Kriterijumi za procenu rizika (KPR) metala u sedimentu (Jain, 2004)

<i>Procena rizika</i>	<i>Kriterijum (%)</i>
Nema	<1
Nizak	1-10
Srednji	11-30
Povišen	31-50
Visok	>50

2.4. Kriterijumi kvaliteta sedimenta

Rečni sedimenti se u mnogim zemljama ispituju već više decenija, ili u okviru rutinskog monitoringa ili u okviru posebnih programa, ali još uvek nema koncenzusa oko homogene klasifikacije sedimenata. Jedan od mogućih načina procene kvaliteta sedimenta jeste razvijanje kriterijuma kvaliteta sedimenta za svako jedinjenje i poređenje postojećeg stanja sa propisima što je znatno otežano zbog složenih fizičko-hemijskih interakcija u sistemu sediment/voda. Zakonodavstvo Republike Srbije od 2012. godine poseduje odgovarajuću uredbu i propise za procenu kvaliteta sedimenta, kao i za niz akcija vezanih za problem kvaliteta sedimenta (monitoring, izmuljavanje, iskopavanje, tretman, remedijaciju). Uredba je urađena po ugledu na Holandski sistem klasifikacije sedimenta.

Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS“, br. 50/2012) utvrđuju se granične vrednosti zagađujućih supstanci u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu, kao i rokovi za njihovo dostizanje.

Ova Uredba se ne primenjuje:

1. kod posledica nesrećnih slučajeva ili izuzetnih okolnosti prirodnog uzroka koji se realno ne mogu predvideti, izbeći ili ublažiti;
2. u slučaju procene nadležnih organa da unošenje zagađujućih materija u podzemne vode nije tehnički moguće sprečiti ili ograničiti bez korišćenja: (a) mera koje bi povećala rizik po zdravlje ljudi i životinja ili kvalitet životne sredine u celini, ili (b) mera za uklanjanje količina zagađujućih materija iz zagađenog zemljišta ili podslojeva zemljišta ili drugačije kontrole njihovog proceđivanja, za čije sprovođenje je neophodno uložiti finansijska sredstva koja daleko premašuju koristi koje proizilaze iz primene tih mera.

Za ocenu kvaliteta sedimenta koristi se set graničnih vrednosti: ciljna vrednost, maksimalno dozvoljena koncentracija i remedijaciona vrednost.

- **Ciljna vrednost** predstavlja graničnu vrednost za koncentraciju zagađujuće supstance u sedimentu ispod koje su negativni uticaji na okolinu zanemarljivi i ona predstavlja dugoročni cilj kvaliteta sedimenta.
- **Maksimalno dozvoljena koncentracija** predstavlja graničnu vrednost za koncentraciju zagađujuće supstance u sedimentu iznad koje su negativni uticaji na okolinu verovatni. Ukoliko je prekoračena maksimalno dozvoljena koncentracija za bar jednu zagađujuću supstancu u zapremini od 25 m³ sedimenta na datom lokalitetu, neophodno je inicirati istraživački monitoring u okviru koga bi se utvrdilo da li postoje negativni ekotoksični efekti na rezidencijalnu biotu. U specifičnim slučajevima zbog specifičnih uslova vezanih za dati lokalitet i zbog sinergističkog delovanja prisutnih zagađujućih supstanci, moguće je da koncentracija zagađujuće supstance koja je između ciljne vrednosti i maksimalno dozvoljene koncentracije izaziva negativne ekotoksične efekte na rezidencijalnu biotu. Ako postoje bilo kakve sumnje da takvi efekti postoje, neophodno je sprovesti istraživački monitoring u cilju procene stvarnog rizika za akvatičnu sredinu.
- **Remedijaciona vrednost** predstavlja graničnu vrednost iznad koje postoji neprihvatljiv rizik za akvatičnu sredinu ili rizik prenošenja zagađenja putem akvatične sredine. Ukoliko je prekoračena remedijaciona vrednost za bar jednu zagađujuću supstancu u zapremini od 25 m³ na datom lokalitetu, neophodno je razmotriti opcije dislokacije i/ili remedijacije sedimenta. U tabeli 3. su date granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta.

Tabela 3. Granične vrednosti za ocenu kvaliteta sedimenta

<i>Parametar</i>	<i>Jedinica mere</i>	<i>Ciljna vrednost</i>	<i>Maksimalno dozvoljena koncentracija</i>	<i>Remedijaciona vrednost</i>
<i>Arsen (As)</i>		29	42	55
<i>Kadmijum (Cd)</i>		0,8	6,4	12
<i>Hrom (Cr)</i>		10	240	380
<i>Bakar (Cu)</i>	mg/kg	36	110	190
<i>Živa (Hg)</i>		0,3	1,6	10
<i>Olovo (Pb)</i>		85	310	530
<i>Nikal (Ni)</i>		35	44	210
<i>Cink (Zn)</i>		140	430	720

Prilikom ocene kvaliteta sedimenta potrebno je uzeti u obzir da se granične vrednosti za metale i organske materije odnose na sediment koji sadrži 10% organske materije i 25% gline. Korigovane granične vrednosti upoređuju se sa izmerenim koncentracijama zagađujućih materija u sedimentu. U zavisnosti od sadržaja gline i organske materije u datom sedimentu potrebno je korigovati granične vrednosti na sadržaj metala, prema sledećoj formuli:

$$GV_k = GB_{ST} \cdot \frac{A + B \cdot \%gline + V \cdot \%OM}{A + B \cdot 25 + B \cdot 10} \quad (1)$$

GV_k - korigovana granična vrednost za određeni sediment kada se u obzir uzme sadržaj gline i sadržaj organske materije

GB_{ST} - granična vrednost za standardni sediment sa 25% gline i 10% organske materije (tabele 4 i 5)

% gline – izmereni sadržaj gline (mineralne frakcije $< 2 \mu m$) u datom sedimentu izražen u procentima u odnosu na masu suvog sedimenta

% OM – izmereni sadržaj organske materije u datom sedimentu izražen u procentima u odnosu na masu suvog sedimenta

A, B i V – konstante koje zavise od vrste metala (tabela 4)

Tabela 4. Konstante u zavisnosti od vrste metala

<i>Metal</i>	<i>Konstanta</i>		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>V</i>
<i>Arsen</i>	15	0,4	0,4
<i>Kadmijum</i>	0,4	0,007	0,021
<i>Hrom</i>	50	2	0
<i>Bakar</i>	15	0,6	0,6
<i>Olovo</i>	50	1	1
<i>Nikl</i>	10	1	0
<i>Cink</i>	50	3	1,5

Granične vrednosti pri izmuljavanju sedimenta iz vodotoka

Sistem klasifikacije sedimenta se primenjuje kada se vrši dislokacija sedimenta iz vodotoka. On definiše dozvoljene načine postupanja sa izmuljenim sedimentom u slučaju njegove dislokacije iz vodotoka.

Kriterijumi za klasifikaciju, kao i dozvoljeni načini postupanja sa izmuljenim sedimentom u zavisnosti od određene klase sedimenta, dati su u tabeli 4.

U tabeli 5 su date granične vrednosti koje se koriste za klasifikaciju sedimenta prilikom njegovog izmuljavanja iz vodotoka.

Tabela 5. Granične vrednosti koje se koriste pri izmuljivanju sedimenta iz vodotoka

<i>Parametar</i>	<i>Jedinica mere</i>	<i>Ciljna vrednost</i>	<i>Vrednost limita</i>	<i>Verifikacioni Nivo</i>	<i>Remedijaciona vrednost</i>
<i>Arsen (As)</i>		29	55	55	55
<i>Kadmijum(Cd)</i>		0,8	2	7,5	12
<i>Hrom (Cr)</i>		100	380	380	380
<i>Bakar (Cu)</i>	mg/kg	36	36	90	190
<i>Živa (Hg)</i>		0,3	0,5	1,6	10
<i>Olovo (Pb)</i>		85	530	530	530
<i>Nikl (Ni)</i>		35	35	45	210
<i>Cink (Zn)</i>		140	480	720	720

Klasifikacija se vrši za svaku zagađujuću supstancu ili klasu supstanci koje su date u tabeli 6. Konačna klasa sedimenta se određuje na osnovu klase najlošije klasifikovane zagađujuće supstance.

Tabela 6. Kriterijumi za klasifikaciju sedimenta i dozvoljeni načini postupanja sa izmuljenim materijalom za svaku klasu

<i>Klasa</i>	<i>Kriterijum</i>	<i>Načini postupanja sa izmuljenim sedimentom</i>
0	\leq Ciljna vrednost	Koncentracije zagađujućih materija u sedimentu su na nivou prirodnog fona. Sedimenti mogu biti dislocirani bez posebnih mera zaštite.
1	$>$ Ciljna vrednost i \leq Vrednost limita	Sediment je neznatno zagađen. Prilikom dislokacije dozvoljeno je odlaganje bez posebnih mera zaštite u pojasu širine do 20 m u okolini vodotoka.
2	$>$ Vrednost limita i \leq Verifikacioni limita	
3	$>$ Verifikacioni nivo \leq Remedijaciona vrednost	Sediment je zagađen. Nije dozvoljeno njegovo odlaganje bez posebnih mera zaštite. Neophodno je čuvanje u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje zagađujućih materija u okolinu.
4	$>$ Remedijaciona vrednost	Izuzetno zagađeni sedimenti. Obavezna je remedijacija ili čuvanje izmuljenog materijala u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite kako bi se sprečilo rasprostiranje zagađujućih materija u okolinu.

2.5. Remedijacija sedimenta

Usled neadekvatnog upravljanja akvatičnim sistemom, dolazi do narušavanja kvaliteta sedimenta zagađujućim materijama. Opšti cilj bilo kakvog pristupa sanaciji je stvaranje konačnog rešenja koje štiti ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Osnovne opcije za smanjenje rizika po životnu sredinu su *in situ* i *ex situ* remedijacija sedimenta (slika 1). Izbor tehnike tretmana zavisi od karakteristika lokaliteta i sedimenta, zakonske regulative, a veoma važnu ulogu imaju cena tretmana i raspoloživa finansijska sredstva, kao i zainteresovana javnost. Veoma važno je naglasiti da se pri odabiru tehnika tretmana zagađenog sedimenta ne sme osloniti samo na literaturne podatke, već je neophodno sprovesti laboratorijska i pilot istraživanja nekoliko mogućih tehničkih rešenja (*Dalmacija i Agbaba (Ed.), 2008*).



Slika 1. In situ i ex situ remedijacija sedimenta (Dalmacija i Rončević, 2013)

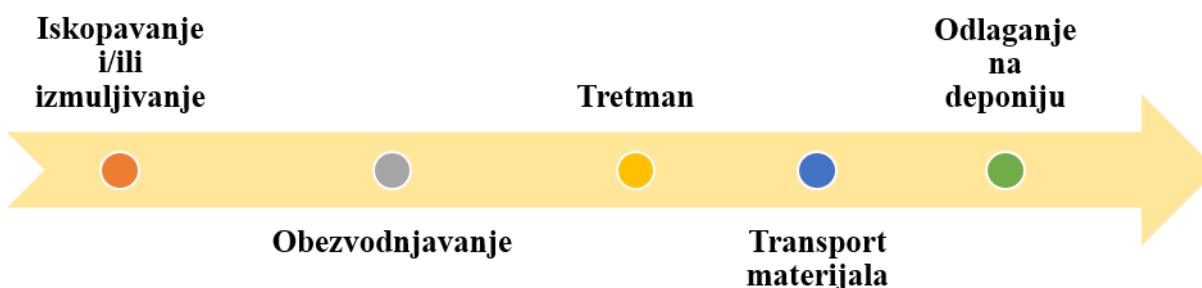
In situ remedijacija sedimenta predstavlja opciju bez uklanjanja sedimenta i podrazumeva sledeće pristupe:

- monitoring prirodnog uklanjanja zagađenja iz sedimenta
- *in situ* tretman zagađenog sedimenta i
- *in situ* izolacija zagađenog sedimenta prekrivanjem

Kada se zagađenje brzo širi, kao i kada je smanjena dubina vode što može da ometa plovidbu i zaštitu od poplava, dolazi do ograničene primene *in situ* remedijacije jer se tada sediment mora ukloniti.

Ex situ remedijacija podrazumeva vađenje zagađenog sedimenta (izmuljivanje/iskopavanje), eventualnu obradu (obezvodnjavanje, fizička separacija i/ili tretman), transport i odlaganje (slika 2). Kraće rečeno, razlikujemo izmuljivanje sa odlaganjem i izmuljivanje sa tretmanom i odlaganjem. Ex situ remedijacijom sediment se brže očisti, ali se narušava pejzaž, zagađenje se iznosi na površinu i mora se izmestiti, neophodna su značajna materijalna sredstva. Kada je zagađena velika količina sedimenta ili kad zagađenje dospe u dublje slojeve sedimenta, nemoguće je izvaditi sav zagađeni sediment, tako da dolazi do ograničene primene *ex situ* remedijacije.

Tretman sedimenta odnosi se na upotrebu fizičkih, hemijskih ili bioloških tehnologija obrade sedimenta u cilju smanjenja koncentracije polutanata u životnoj sredini, kao i radi postizanja ciljeva remedijacije životne sredine



Slika 2. Osnovne faze ex situ remedijacije zagađenog sedimenta

Tehnike remedijacije vrše separaciju, degradaciju ili pretvaranje polutanta iz sedimenta u manje toksične oblike, ili čak stabilišu polutante tako da se fiksiraju (adsorbuju) na čvrst matriks, pri čemu bivaju rezistenti na promene nastale manevrisanjem rečnog dna. Uobičajeni cilj je obezvodnjavanje sedimenta, kako bi se minimizovali troškovi odlaganja izmuljenog sedimenta. Sedimenti mogu biti obezvodnjeni putem različitih procesa do sadržaja čvrste materije preko 50%. Zavisno od procesa koji se koristi, može doći do redukcije manjeg ili većeg obima, pošto se voda zameni vazduhom u porama između čvrstih čestica sedimenta (*Technology and Council, 2011*).

Mnogi postupci remedijacije sedimenta nisu samostalni procesi, već su deo potpunijeg sistema koji uključuje različite faze tretmana u rešavanju višestrukih problema polutanata. Jedan od najvažnijih faktora koji treba uzeti u obzir u toku procesa remedijacije sedimenta je kako izvršiti izmuljivanje sedimenta, kako ne bi došlo do oslobađanja odnosno ispuštanja polutanata. Neke metode remedijacije sedimenta uključuju iskopavanje/izmuljivanje sedimenta sa dna rečnog korita i transport do lokacije gde se materijal skaldišti, premešta u pogone za prethodni tretman a potom odlazi na dalji tretman. Među svim ovim tretmanima, stabilizacija i solidifikacija su širom rasprostranjene tehnologije, koje mogu biti upotrebljene za smanjenje mobilnosti polutanata u sedimentu, kako bi sediment bio prihvatljiv za dalje odlaganje (*Technology and Council, 2011*).

2.5.1. Primena stabilizacije/solidifikacije u tretmanu zagađenog sedimenta metalima

Usled nekontrolisanog istorijskog odlaganja ili lošeg upravljanja industrijskim otpadom dolazi do zagađivanja životne sredine teškim metalima, zbog čega i predstavljaju jedan od najrasprostranjenijih ekoloških problema, posebno u industrijalizovanim oblastima.

Stabilizacija/solidifikacija je široko poznata remedijaciona tehnologija za tretman zagađenog zemljišta, sedimenta, mulja i otpada. Ova tehnologija se zasniva na procesu mešanja određenih neorganskih i organskih agenasa (imobilizacionih agenasa) sa zagađenim medijumom u cilju promene fizičkog i/ili hemijskog sastava zagađujućih materija, što rezultuje smanjenjem negativnog uticaja na životnu sredinu, odnosno na podzemne i površinske vode (*Raj i sar., 2005*).

Cilj je transformisati određenu vrstu čvrstog medijuma, u izdržljiv, čvrst, slabo propustan materijal koji smanjuje brzinu migracije zagađujućih materija kroz izluživanje. Iako se stabilizacija i solidifikacija definišu odvojeno, često su pak primenjivane zajedno (simultano) kao jedan proces i obično se nazivaju s/s tehnikama. Generalno s/s proces obično podrazumeva sledeće korake: i) ispitivanje performansi određenih neorganskih i organskih aditiva (imobilizacionih agenasa) prema zahtevanim ciljevima remedijacije datog lokaliteta, ii) studije slučaja namenjene razvijanju odgovarajućeg masenog odnosa aditiva koji će se dodati zagađenom medijumu, te time precizirati performanse konstrukcije monolitnog oblika s/s smeša, iii) mobilizaciju terenske opreme i primenu s/s smeša na terenu i iv) monitoring s/s smeša nakon završetka remedijacionog postupka (*Technology and Council, 2011*).

Stabilizacija podrazumeva proces hemijske reakcije-transformacije koja smanjuje potencijalnu opasnost, rastvorljivost i toksičnost teških metala do nivoa prihvatljivih za ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Stabilizacija hemijski veže slobodne tečnosti i imobilizira zagađujuće materije ili smanjuje njihovu rastvorljivost kroz hemijske reakcije (*Technology and Council, 2011*). Fizička priroda kontaminiranog materijala se može ili ne mora značajno promeniti ovim postupkom.

Stabilizacija se može sprovesti različitim mehanizmima, od kojih su pojedini razmatrani u daljem tekstu (*Raj i sar., 2005*).

Mikroinkapsulacija. U ovom procesu, zagađujuće materije ostaju zarobljene unutar kristalne strukture čvrstog matriksa na mikroskopskom nivou. Kao rezultat toga, čak iako se stabilizovani materijal razgradio do relativno malih veličina čestica, većina zagađujućih materija ipak ostaje nepristupačna. Zagađujuće materije ostaju vezane samo fizičkim interakcijama u stabilizovanoj smeši, na način koji je sličan makroinkapsulaciji (*Raj i sar., 2005*). Organska veziva se koriste za fizičku inkapsulaciju kao što je asfalt, polietilen, poliester, polibutadien, epoksidi, akrilamidni gel i poliiolefini.

Precipitacija. Određeni procesi stabilizacije će precipitirati kontaminante iz otpadnih materija, što rezultira stabilnijom formom konstituenata unutar otpada. Precipitati kao što su hidroksidi, sulfidi, silikati, karbonati i fosfati se nalaze u stabilizovanoj smeši. Na primer precipitacija kalcijum hromata kao mehanizam imobilizacije Cr (VI);

Detoksikacija. Određene hemijske reakcije koje se odvijaju u toku procesa stabilizacije mogu rezultovati smanjenjem toksičnosti ispitivanog čvrstog matriksa. Detoksikacija je bilo koji mehanizam koji menja hemijski konstituent u drugi (ili formira isti konstituent) koji je ili manje toksičan ili nije uopšte toksičan. Primer ovoga je redukcija hroma iz stanja +6 do hroma +3 i u toku stabilizacije sa materijalima na bazi cementa. Trovalentni hrom ima manju rastvorljivost i toksičnost nego šestovalentni hrom (*Raj i sar., 2005*).

Apsorpcija. Apsorpcija podrazumeva dodavanje čvrstih materijala (sorbenta) kako bi se apsorbovale slobodne tečnosti u otpadu odnosno kako bi se poboljšale karakteristike upravljanja otpadom, a to znači poboljšanje solidifikacije odnosno očvršćavanja otpada. Najčešće korišćeni

apsorbenti su: leteći pepeo, prašina iz cementne peći, prašina iz krečnjačke peći, glina iz rudnika, uključujući bentonit, kaolinit, vermikulit i zeolit, piljevina.

Adsorpcija. Adsorpcija je pojava pomoću koje se zagađujuće materije adsorbuju (vezuju) za reagente kao što su organobentoniti i aktivni ugalj. Mogu se pojaviti i elektrohemijske interakcije unutar stabilizovane i solidifikovane smeše. Ovo su tipične površinske reakcije, i veze mogu biti Van der Waalsove ili vodonične. Za zagađujuće materije koje su hemijski adsorbovane (fiksirane) unutar stabilizovane matrice postoji manja verovatnoća da će doći do njihovog izluživanja u životnu sredinu za razliku od onih koji nisu adsorbovani.

Makroinkapsulacija. Ovo je mehanizam pomoću kojeg su zagađujuće materije fizički zarobljene u veće strukturalne matrice; što znači da se ti konstituenti zadržavaju u diskontinuiranim porama unutar stabilizovanog materijala. Istraživani su sofisticiraniji i superiorniji procesi makroinkapsulacije koji koriste polietilene i slične smole za zadržavanje zagađujućih materija.

Solidifikacija podrazumeva proces koji inkapsulira zagađeni materijal formirajući čvrsti materijal niske propustljivosti i visoko strukturalni integritet, time ograničavajući migraciju zagađujućih materija: smanjujući površinu izloženu ispiranju i /ili prevlačenjem slabo permeabilnim slojem zagađujući matriks. Solidifikacija se može izvršiti mehaničkim putem mešanjem jednog ili više reagenasa, pri čemu zagađujuće materije bivaju “zarobljene” unutar granulovanog ili monolitnog oblika otpada, pristupačnog za njegovo dalje manevrisanje.

Prednosti s/s

- Efikasnost u tretmanu zagađujućih materija neorganskog i organskog porekla
- Brzo postizanje zahteva remedijacije (u relativno kratkom vremenskom periodu)
- Poboljšanje strukturne osobine tla, otpada i mulja (npr. čvrstoća) kako bi se olakšalo dalje razmatranje korisne upotrebe zemljišta
- Mogućnost in situ i ex situ remedijacije zagađenog lokaliteta
- Primenljivost tokom sušnih ili vlažnih uslova sredine, smanjujući probleme sa odvodnjavanjem i upravljanjem otpadom
- Uglavnom koristi jednostavnu, lako dostupnu opremu i materijale.

Mane ili izazovi s/s tehnologije:

- Zagađujuće materije nisu uništene ili uklonjene; te je neophodno dugotrajno upravljanje otpadom
- Efikasnost uklanjanja za određene kontaminante (kao što su neke organske ili visoko ispraljive materije) može zahtevati dodatne mere u ispitivanju i dizajniranju
- Procena potencijalnih promena u fizičkom okruženju (npr. Protok podzemne vode, erozija i difuzija) mogu s vremenom uticati na oslobađanje zagađujućih materija u životnu sredinu
- Procena rizika sa predviđanjem dugoročnog ponašanja
- Upravljanje otpadom, usled povećanja zapremine nakon tretmana

- Finije čestice se mogu vezati za čestice većih dimenzija i time sprečavati efikasnost dodatog vezivnog sredstva
- Neorganske soli mogu uticati na brzinu očvršćivanja i time smanjiti čvrstoću stabilizovanog proizvoda (*Reis i sar., 2007*)

2.5.2. Dugoročne performanse s/s tretmana

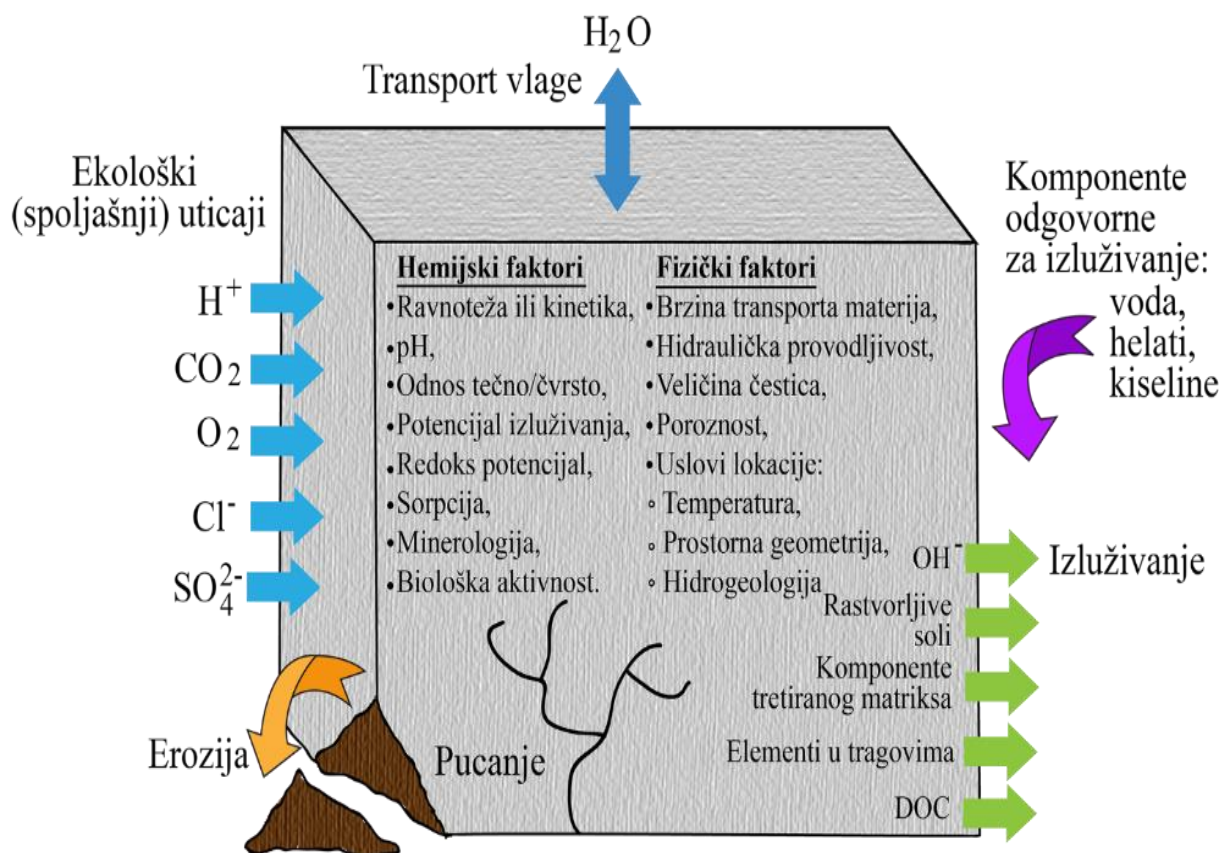
Neizvesnost oko dugoročnih performansi, trajanja i pouzdanosti predstavlja barijeru pri izboru s/s metoda u nekim slučajevima, delom zbog ograničenih saznanja, istraživanja i dostupne literature o toj temi. Postoji nekoliko mehanizama degradacije koji mogu uticati na dugoročne performanse s/s materijala nakon njegovog uklanjanja ili upotrebe. Kombinovano iskustvo (*Technology and Council, 2011*) s/s tima ukazuje da će se solidifikovani materijali degradirati tokom vremena kao rezultat jedne ili više od sledećih nabrojanih situacija: i) unutrašnjih hemijskih reakcija; ii) geohemijskih i iii) bioloških reakcija sa okolnom životnom sredinom i fizičkih mehanizma kao što su kišno-sušni ciklus, ili ciklus smrzavanja–odmrzavanja. Stoga je od velikog značaja da se identifikuju i razumeju ovi potencijalno destruktivni mehanizmi (*Al-Kindi, 2019*). Međutim karakteristično je da se mehanizmi degradacije za s/s materijale odigravaju sporo da bi na taj način manifestovali značajne promene svojstava materijala koji kontrolišu oslobađanje zagađujućih materija. Bilo kakav uticaj na s/s imobilizacione agense može doprineti promeni njegovog kapaciteta da imobilize zagađujuće materije na duži vremenski period. Očekivani životni vek (vreme za koje zagađujuće materije nisu značajno oslobođene) različitih s/s sistema predviđa se od decenija do hiljadu godina. Performanse zavise od veziva koja se koriste, zagađujućih materija koje se tretiraju i spoljašnjih faktora koji utiču na oblik otpada. Najvažniji procesi koji utiču na mobilizaciju polutanata su rastvaranje i desorpcija, budući da u neravnotežnim uslovima kakvi vladaju u životnoj sredini postoji kompeticija između procesa vezivanja i otpuštanja. Pošto brzina rastvaranja metala zavisi od pH vrednosti, na njihovo oslobađanje može uticati smanjenje pH, kako zbog rastvaranja i gubitka kalcijum-oksida iz matriksa tako i usled stvaranja karbonata u kontaktu sa ugljen-dioksidom (*Aranda, 2008*).

Uticaj spoljašnjih i unutrašnjih faktora sredine na s/s proizvod

Mehanizmi koji utiču na degradaciju i performanse s/s materijala se mogu široko klasifikovati na spoljašnje i/ili unutrašnje faktore. Performanse s/s nastalog proizvoda (otpada) se oslanjaju na kombinacije ovih faktora, tako da male varijacije ne dovode do ozbiljnijih neželjenih uticaja na tretiranim materijalima. Unutrašnja dejstva su rezultat loše izrade s/s materijala, njegovog dizajna, reakcija između imobilizacionog agensa i otpada, kao i reakcija između različitih komponenti otpada. Spoljašnja dejstva uključuju fizičke i hemijske reakcije koje se dešavaju u atmosferi, mehanička oštećenja i biološki napad. Razlozi lošeg dizajna i izrade s/s proizvoda moraju se razumeti i prevazići na početku rada, inače bi to direktno ili indirektno dovelo do neadekvatne primene s/s sistema. Samim tim bi se smanjila čvrstoća ili bi nastala neujednačena

čvrstoća usled neadekvatnog mešanja, veća poroznost, povećano izluživanja i slično (Rezaeimalek i sar., 2017).

Unutrašnji uticaji nabrojani unutar s/s kocke na slici 3, uključuju hemijske i fizičke faktore inherentne materijalu kao i parametre specifične za lokalitet na kojem se primenjuje s/s tehnologija, ili odlaže s/s nastali proizvod. Mnogi od fizičkih i hemijskih faktora se mogu pojaviti u toku tretmana kako bi se povećalo zadržavanje zagađujućih materija. Osnovni fizički faktori koji mogu uticati na performansu s/s tretiranih materijala su veličina i oblik čestica (npr. granularni ili monolitni materijal), hidraulička provodljivost i poroznost. Najvažnija od svega je hidraulička provodljivost, i to način kako podzemna voda dolazi u kontakt sa materijalom što se kontroliše pomoću relativne hidrauličke provodljivosti tla i s/s tretiranog materijala. Iako slika 3 prikazuje mnoge hemijske faktore koji utiču na performance s/s materijala, najvažniji faktor je pH vrednost, s obzirom da doprinosi procesima izluživanja zagađujućih materija i strukturnim performansama (npr. rastvaranje mineralnih faza koje obezbeđuju izdržljivost materijala). Kod materijala cementne osnove alkalitet i sposobnost da neutrališu kiseline, poznata pod nazivom kapacitet neutralizacije kiseline, se zasnivaju na precipitaciji i rastvaranju $\text{Ca}(\text{OH})_2$, i na mineralima kalcijum-silikat hidrata, koji se formira tokom hidratacije i stvrdnjavanja cementa.



Slika 3. Unutrašnji i spoljašnji faktori koji utiču na performanse s/s materijala (Modifikovano od Technology and Council, 2011)

Neorganski konstituenti u s/s masi mogu se nalaziti unutar kristalne rešetke minerala, adsorbovani na površini kristalnih minerala ili organske materije, precipitovani kao hidroksidi metala unutar pora, ili rastvoreni u pornoj vodi. Pošto ovi mehanizmi (rastvaranje precipitata i minerala, reakcije adsorpcije/desorpcije) mogu biti veoma zavisni od pH vrednosti, pH porne vode se smatra kontrolisanom ravnotežnom varijablom za izluživanje mnogih neorganskih kontaminanata (*Technology and Council, 2011*).

Većina katjona teških metala formiraju hidrokside u pornoj vodi materijala tretiranih s/s metodama. Rastvorljivost ovih hidroksida veoma zavisi od pH i prolazi kroz tačku minimalne rastvorljivosti u rasponu pH vrednosti od 9-12, dok na formirane oksianjone zagađujućih materija kao što su arsenati, hromati i molibdati pH manje utiče u istom pH rasponu (*Technology and Council, 2011*).

Spoljašnji faktori uključuju one interakcije ili reakcije koje su prikazane van s/s kocke na slici 3, koje imaju za cilj da utiču na promenu hemijskih i fizičkih svojstava materijala i dugoročnih performansi s/s tretmana. Na primer, na fizičku izdržljivost (dubinsku strukturalnu degradaciju) s/s materijala može uticati pucanje monolitne strukture usled smrzavanja-odmrzavanja ili mehaničkih pritisaka povećavajući slobodnu površinu i potencijal oslobađanja kontaminanata, dok na sposobnost materijala da zadrži zagađujuće materije više utiču hemijske promene (neutralizacija porne vode, reakcija precipitacije, promena u potencijalu oksidacije/redukcije) u toku interakcije sa okolinom. U zavisnosti od specifičnih uslova prilikom odlaganja s/s materijala, mnogi od ovih procesa starenja i degradacije se sporo dešavaju, tako da s/s tretman može ostati efikasan duži vremenski period. Treba ipak napomenuti da nisu sve interakcije destruktivne i da neke zagađujuće materije poboljšavaju osobine monolita, naročito snagu imobilizacionih agenasa. Pošto se zagađujuće materije zadržavaju u monolitnoj smeši, očekuje se postepeno oslobađanje pojedinih zagađujućih materija tokom dužeg vremenskog perioda. Značajnije ili potpunije oslobađanje u relativno kratom vremenskom periodu bi predstavljalo neuspeh s/s tehnologije i obično je rezultat neadekvatne karakterizacije lokacije ili zagađujućih materija, lošeg dizajna ili loše primene imobilizacionih agenasa za s/s tretman (*Technology and Council, 2011*).

2.5.3. Imobilizacioni agensi (materijali) koji se primenjuju u s/s tehnologiji

Svrha mešanja zagađujućeg čvrstog matriksa (sedimenta, otpada, zemljišta i mulja) sa određenim imobilizacionim agensima (materijalima) je da se zagađujuće materije hemijski stabilizuju i/ili fizički solidifikuju. Prilikom razmatranja pogodnog agensa, treba obratiti pažnju na potencijal imobilizacije zagađujućih materija. Ovo razumevanje je važno, jer promene koje se javljaju u stabilizovanim/solidifikovanim smešama vremenom će uticati na svojstva rastvorljivosti zagađujućih materija i stopu mobilnosti, kao i na fizički integritet materijala (*Okoronkwo i sar., 2018*). Odgovarajuća imobilizaciona sredstva se biraju za specifična područja i zagađujuće materije na osnovu niza kriterijuma, koji uglavnom podrazumevaju osobine krajnjih produkata kao i željene ciljeve i mogućnosti. Imobilizacioni agensi se generalno mogu podeliti u dve velike

grupe (*Bone i sar., 2004*): primarni i sekundarni stabilizirajući agensi. Ovi agensi mogu biti neorganskog ili organskog porekla. Upotreba cementa kao primarnog imobilizacionog agensa je jedna od najrasprostranjenijih tehnologija u stabilizaciji/solidifikaciji otpada, te je sa tog aspekta odabrana kao pogodna tehnika u izradi doktorske disertacije. Pored cementa, kao sekundarni imobilizacioni agensi odabrani su pozolanski materijal (leteći pepeo) i alumo-silikatni (glina). Značajne karakteristike letećeg pepela su: sorpcija zagađujućih materija, uključujući i organske, sposobnost smanjenja potrebe vezivnog sredstva za vodom i sposobnost da utiče na redoks sredinu u kojoj se nalazi. Upotreba gline pak dovodi do hemijske stabilizacije zagađujućih materija usled njihove adsorpcije, hemisorpcije ili inkorporiranja u kristalnu strukturu mineralnog agensa.

a) Imobilizacija metala uz dodatak cementa

Pod prvim hidrauličnim sredstvom, koje se u današnje vreme najviše koristi u s/s tretmanima, smatra se portland cement. Metoda s/s sa cementom je odličan izbor za tretman mnogih tipova otpada zbog njenih brojnih prednosti kao što su:

- niska temperatura na kojoj se odigravaju reakcije hidratacije cementa,
- nema pojave otpadnih gasova,
- vodeni otpad se hemijski veže u matriks i
- relativno su niski troškovi implementacije.

Sirovine za proizvodnju cementa, odnosno cementnog klinkera, mogu biti prirodni minerali, ali i industrijski produkti. Portland cement se dobija reakcijom smeše krečnjaka i gline u rotacionoj peći pri visokim temperaturama koja prelazi 1400°C. Dobijeni kalcinovani proizvod, nazvan klinker, fino se melje pre upotrebe, do specifične površine od 3000-5000 cm² g⁻¹ (*Pesonen i sar., 2016*). Nastali proizvod predstavlja heterogenu smešu od tri glavna sastojka: 50-70% trikalcijum silikata (C₃S ili Ca₃SiO₅, alit); 20-30% dikalcijum silikata (C₂S, belit) i 5-12% kalcijum aluminoferita (C₄AF). Gips se ponekad dodaje kako bi se odložilo inicijalno vreme odigravanja reakcije i time osigurao period plastičnosti. Kada su izloženi vodi, kalcijum silikati formiraju kalcijum hidroksid (Ca(OH)₂) i gel kalcijum-silikat-hidrata (C-S-H), kohezivnu fazu koja je izvor čvrstoće betona (*Bullard i sar., 2011*). Niska permeabilnost i poroznost (kompaktna mikrostruktura) onemogućava transport zagađujućih materija.

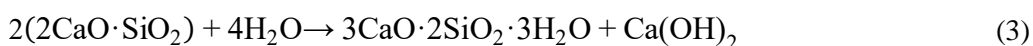
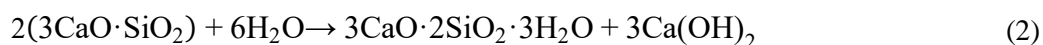
Stabilizacija/solidifikacija na bazi cementa je pogodna za tretman otpada neorganskog porekla posebno onog koji sadrži teške metale, koji se ne mogu degradirati, već samo imobilisati ili prevesti u manje toksičan oblik. Kao rezultat visoke pH vrednosti cementa, metali zadržavaju formu nerastvorljivih hidroksidnih ili karbonatnih soli unutar očvrstle strukture, pomoću adsorpcije ili precipitacije (taloženja) metala. Studije su pokazale da se olovo, bakar, cink, kalaj i kadmijum vezuju u cementnoj matrici hemijskom fiksacijom, formirajući nerastvorljiva jedinjenja dok živu pretežno drži fizička mikroinkapsulcija (*Pesonen i sar., 2016*). Alkalitet cementa može neutralizovati kisele zagađujuće materije. Osnovne mane ovog tretmana su

osetljivost cementa na prisustvo određenih polutanata koji bi mogli da uspore ili onemoguće hidrataciju i očekivano podešavanje (aktivaciju) i stvrdnjavanje materijala. (Huseien i sar., 2019).

Hidratacija cementa

Reakcije hidratacije cementa mogu biti vrlo kompleksne. Uopšteno, najveći deo kristalnog kalcijum-silikata u cementu reaguje sa vodom i formira amorfnu hidratiranu kalcijum-silikat, poznat i kao tobermorit gel ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) i kristalni gašeni kreč (kalcijum-hidroksid, ili portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Tobermorit gel koji izaziva stezanje je glavna cementirajuća komponenta stabilizovanog otpada, a prisustvo rastvornog kalcijum-hidroksida u porama stvara baznu sredinu (pH oko 11,5). Kao posledica visoke pH vrednosti, kiseli rastvori sa kojima stabilizovani otpad dolazi u kontakt bivaju neutralisani i gube sposobnost izluživanja teških metala. Prisustvo hidroksida takođe dovodi i do korisne konverzije teških metala prisutnih u otpadu u njihov manje rastvoran hidroksidni oblik. Sem toga, prilikom stabilizacije cementom dešavaju se i druge reakcije: nastajanje karbonata, silikata kao i reakcije supstitucije između metala i hidratacionih proizvoda (John i sar., 2018).

Reakcije hidratacije C_3S i C_2S su sažete u sledećim jednačinama (John i sar., 2018):

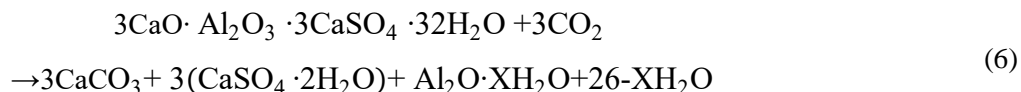


Kalcijum oksid je svakako jedan od najvažnijih faktora koji određuje termodinamiku i kinetiku C-S-H formacija, a takođe utiče i na morfološke i strukturne karakteristike C-S-H gela. Procesi koji troše kalcijum hidroksid, kao što su karbonizacija ili promene u proizvodnosti portlandita (npr. promena temperature, dodavanje soli kalcijuma) mogu uticati na karakteristike C-S-H gela (Huseien i sar., 2019).

Karbonizacija

Karbonizacija je sposobna da podstakne razvoj i snagu u otpadu gde je hidratacija značajno usporena. S/S proizvodi koji su podvrgnuti procesu karbonizacije razvijaju veću čvrstoću u poređenju sa otpadom koji nije tretiran. Ovo se manifestuje kao promena kapaciteta jonske izmene C-S-H gela kako se nastavlja karbonizacija. Gel postaje progresivno polimerizovan kako OH^- i Ca^{2+} joni učestvuju u proizvodnji CaCO_3 uprkos očiglednom održavanju morfologije (Zha i sar., 2019). Karbonizacija podrazumeva reakciju sa fazama kao što su AFt/AFm (sulfatni i karbonatni

fazni produkti hidratacije cementa), C-S-H gel i Ca(OH)₂. Karbonizacija C-S-H gela proizvodi silika gel i CaCO₃. Karbonizacija etringita je predstavljena u jednačini:



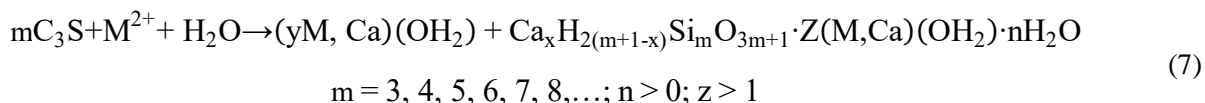
Etringit može biti prisutan u hidratiziranim cementnim materijalima i direktno reagovati sa CO₂ za proizvodnju kalcita. Promena zapremine koja prati ovu reakciju može pomoći oko popunjavanja slobodne površine pora, povećanja gustine proizvoda i poboljšanja strukturnog integriteta. Pored toga, neposredna priroda ove reakcije može dovesti do precipitacije kalcijumovih jona koji potiču od karbonata kao što je kalcijum cinkat kada su određene toksične vrste prisutne u rastvoru (Wang i sar., 2018).

Mehanizam imobilizacije teških metala

Osnovni mehanizam stabilizacije obuhvataju komponente Portland cementa kao što su trikalcijum silikat (C₃S), dikalcijum silikat (C₂S), trikalcijum aluminat (C₃A) i tetrakalcijum alumino-ferit (C₄AF). Ove četiri komponente su glavne komponente za povećanje čvrstoće tretiranog otpada. Kada pora voda u sedimentu stupi u kontakt sa cementom, reakcija hidratacije cementa se brzo dešava i nastaju primarni cementni proizvodi, odnosno formiraju se hidratizirani kalcijum silikati (C₂SH_x, C₃S₂H_x), hidratizirani kalcijum aluminati (C₃AH_x, C₄AH_x) i hidratizirani kreč (Kiventerä i sar., 2018). Gelovi bogati kalcijumom poseduju pozitivnu površinu gde može doći do sorpcije anjona, dok silicijumom bogati gelovi favorizuju sorpciju katjona (Kiventerä i sar., 2018).

Neki metali, na primer, Zn²⁺, Cd²⁺, i Pb²⁺, grade hidrokside i talože se na kalcijum silikatnim mineralima (Kiventerä i sar., 2018). Skoro sav kalcijum u prirodnim kristalnim fazama kalcijum silikata hidrata kao što je tobermorit gel može biti zamenjen metalima, na primer niklom (Kiventerä i sar., 2018). Ovi metali, mogu zameniti na primer Ca²⁺ na površini C-S-H. Hrom se može hemijski inkorporirati u sve cement hidratizirane proizvode, primarno zamenom kalcijuma i silicijuma u C-S-H gelu (Kiventerä i sar., 2018). Studije pokazuju da se imobilizacija metala vrši i sorpcijom i supstitucijom Ca i Si u gel fazi.

Imobilizaciju metala u C-S-H opisuje Richardson-Groves model (Richardson i Groves, 1993, 1997; Richardson, 1999, 2000; Richardson i sar., 2002). Kada pH dostiže 12,5 tokom hidratacije C₃S u prisustvu metala portlandit precipitira iz rastvora. Ako je prisutna dovoljna količina metala, može doći do precipitacije i ko-precipitacije metala i kalcijuma, uz nastajanje amorfnih struktura hidroksida. Hidroksidi metala mogu zameniti Ca(OH)₂ u C-S-H gelu. Model inkorporacije metala u C-S-H je veoma sličan ponašanju u strukturi stakla: metali se mogu ponašati kao modifikatori mreže ili intermedijeri mreže (Chen, 2008).



b) Imobilizacija metala uz dodatak letećeg pepela (pozolani)

Pozolanski materijali su supstance koje se mogu pojaviti prirodnim putem ili kao nusproizvodi u industriji prerade rude koji takođe poprimaju karakteristike slične cementu, nakon aktivacije kalcijum-hidroksidom. To su uglavnom silikatni ili aluminozni materijali. Upotreba ovih aditiva je isplativa, pošto posebna faza proizvodnje nije potrebna, kao što je to u slučaju portland cementa. Leteći pepeo poslednjih godina često je korišćena pozolanička supstanca. Pepeo sakupljen nakon sagorevanja uglja u termoelektranama i toplanama i ostali pozolanski materijali sadrže staklastu fazu silicijuma koja reaguje sa gašenim krečom u cementu u toku hidratacije kako bi se formirao hidratizirani gel kalcijum silikata (C-S-H), glavni reagens stezanja cementa. Uklanjanje dela kalcijum-hidroksida je korisno pošto će to smanjiti rastvaranje stabilizovanog otpada tokom vremena a samim tim i smanjiti degradaciju strukture monolita. Za razliku od portland cementa, u slučaju letećeg pepela na ovu reakciju ne utiče jonsko polje nastalo prisustvom različitih soli u kompozitnom otpadnom materijalu. Sem toga, manje kalcijum-hidroksida će reagovati i sa solima i stvarati nepoželjne i potencijalno destruktivne minerale. Sastav letećeg pepela, naravno zavisi od korišćenog uglja, ali i od drugih supstanci korišćenih kao aditivi u sagorevanju. Leteći pepeo se sastoji uglavnom od SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i CaO . Najzastupljenija frakcija letećeg pepela je staklo; i nalazi se uglavnom u udelu od 5 do 50%, a može uključivati kvarc, mulit, ilit, siderit, hematit, magnetit, kalcijum sulfat i sar. (Hassan i sar., 2019). Druge važne karakteristike letećeg pepela kao što su veličina čestica, poroznost, kapacitet zadržavanja vode i specifična površina čini ga pogodnim za upotrebu kao adsorbenta (Hassan i sar., 2019). Kvarc i mulit su glavni kristalni konstituenti letećeg pepela sa niskim sadržajem kalcijuma, dok se leteći pepeo sa visokim sadržajem kalcijuma sastoji od kvarca, trikalcijum-aluminata (C_3A), kalcijum-metasilikata, CaSiO_4 (CS) i kalcijum-sulfoaluminata (C_4AS) (Sanalkumar i sar., 2019). Adsorpcija, niska permeabilnost, sprečavanje migracije tečnosti i prisustvo mikropora gela su među odlučujućim faktorima koji utiču na visoki potencijal imobilizacije. Pretpostavlja se da je formiranje kalcijum-silikat-hidrata (C-S-H) odgovorno za poboljšano uklanjanje metala, kao i za smanjenje desorpcije. Dodavanje šljake, koja predstavlja otpad iz procesa ekstrakcije gvožđa iz sirove rude, može poboljšati reaktivnost letećeg pepela tokom geopolimerizacije (Hassan i sar., 2019).

Leteći pepeo se često koristi kao jeftin adsorbent za uklanjanje teških metala. Među tim jonima metala najčešće su istraženi Ni, Cr, Pb, As, Cu, Cd i Hg. Takođe, ispitana je selektivna adsorpcija letećeg pepela raznih metalnih jona (Na, K, Mg, Ca, Cu, Cd, Mn, Hg, Cr, Pb, i Fe) (Youcai, 2017). Leteći pepeo je inače štetan otpad za čije se zbrinjavanje izdvajaju izuzetno velika sredstva na svetskom nivou, pa je njegova upotreba osim u cementnoj industriji za pripremu geopolimera povoljna i sa ekološkog aspekta.

c) Imobilizacija metala uz dodatak gline (alumo-silikatni agensi)

Alumo-silikatni agensi za tretman otpada mogu biti gline i modifikovane gline koje sadrže aditive za kontrolu hidratacije gline. Slično kao kod primene cementa, glina vezuje vodu i stvara

kompaktan oblik nastalog proizvoda. Ova metoda je veoma primenljiva za otpad koji sadrži visoke koncentracije rastvorenih soli i organskih kontaminanata. Fizičke karakteristike na ovaj način tretiranog otpada su pogodne za kompaktno odlaganje i maksimalno iskorišćenje prostora na deponiji (Langton, 2001). Zajednička karakteristika za sve minerale glina je 2D polimerna ploča koja se sastoji od međusobno povezanog SiO_4 tetraedra. Kod ovih siloksana, O-Si-O, heksagonalne (ili tetraedarske) ploče su izgrađene od tri do četiri dostupna atoma kiseonika na uglovima tetraedra. Preostali rezervni atomi kiseonika su usmereni daleko (nagore ili nadole) od svake ploče (Valášková, 2015). Druga važna komponenta je oktaedarska ploča koja je sačinjena od kiseonika i atoma metala, koji su tipično aluminijum ili magnezijum (jer je Al prisutan u većini minerala gline koji se često nazivaju aluminosilikati). Oblast između heksagonalnih i oktaedarskih ploča sastoji se od zajedničkih atoma kiseonika koji se nalaze na vrhu u tetraedru i takođe nekih hidroksilnih grupa (Mana i sar., 2017).

Gline su aluminosilikati koje se mogu grubo definisati kao minerali koje čine koloidnu frakciju ($<2 \mu$) zemljišta, sedimenata, stena i mogu se sastojati od drugih minerala kao što je kvarc, karbonat i metalni oksidi. Pojedina svojstva gline su poznata još od davnina pri čemu je glina veoma rano eksploatisana. Obično se termin glina koristi za materijale koji poprimaju plastične osobine kada se pomešaju sa malom količinom vode. Gline igraju važnu ulogu u životnoj sredini jer predstavljaju prirodni „sunder“ polutanata, vezujući njihove anjone ili katjone putem jonske izmene ili adsorpcijom. Ovo se dešava zbog toga što gline sadrže katjone i anjone na svojoj površini, a ti joni mogu biti: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ i SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- . Ovi joni mogu biti zamenjeni relativno lako bez uticaja na mineralnu strukturu gline. Slojevitost struktura, hemijska i mehanička stabilnost, velika specifična površina, niska permeabilnost, visok kapacitet katjonske izmene (CEC) i druge osobine čine gline odličnim adsorbentima (He i sar., 2019). Zagađujuće materije se akumuliraju na površini gline što dovodi do njihove imobilizacije kroz procese jonske izmene ili jon-dipolnih interakcija. Ponekad se polutanti mogu zadržati kroz H-vezivanje, Van der Waalove interakcije ili hidrofobnim vezivanjem koje proističe iz jakih ili slabih interakcija. Snaga interakcija određuje se različitim strukturnim i drugim karakteristikama minerala gline (Mana i sar., 2017).

Upotreba gline kao adsorbenta ima brojne prednosti u odnosu na druge komercijalno dostupne adsorbente u smislu nižih cena, velike dostupnosti u prirodi, velike specifične površine, odličnih adsorpcionih svojstava, netoksične prirode i velikog potencijala za razmenu jona (Valášková, 2015). Sorpcija teških metala od strane minerala gline obuhvata niz kompleksa adsorpcionih mehanizama; kao direktno vezivanje katjona metala sa površinom minerala gline, površinsko kompleksiranje i razmene jona (Ndlovu i sar., 2013).

d) Novi materijali za imobilizaciju

Primena nanotehnologija u remedijaciji životne sredine je godinama u stalnom porastu, zbog niskih troškova tretmana i stalnog poboljšanja kvaliteta primenjenih remedijacionih procesa. Dobijajući sve veću kako finansijsku podršku tako i pažnju od strane naučne zajednice, došlo je

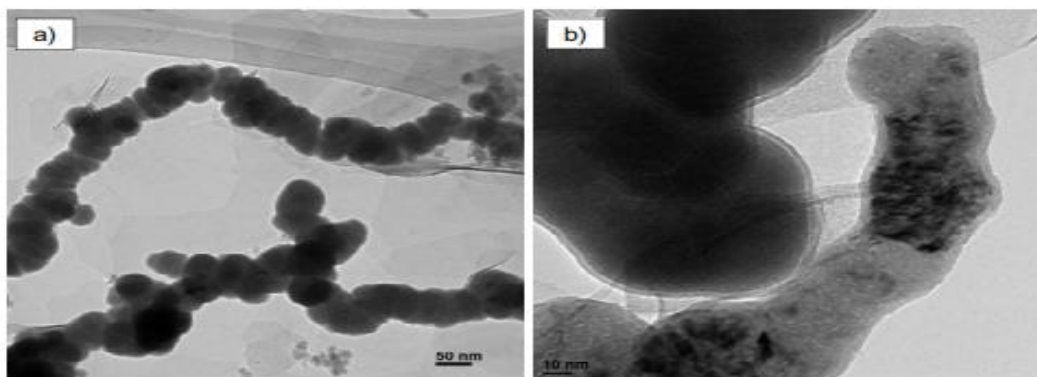
do eksponencijalnog porasta publikovanih radova, istraživačkih projekata i patenta koji su pružili neophodno znanje o razvoju novih nanomaterijala (Stefaniuk i sar., 2016). Nanoremedijacija podrazumeva upotrebu reaktivnih materijala “nano” razmera, u cilju transformacije i degradacije polutanata u životnoj sredini, kroz različite hemijske i katalitičke reakcije (Stefaniuk i sar., 2016). Pomoću nanomaterijala vrši se remedijacija zagađenih voda, sedimentata i zemljišta. Time su nanočestice postale konkurentne do sada primenjenim konvencionalnim tretmanima, a ujedno i primarni izbor istraživača prilikom odabira odgovarajućeg ex situ ili in situ tretmana (Stefaniuk i sar., 2016). Nanomaterijali se smatraju izvanrednim adsorbentima i katalizatorima (Gong i sar., 2018) jer poseduju veliku specifičnu površinu, veći broj mesta za adsorpciju različitih polutanata, niske temperaturne modifikacije, kraće međučestično difuziono rastojanje i različit hemijski sastav od ostalih materijala. Istraživači su ispoljili veliku zainteresovanost za primenu nano Fe(0) u okviru tretmana otpadnih voda, sedimenta i zemljišta, te su poslednjih nekoliko godina sprovedene brojne studije koje imaju za cilj inovaciju tehnika proizvodnje, fizičko-hemijsku funkcionalnost i povećanu stabilnost i mobilnost pomenutih čestica (Stefaniuk i sar., 2016; Ezzatahmedi i sar., 2017; Bao i sar., 2019). Mnoge studije su sprovedene o remedijaci sedimenta zagađenog teškim metalima (metaloidima) pomoću različitih nanomaterijala ili modifikovanih (stabilizovanih) nanomaterijala (Huang i sar., 2018; Xue i sar., 2018a; Xue i sar., 2018b; Cai i sar., 2019). Na osnovu rezultata publikovanih studija (Song i sar., 2017; Fan i sar., 2018; Huang i sar., 2018b; Cai i sar., 2019) pokazana je efikasnost primene nanomaterijala u stabilizaciji (adsorpciji) teških metala (metaloida), smanjujući na taj način njihovu mobilnost i biodostupnost. Teški metali (metaloidi) se ne mogu razgraditi u netoksične materije u sedimentima, ali se mogu imobilisati dodavanjem različitih imobilizacionih agenasa u sediment. Usled brojnih prednosti (obično imaju visok kapacitet katjonske izmene i adsorpcioni kapacitet) nanomaterijali su se pokazali kao obećavajući imobilizacioni agensi u remedijaciji zagađenog sedimenta (Cai i sar., 2019). Visoka reaktivnost nanočestica se javlja pre svega zbog jedinstvenih površinskih svojstava, efekata kvantne veličine i makroskopskih efekata kvantnog tuneliranja, koji igraju važnu ulogu u oblastima životne sredine kao što su kataliza, adsorpcija i degradacija zagađujućih supstanci. Kako se veličina čestica smanjuje, udeo atoma sa viškom površinske energije i izraženom termodinamičkom nestabilnošću na površini raste. To dalje dovodi do povećanja tendencije adsorbovanja, interakcije i reagovanja nano Fe(0) sa drugim atomima, molekulima i kompleksima kako bi se postigla stabilizacija naelektrisanja (Mukherjee i sar., 2016; Raman i Kanmani, 2016; Phenrat i sar., 2019; Pirsahab i sar., 2019; Ribas i sar., 2019). Ujedno, nano Fe(0) ima nizak redoks potencijal od 0,44 V, koji je manji od redoks potencijala teških metala (Pb, Cd, Ni, Cr) i organskih polutanata (hlorovanih ugljovodonika), te se stoga koristi kao donor elektrona tokom remedijacionog procesa (Zhu i sar., 2019). Na ovaj način su definisana ključna pozitivna svojstva koja nanočestice gvožđa ispoljavaju tokom odigravanja određenog tretmana (Tomašević, 2014; Poguberović, 2016):

- visoka reaktivnost za uklanjanje polutanata koja doprinosi smanjenju doze primenjenog redukcionog sredstva,

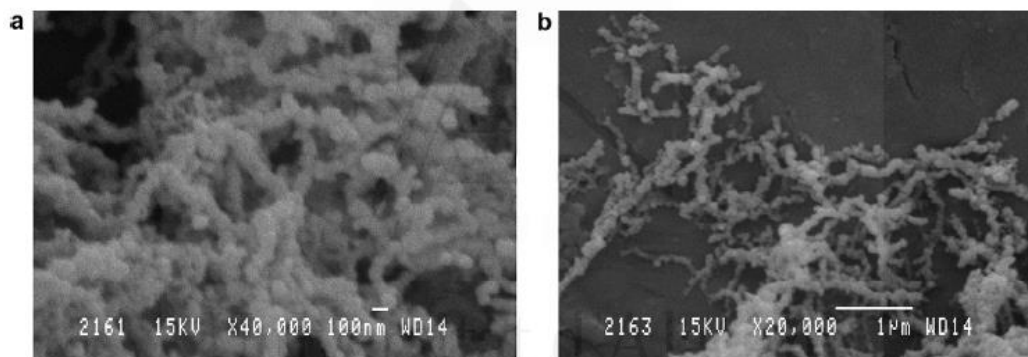
- zadovoljavajuća pokretljivost unutar poroznih medijuma što doprinosi povećanoj brzini reakcije reduktivne degradacije,
- dovoljna reaktivna dugovečnost, i
- niska toksičnost samih nanočestica, uz povećanu kontrolu toksičnosti novonastalih intermedijera ali i krajnjih proizvoda reakcije.

Brojne studije su potvrdile činjenicu da nano Fe(0) može da pruži inovativna rešenja za degradaciju širokog spektra zagađujućih supstanci, poput policikličnih aromatičnih ugljovodonika (*Chen i sar., 2015*), hlorovanih i halogenovanih alifatičnih jedinjenja (*Zhang i sar., 2018*), teških metala (*Li i sar., 2017*), fenola (*Hasti i sar., 2017*), nitrata (*Ratnayake i sar., 2017*), nitroaromatičnih ugljovodonika (*Bose i sar., 2016*), antibiotika (*Demirezen i sar., 2019*), boja i pesticida (*Šimkovič i sar., 2015; Sohrabi i sar., 2016*). Uvid u različite metode sinteze nanočestica gvožđa, njihovu strukturu, karakterizaciju i transportni fenomen utvrđuje ključnu ulogu u remedijaciji životne sredine.

Uprkos utvrđenoj efikasnosti primene u pogledu brojnih polutanata životne sredine, nanočestice gvožđa imaju i određene nedostatke koji ograničavaju njihovu primenu: smanjenje stabilnosti, teško odvajanje od tretiranog matriksa, brza pasivizacija materijala i ograničena pokretljivosti usled formiranja aglomerata (*Yirsav i sar., 2016; Balachandramohan i Sivasankar, 2018; Wang i sar., 2019*). U slučaju privlačenja i aglomeracije smanjuje se reaktivnost nanočestica, katalitičke performanse, pokretljivost, kao i slobodna energija na površini. Aglomeracija se javlja najčešće kao posledica fizičke prirode čestica kao što su veličina i zeta potencijal, koncentracija i Braunovo kretanje. Naime, nanočestice će ispoljiti izraženu nestabilnost pri zeta potencijalu nula, gde teže agregaciji usled Van der Waals-ovih sila koje nadmašuju elektrostatičke repulzije (*Yirsav i sar., 2016*). Karakterizacija nanočestica primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (eng. scanning electron microscopy - SEM) (slika 5) i transmisione elektronske mikroskopije (eng. transmission electron microscopy - TEM) (slika 4) potvrdila je sferni oblik nanočestica uz vidljivu strukturu jezgro-ljuska, pri čemu se nanočestice javljaju u vidu lančane strukture i teže da formiraju agregate (*Calderón Roca, 2017*).



Slika 4. TEM mikrografije: a) nZVI čestica u lančanoj strukturi; b) struktura jezgro-ljuska nZVI čestice (*Calderón Roca, 2017*)

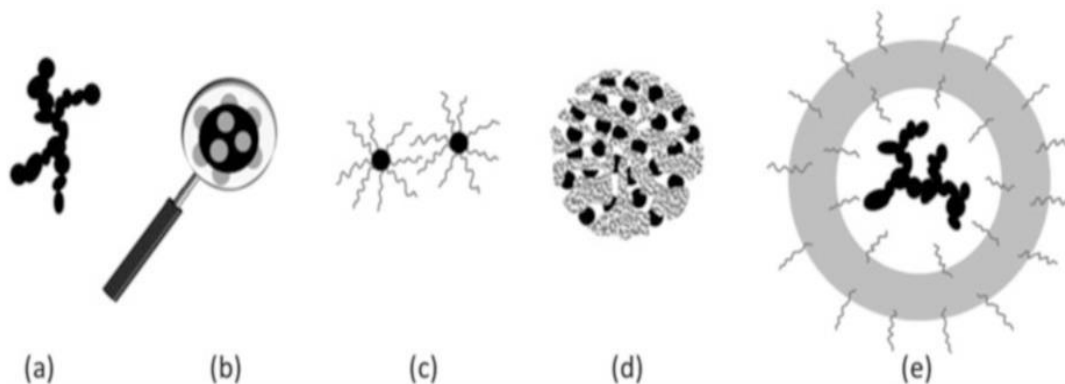


Slika 5. SEM mikrografije: a) agregacija nZVI čestica; b) lančana struktura nZVI (Calderón Roca, 2017)

U cilju povećanja njihove reaktivnosti i mobilnosti, primenjuju se određene metode modifikacije koje najčešće obuhvataju (Mukherjee i sar., 2016; Stefaniuk i sar., 2016; Chen i sar., 2017) (slika 6):

- Primenu bimetalnih čestica nastalih oblaganjem nanočestica gvožđa drugim metalima, poput zlata, nikla ili paladijuma;
- Emulgovanje nanočestica gvožđa - oblaganje nanočestica membranom napravljenom od biorazgradivog ulja i vode u obliku nejonskog surfaktanta, kako bi se olakšalo tretiranje hlorovanih ugljovodonika povećanjem njihove hidrofobnosti. Ujedno se mogu premazati skrobom, guar gumom koji obuhvataju različite anjonske, katjonske i nejonske surfaktante;
- Sintezu površinski modifikovanih nanočestica gvožđa koje su obložene određenim stabilizatorima (polielektrolitima, biopolimerima ili površinski aktivnim materijama) kako bi se povećala stabilnost suspenzije, a samim tim i pokretljivost čestica. Ovi premazi se oslanjaju na elektrostatičko odbijanje pri čemu adsorpcija naelektrisanog stabilizatora povećava odbojne sile između čestica ili na steričke prepreke gde stabilizator ometa privlačenje čestica (He i sar., 2007; Saleh i sar., 2008). Minerali gline se takođe mogu koristiti kao porozni materijali za oblaganje i stabilizaciju nano Fe(0) (Ezzatahmedi i sar., 2017). Nativna glina ima veliku mogućnost primene kod uklanjanja teških metala zbog obilja karakteristika, hemijske i mehaničke stabilnosti, visoke sposobnosti adsorpcije i jedinstvenih strukturnih osobina (Ezzatahmedi i sar., 2017). Uklanjanje teških metala pomoću native gline bazira se na jonskoj izmeni i mehanizmu adsorpcije usled velikog katjenskog izmenjivačkog kapaciteta (CEC) i specifične reaktivne površine (Ezzatahmedi i sar., 2017). Ovim se može dokazati i postići to da se čestice efikasno mogu distribuirati preko porozne native gline, rezultirajući značajno povišenom reaktivnošću, postojanošću i mehaničkom snagom do smanjenja aglomeracije. Na osnovu ovih karakteristika je nativna glina odabrana za stabilizaciju nanočestica Fe(0) u ovoj doktorskoj disertaciji.

- Konjugacija nZVI čestica sa čvrstim nosačem poput aktivnog uglja, glinenih materijala, zeolita, smola, skroba ili karboksimetil celuloze. Pri tome se imobilizacija nanočestica može postići fiksiranjem na površini nosača ili impregnacijom unutar njihovih pora.

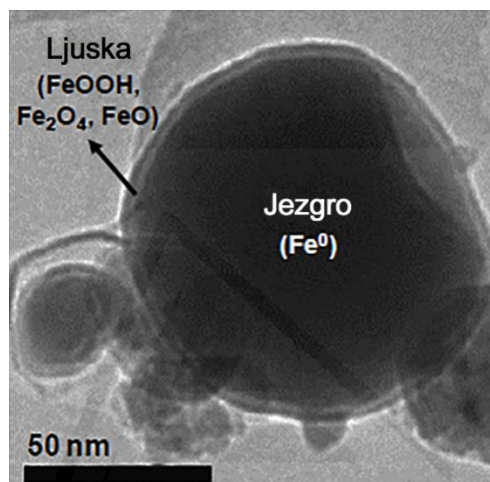


Slika 6. Prikaz različitih tipova nano Fe(0) čestica: a) ogoljene nZVI čestice b) bimetalne nZVI, c) polimer-modifikovane nZVI, d) obložene/stabilisane nZVI (supported), e) emulgovane nZVI (Phenrat i Lowry, 2019)

Morfologija i reaktivnost nanočestica gvožđa se menjaju u skladu sa starenjem nanomaterijala. Starenje je dinamičan i složen proces koji započinje raspadom postojeće oksidne ljuske, praćen je oksidacijom sveže izloženog Fe⁰ iz jezgra usled kontakta sa kiseonikom i drugim polutantima, a završava se naknadnim oblaganjem novoformiranim Fe²⁺/Fe³⁺ slojem. Posledica starenja nanomaterijala je brz gubitak redukcionog kapaciteta (Hua i sar., 2018; Phenrat i sar., 2019).

Struktura nano Fe(0)

Zahvaljujući TEM analizi izvršenoj na nekoliko sintetisanih nZVI uzoraka i na osnovu TEM mikrografija ukazano je na činjenicu da su nanočestice sastavljene od jezgra koje čini nula valentno gvožđe i ljuske (spoljašnjeg sloja) izgrađene iz oksida i hidroksida gvožđa, uključujući magnetit (FeOxFe₂O₃), goetit (α-FeO(OH)) i vustit (FeO) (Calderón Roca, 2017). Ovako utvrđena struktura nanočestica ima važne implikacije na njena hemijska svojstva: jezgro predstavlja izvor (donor) elektrona i obezbeđuje reakcije redukcije polutanata, dok ljuska predstavlja spoljašnji (sorpcioni) sloj čestice za odigravanje kompleksnih i elektrostatičkih interakcija. Upravo oksidni sloj omogućava transfer elektrona iz Fe⁰ jezgra na površinu čestice, gde se odvijaju reakcije sa zagađujućim adsorbovanim supstancama na oksidnoj ljusci ili u neposrednoj blizini čestice. Pored toga, ljuska ostvaruje zaštitnu funkciju u pogledu brze oksidacije jezgra, budući da je u velikoj meri nerastvorna u vodi pri neutralnoj pH vrednosti (Mukherjee i sar., 2016; Poguberović, 2016; Wang i sar., 2019) (Slika 7).



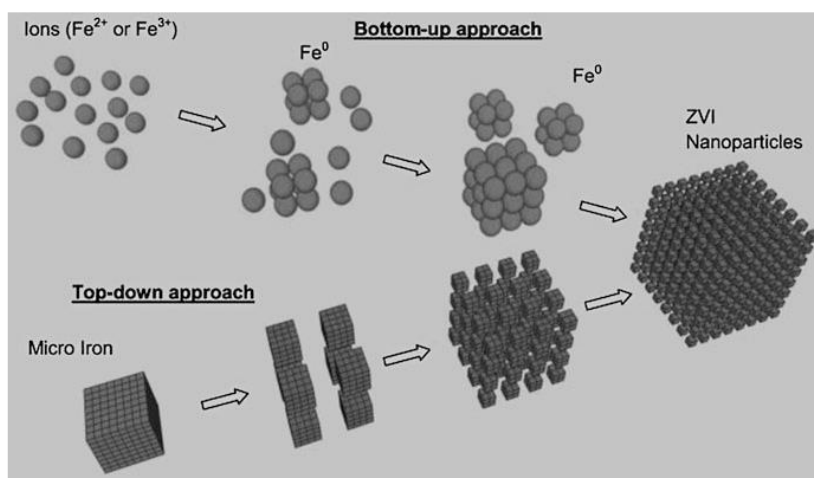
Slika 7. Struktura “jezgro- ljuska” nZVI čestice (Calderón Roca, 2017)

Zahvaljujući ovako utvrđenoj strukturi jezgro-ljuska, nZVI pokazuje izražen površinski i redoks potencijal i odlična svojstva za uklanjanje velikog spektra zagađujućih supstanci iz vodenih rastvora. Na slici 7 su prikazani karakteristični reakcionni mehanizmi uklanjanja metala primenom nanočestica gvožđa. Distribucija veličine nZVI primarnih čestica dobijenih različitim sintetičkim metodama je najčešće u opsegu 10-100 nm, sa odgovarajućom specifičnom površinom od 10 - 50 m²g⁻¹, znatno većom od površine mZVI (0,2 m²g⁻¹) (Raman i Kanmani, 2016). Zahvaljujući karakterizaciji nanočestica gvožđa pomoću SEM analiza, pokazana je površina, distribucija čestica, kao i aglomeracija čestica u vidu lančane strukture (Calderón Roca, 2017). Ipak, na oblik i veličinu nanočestica značajno utiče proces sinteze. Amorfna struktura jezgra i pravilan sferičan oblik su karakteristični za čestice malih dimenzija, prečnika nekoliko desetina nanometara, koje su sintetisane redukcijom uz primenu borhidrida. Nasuprot tome, čestice dobijene redukcijom goetita i hematita imaju dimenzije do 100 nm, nepravilnog su oblika, a jezgro poseduje kristalnu strukturu (Wang i sar., 2019).

Sinteza nano Fe(0)

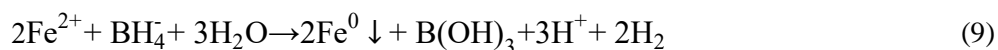
Wang i Zhang (1997) su napravili proboj izveštavajući o metodi sinteze nano nula valentnog gvožđa, (eng. nZVI) kao i o njegovoj potencijalnoj upotrebi u remedijaciji životne sredine. Konvencionalne metode sinteze nanočestica Fe(0) podrazumevaju tzv. *top-down* i *bottom-up* metode, (slika 8), pri čemu je klasifikacija izvršena na osnovu različitog pristupa, fizičko-hemijskih reakcija, kao i same obrade i primene polaznih materijala. *Top-down* metoda podrazumeva mehaničku obradu veličine čestica gvožđa mehaničkim i/ili hemijskim procesima, i uključuje mlevenje, ablaciju kao i kondenzaciju u atmosferi inertnog gasa koji se hladi tečnim azotom (Li i sar., 2006). Prednost ovih metoda se ogleda u vidu lake manipulacije i jednostavnog odvajanja sintetisanog proizvoda, dok se ograničenja javljaju prilikom upotrebe specifične opreme, velike potrošnje energije, kao i nemogućnosti smanjenja veličine čestica do nanometarskih dimenzija. Sa druge strane, kondenzacija gasa omogućava dobru kontrolu veličine

čestica, ali je praćena veoma ogranićenim procesnim uslovima: visoka temperatura, visok pritisak i izraženo hlađenje, što neretko rezultuje niskim prinosom. Stoga su se u fokusu istraživanja našle hemijske metode, koje su se dalje uspešno razvijale i nadograđivale (Habish, 2017).



Slika 8. Prikaz top-down i bottom-up metoda sinteze nano $\text{Fe}(0)$ (Adaptirano od Li i sar. (2009). Reprinted with permission from Li i sar. (2009). Copyright (2009) Royal Society of Chemistry)

Bottom-up metode se zasnivaju na reakcijama precipitacije, nukleacije, aglomeracije i taloženja, uključujući razgradnju gvožđe-pentakarbonila kroz standardni proces kondenzacije hemijskih para u organskim rastvaračima, argonu ili amonijaku, taloženje Fe^{3+} jona redukcionim putem u prisustvu natrijum-borhidrida (NaBH_4), kao i redukciju vodonika na goetit i hematit (Fe_2O_3) (Poguberović, 2016; Ribas i sar., 2019). Najzastupljenija metoda koja ujedano daje i velike prinose nanočestica gvožđa jeste hemijska redukcija jona gvožđa (Fe^{3+} i Fe^{2+}) u vodenom rastvoru korišćenjem natrijum-borhidrida (reakcije 15 i 16) (Stefaniuk i sar., 2016).



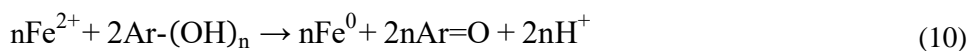
Sintetički put se odvija kroz pripremu prezasićenog rastvora odabrane soli gvožđa, nukleaciju nZVI klastera putem redukcije Fe^{2+} i Fe^{3+} , što je dalje praćeno rastom jezgra, a potom i aglomeracijom nZVI čestica. Faktori poput koncentracije redukcionog agensa i brzina odigravanja hemijske reakcije u značajnoj meri mogu da utiču na ravnomeran rast nZVI čestica i na postizanje zadovoljavajućeg oblika i svojstava nanočestica (Habish, 2017). Iako se u početku ova metoda činila kao vrlo jednostavan i brz postupak bez posebnih zahteva za određenu opremu, ipak su se nametnula pitanja vezana za samu sigurnost i zdravlje ljudi prilikom reakcije sinteze (Li i sar., 2006). Upotreba toksičnog jedinjenja kao što je natrijum-borhidrid zahteva specifične mere zaštite, zatim postoji potencijalna opasnost od eksplozije usled nastalog gasa vodonika, dok nastale nanočestice imaju tendenciju stvaranja velikih aglomerata, utičući na smanjenje

reaktivnosti čestica i efikasnosti razgradnje polutanata. Pored navedene metode, veliku primenu na tržištu su stekle i metoda korišćenja ultrazvuka, karbotermalna redukcija, metoda termičke dekompozicije i elektrohemijaska metoda (*Pirsaheb i sar., 2019*).

Zahvaljujući pomenutim ograničenjima hemijske metode sa natrijum-borhidridom, stvorena je prilika za razvoj nove metode produkcije (sinteze) nanočestica gvožđa. Stoga se fokus istraživanja usmerio ka formulisanju metode koja će biti isplativa, ekološki prihvatljiva, bezbedna za ljude, a gde se kao krajnji proizvod generiše stabilan i efikasan nZVI sa visokim prinosom i širokom komercijalnom primenom (upotrebom) (*Fazlzadeh i sar., 2016; Wang i sar., 2017*). U tu svrhu je razvijena zelena sinteza nZVI, kao podsticaj za uključivanje principa zelene hemije, kao što je izbor „zelenijih” rastvarača i redukcionih sredstava ili upotreba odgovarajućih sredstava za stabilizaciju/prekrivanje/zahvatanje Fe(0) (*Hoag i sar., 2009*).

„Zelena” sinteza nano Fe(0)

Zelena sinteza se bazira na pripremi biljnih ekstrakata bogatih polifenolima, proteinima, ugljenim hidratima i drugim metabolitima sa visokim antioksidativnim kapacitetom koji imaju sposobnost da redukuju dvovalentne i trovalentne jone gvožđa do nZVI čestica (sa nultim nabojem i nano dimenzijama) pri sobnoj temperaturi i pritiscima. Jedinjenja poput terpenoida, flavonoida, raznih heterocikličnih polifenola, redukujućih šećera i askorbata su direktno uključeni u sintezu, dok druga, poput proteina, deluju kao stabilizatori, formirajući organski premaz (sloj) koji sprečava aglomeraciju nZVI (*Vitta i sar., 2020*). Pored toga, prisustvo hidroksilnih i fenolnih grupa u ovim polifenolnim komponentama dodatno stabilizuje reaktivne površine nanočestica i smanjuje njihovu biotoksičnost (*Stefaniuk i sar., 2016; Habish, 2017*). Polifenoli iz ekstrakta reaguju sa rastvorom gvožđa i stvaraju nano Fe(0) prema predloženom mehanizmu koji se može primeniti i na sintezu Fe³⁺ polifenolima (*Smuleac i sar., 2011*):



gde je Ar polifenolna grupa, a n broj hidroksilnih grupa oksidovanih gvožđem(II).

Prednosti ovakvog načina produkcije nanočestica su brojne: iskorišćenje prirodnih proizvoda koji nemaju dodatnu vrednost ili se smatraju otpadom, korišćenje netoksičnih ekstrakta koji su ujedno i izvor nutrijenata pa samim tim utiču na povećanje biodegradabilnosti tretiranih zagađujućih supstanci, čije iskorišćenje daje niskotoksične redukcijske agenase. Pored toga, celokupan proces je isplativ jer ne zahteva upotrebu visokih temperatura, pritiska ili dodatnih energetske ulaganja, a ujedno se i lako implementira.

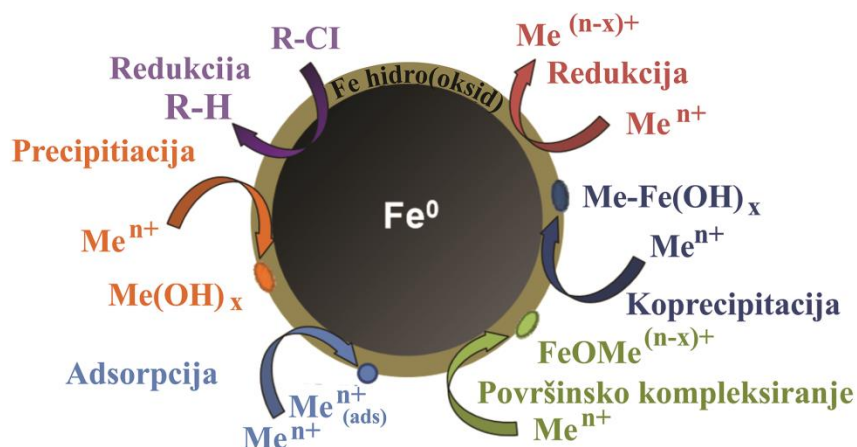
Strukturna karakterizacija nanočestica redukovanih polifenolima pokazala je da su one bogate α -Fe₂O₃ ili oksihidroksidima gvožđa, uz prisustvo manje količine amorfne Fe⁰. Uzimajući u obzir očuvanje životne sredine, istraživači nalažu da se za pripremu biljnih ekstrakta koristi opalo lišće različitih biljaka, poput hrasta, nara, aloe vere, eukaliptusa, nane, korijandera, zelenog čaja, cimeta, ali i kora citrusnih biljaka poput limuna, limete, narandže i pomela. Grupa autora *Machado i sar. (2013)* je prikupila lišće 26 različitih biljaka, sprovela sintezu nZVI čestica, a

potom izvršila njihovu karakterizaciju kako bi ustanovila povezanost strukture i osobina nanomaterijala sa izvorom polifenolnih komponenti poreklom iz različitih biljnih ekstrakata. Najmanje čestice (5-10 nm) su sintetisane primenom ekstrakta lišća duda i nara, dok su ekstrakti lišća jabuke, bora i šljive dali najveće čestice (oko 100 nm). Najviši stepen aglomeracije je uočen kod nZVI čestica sintetisanih iz lišća eukaliptusa, a najveći antioksidativni kapacitet kod lišća hrasta. Rezultati dobijeni u ovom radu su bili polazna tačka za odabir biljnog materijala za sintezu nZVI čestica u ovoj doktorskoj disertaciji.

Reakcije nano Fe(0) sa neorganskim kontaminantima

Redoks potencijal, reakcije rastvaranja i precipitacije, proces adsorpcije i desorpcije kontrolišu transformaciju, mobilnost, rastvorljivost, a time i toksičnost metala. Strategije koje se primenjuju za uklanjanje metala obično podrazumevaju kontrolisanje gore navedenih procesa kako bi se smanjila njihova biodostupnost, a time i toksičnost. Ono što čini nZVI tako efikasnim u uklanjanju metalnih jona jeste jedinstvena kombinacija sorpcije i redukcije jer (hidr)oksidni sloj gvožđa omogućava brzu adsorpciju metalnih jona dok ZVI s druge strane predstavlja snažno redukciono sredstvo (Li i Zhang, 2006; Üzüüm i sar., 2009). Reakcija nZVI sa neorganskim kontaminantima kontrolisana je redoks potencijalom neorganskog kontaminanta (O'Carroll i sar., 2013): metali čiji je redoks potencijal negativniji od redoks potencijala Fe(0) uklanjaju se isključivo adsorpcijom/površinskim kompleksiranjem na površini ljuske, dok se metali sa znatno pozitivnijim redoks potencijalom (kao što su Cr, As, Cu) dominantno uklanjaju redukcijom i precipitacijom (Li i Zhang, 2007). Metali čiji je redoks potencijal nešto pozitivniji od redoks potencijala Fe(0) (kao što su Pb i Ni) uklanjaju se putem oba mehanizma i redukcijom i adsorpcijom (O'Carroll i sar., 2013).

Drugi mogući reakcioni mehanizmi uklanjanja metala su oksidacija i koprecipitacija sa oksidima gvožđa čije odvijanje zavisi od geohemijskih uslova (pH, matriksa, inicijalne koncentracije i vrste polutanata).

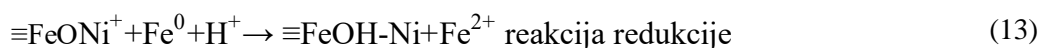
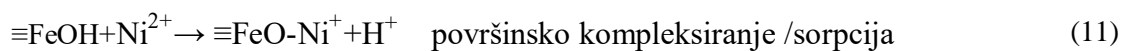


Slika 9. Konceptualni model uklanjanja metala pomoću nano Fe(0) (Calderón Roca, 2017)

O'Carroll i sar. (2013) klasifikuju dominantne mehanizme uklanjanja neorganskih kontaminanata u pet kategorija (slika 9):

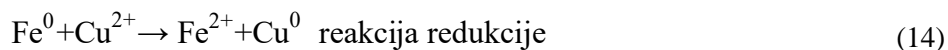
- Redukcija: Cr, As, Cu, U, Pb, Ni, Se, Co, Pd, Pt, Hg, Ag
- Adsorpcija: Cr, As, U, Pb, Ni, Se, Co, Cd, Zn, Ba
- Oksidacija/reoksidacija: As, U, Se, Pb
- Ko-precipitacija: Cr, As, Ni, Se
- Precipitacija: Cu, Pb, Cd, Co, Zn

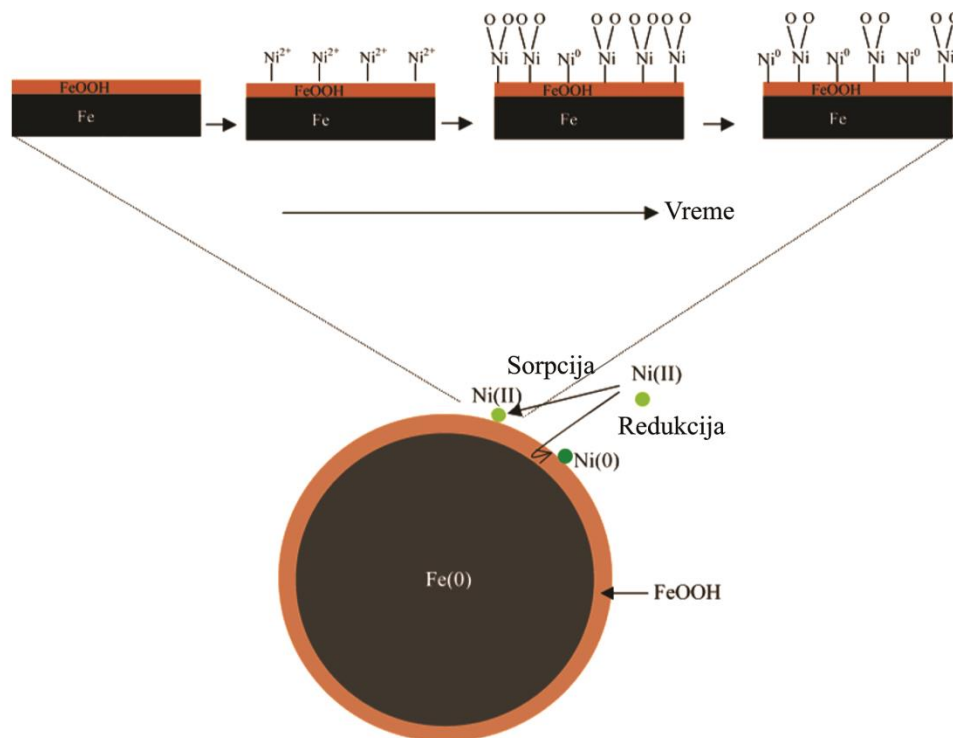
Česti polutanti industrije površinske obrade metala, Ni^{2+} i Pb^{2+} , uklanjaju se adsorpcijom jona na površinu nanočestica ili redukcijom do elementarnog oblika (*Li i Zhang, 2006; Li i Zhang, 2007; O'Carroll i sar., 2013*). Rezultati (*Li i Zhang, 2006; O'Carroll i sar., 2013*) sugerišu da nano čestice gvožđa uklanjaju nikl sorpcijom pa zatim redukcijom. Nikl prvo biva privučen fizičkom sorpcijom, zatim se snažno vezuje hemisorpcijom pa se postepeno redukuje do elementarnog nikla (slika 10). Reakcije uklanjanja nikla nano česticama gvožđa mogu se opisati sledećim jednačinama:



Jednačine reakcije (11) i (12) ilustruju formiranje kompleksa na površini nano čestice dok (13) opisuje površinsku redukciju nikla (*Li i Zhang, 2006*). Cu^{2+} se hemijski redukuje do elementarnog oblika - Cu^0 (*Li i Zhang, 2007; Liu i sar., 2007; O'Carroll i sar., 2013*) ili do Cu^{+} koji gradi Cu_2O (*Liu i sar., 2007; Üzüüm i sar., 2009*) pri čemu se formira sloj legure na površini nanomaterijala prilikom depozicije redukovanih oblika bakra. Ovaj proces nije pH zavisna. Hemisorpcija (*Karabelli i sar., 2008*) hemijskom redukcijom je gotovo ireverzibilna što onemogućava povratak jona bakra u rastvor (*Xiao i sar., 2011*). Redukcija se vrši dominantno do Cu^{+} . Ipak ne treba zanemariti ni sorpciju na oksidovanoj površini nanočestica gvožđa kao mehanizam uklanjanja bakra, zbog velikog afiniteta iste za sorpciju metalnih jona (*O'Carroll i sar., 2013*), pa mala frakcija bakra može ostati u obliku Cu^{2+} (*Karabelli i sar., 2008; Üzüüm i sar., 2009*).

Dakle, primarni mehanizam uklanjanja jona bakra je redukcionog tipa i u kiselom medijumu može se predstaviti sledećim hemijskim jednačinama:





Slika 10. Konceptualni model depozicije nikla na česticama gvožđa (Li i Zhang, 2006)

Treba imati u vidu da dodatak nZVI dovodi do povećanja pH sistema (i do pH=8,2) usled generisanja hidroksidnih jona u redoks reakciji vode i Fe^0 što za posledicu ima precipitiranje velikog broja metala u obliku hidroksida i time njihovu imobilizaciju, kao što je slučaj sa Cd i Zn (Mu i sar., 2017) što se može predstaviti kroz jednačinu:



Potencijalni rizici nanočestica $\text{Fe}(0)$ na životnu sredinu

Uopšteno govoreći veći deo istraživanja o potencijalnim rizicima nano $\text{Fe}(0)$ se fokusirao na izvođenje (eko)toksikoloških studija. Uvidom u ove studije koje su objavljene u toku poslednjih deset godina a posebno one koje su objavljene poslednjih pet godina, jasno je da postoje dokumentovani uticaji nano $\text{Fe}(0)$ na različite mikroorganizme (mikrobi i gljivice), makroorganizme (biljke, ribe, vodene i kopnene vrste) kao i uticaji na mikrobiomske zajednice i ekološke sisteme (Phenrat i Lowry, 2019). Poznato je da usled prisustva nanočestica gvožđa dolazi do promene ekoloških uslova (redoks potencijal, pH vrednost itd.) što direktno dovodi do uticaja na sastav mikrobiomske zajednice u okruženju, od kojih su neke od presudnog značaja za pomoć u degradaciji zagađujućih materija. Određeni podzemni mikroorganizmi kao što su bakterije, protozoe, gljive itd. mogu da budu izloženi dejstvu nanočestica na mestu gde se one primenjuju. Ostali organizmi, stanovnici zemljišta, uključujući beskičmenjake, takođe mogu biti

izloženi uticaju nanočestica, oko mesta gde su čestice injektovane, dok vaskularne biljke imaju potencijal da budu izložene kroz korenski sistem koji se dobro širi ispod površine, dostižući delove podzemnih voda u nekim slučajevima (*Imada i sar., 2008*). Navedeni organizmi mogu biti uvedeni u lanac ishrane i time izložiti i druge organizme dejstvu nanočestica gvožđa. Što se tiče bioakumulacije ne postoje relevantni podaci. Iako se gvožđe nalazi u životnoj sredini, njegova nastala nano Fe⁰ čestica ili stabilisana čestica može imati neočekivanu sudbinu ili ponašanje u životnoj sredini, koje se razlikuje od normalno očekivanih konvencionalnih oblika gvožđa (*Phenrat i Lowry, 2019*). Postaje sve jasnije da su ove ekološke interakcije vrlo složene i da je većina tih procesa nepoznata.

U cilju promovisanja održivog razvoja nano Fe(0), nekoliko studija je došlo do toga da stabilisane nanočestice gvožđa dovode do smanjene potencijalne toksičnosti i izloženosti različitih organizama, zahvaljujući smanjenoj mobilnosti ovako stabilizovanih nano Fe(0). Pa ipak, drugo istraživanje ukazuje da aplikacija određenih stabilizatora pod određenim hidrogeološkim uslovima mogu povećati migraciju nZVI i do desetine ili stotine metara. Nekontrolisana mobilnost nanočestica bi na ovaj način povećala potencijal za indirektnu izloženost na ljude. Većina izloženosti na ljude se očekuje tokom proizvodnje, rukovanja kao i u slučajevima nenamernih postupaka (npr. slučajnog prosipanja). Prilikom razvoja i upotrebe nZVI mora se uzeti u obzir potencijalni rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu, ali i društveni, zakonski i etički interes, u cilju primene nZVI kao održive tehnologije remedijacije (*Technology and Council, 2011*).

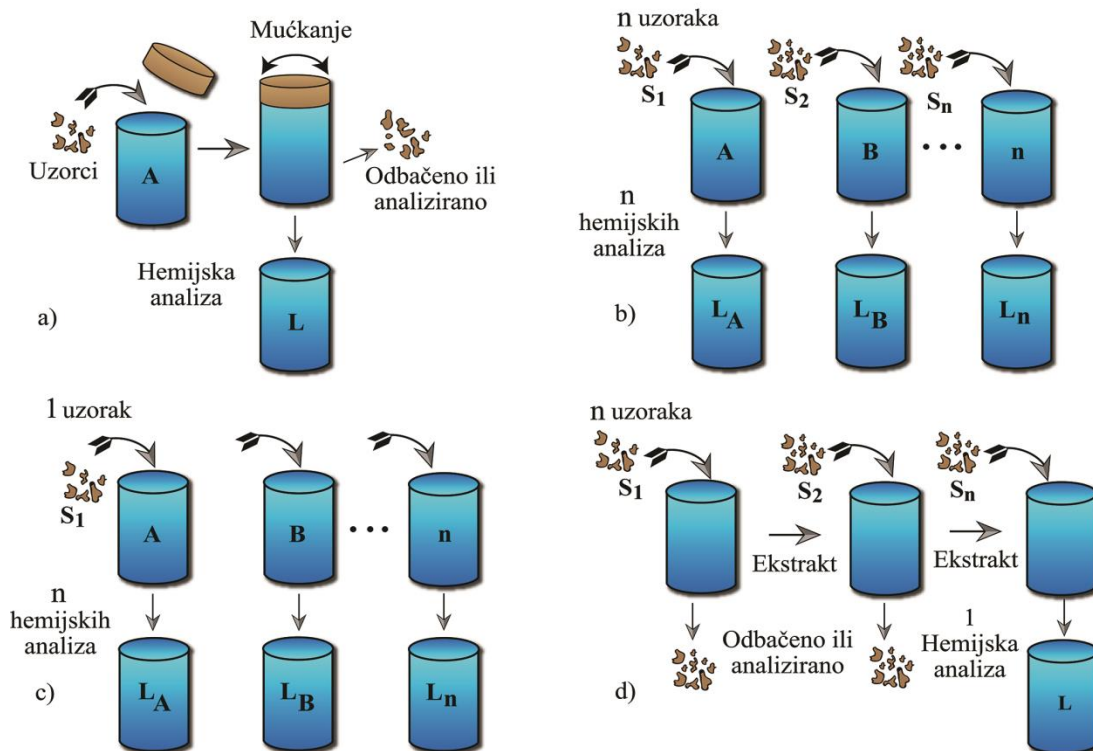
2.6. Laboratorijski testovi izluživanja

Potreba za pouzdanom procenom i predviđanjem ponašanja otpadnog materijala pod specifičnim uslovima ekspozicije rezultirala je razvojem velikog broja testova i test procedura za izluživanje i/ili ekstrakciju od strane nacionalnih regulatornih tela. Izluživanje je definisano kao oslobađanje zagađujućih materija iz čvrstog materijala u vodenu fazu usled kontakta sa vodom. Podaci prikupljeni testovima izluživanja nisu direktno reprezentativni za izluživanje na terenu, ali pružaju korisne informacije usled predviđanja/ oponašanja mogućih uslova na terenu. Dva procesa koja uzrokuju oslobađanje zagađujućih materija iz monolitnih smeša u tečnu fazu su: hemijski procesi (rastvaranje minerala, adsorpcija, biodostupnost) i procesi fizičkog transporta (advekcija, površinsko spiranje i difuzija). U praksi, obično kombinacija hemijskih i fizičkih procesa dovodi do oslobađanja zagađujućih materija u vodenu fazu. Brzina i stepen oslobađanja neorganskih konstituenata iz čvrstih materijala kontrolišu se kombinacijom fizičkih i hemijskih procesa koji zavise od svojstava čvrstog materijala, uslova izloženosti životne sredine ili scenarija i specifičnih konstituenata sadržanih u materijalu. Testovi izluživanja moguće je podeliti na ekstrakcione i dinamičke testove.

2.6.1. Ekstrakcioni testovi

Ekstrakcioni testovi (slika 11) obično podrazumevaju oponašanje stacionarnih uslova, kako bi se uspostavila ravnoteža između tečne i čvrste faze. Ovi testovi zahtevaju smanjenje veličine čestica materijala koji se proučava, da bi se smanjilo vreme potrebno za postizanje stacionarnog stanja i minimizirao kinetički transport (*Spense i Shi, 2005*). U ekstrakciji potpomognutoj mućkanjem još više se ubrzava vreme i brzina reakcije i osigurava se bolji kontakt čvrste i tečne faze. Kao što se može videti sa slike, testovi ekstrakcije imaju četiri podgrupe:

1. single – ekstrakcije (jedan uzorak, jedno sredstvo za izluživanje),
2. paralelne ekstrakcije (n uzoraka, n rastvora za izluživanje),
3. sekvencijalne ekstrakcije (jedan uzorak, n rastvora za izluživanje), i
4. „Build – up“ ekstrakcije (n uzoraka, jedan rastvor za izluživanje).



Slika 11. Šematski prikaz laboratorijskih ekstrakcionih testova izluživanja

Testovi sa jednom ekstrakcijom

Karakterizacija rastvorljivosti ili otpuštanja zagađujućih materija pri jednoj vrsti uslova sredine predstavlja cilj single-ekstrakcije. Opšta procedura je da se unapred definisana masa uzorka usitnjena do određene veličine čestica pomeša sa određenom zapreminom rastvora za izluživanje u određenom vremenskom periodu. Na kraju ovog vremenskog intervala, odvajaju se tečna i čvrsta faza i eluat se analizira na sastav polutanata koji imaju potencijalne negativne uticaje po

životnu sredinu. Vreme mućkanja/mešanja tokom izvođenja testova podrazumeva kraći vremenski period, obično nekoliko sati ili dana, pa se često nazivaju i kratkoročni testovi (Tomašević, 2013). Glavne razlike među ovim testovima su u primenjenom ekstrakcionom rastvoru, odnosu tečne i čvrste faze (L/S) kao i u vremenskom trajanju ekstrakcije (Tabela 7).

Tabela 7. Karakteristike primenjenih testova izluživanja

<i>Test sa jednom ekstrakcijom</i>	<i>Ekstrakciono sredstvo</i>	<i>L/S odnos (l/kg)</i>	<i>Mešanje</i>	<i>Cilj</i>
<i>DIN</i>	Dejonizovana voda	10:1	24h	Utvrđivanje opasnih karakteristika otpada, kao i klasifikacija otpada namenjenog odlaganju.
<i>TCLP</i>	Zavisi od alkaliteta otpadnog materijala. (alkalni materijali se izlužuju sa određenom zapreminom rastvora glacijalne sirćetne kiseline čiji je pH $2,88 \pm 0,05$. Ostali materijali se izlužuju sa rastvorom glacijalne sirćetne kiseline čiji je pH podešen na $4,93 \pm 0,05$)	20:1	18±2h	Simulacija uslova koji se javljaju na deponiji na kojoj je prisutan otpad u fazi raspadanja.
<i>WET</i>	0,2 M rastvor limunske kiseline i 4,0 N NaOH do pH vrednosti $5,0 \pm 0,1$.	10:1	48±2h	
<i>Biodostupnost sa HCl</i>	0,5 M HCl	0,5g sedimenta i 10ml HCl	1h	Biodostupnost metala

Najčešće primenjivani testovi sa jednom ekstrakcijom u cilju evaluacije efikasnosti laboratorijskog tretmana solidifikacije/stabilizacije su: TCLP test (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure, USEPA Metod 1311, 2003*), WET test (*California Waste Extraction Test, Townsend i sar., 2003*) Standardni nemački test (*DIN 38414-4*) i biodostupnost sa 0,5M HCl (*Sutherland, 2002*).

Prednosti:

- testovi su jednostavni, imaju široku primenu, laki za izvođenje i tumačenje rezultata
- mogu kratko trajati (nekoliko sati) u kontrolisanim uslovima i u različitim vremenskim intervalima što može dovesti do pojašnjenja mehanizama retencije polutanata
- uzorci se kasnije mogu lako analizirati
- sušenje materijala olakšava kasnije mrvljenje i mlevenje i lakše se postiže adekvatan L/S odnos
- dejonizovana voda se lako kontroliše i ne utiče na s/s procese kontaminanta kao pojedine kiseline
- kada se jednom uspostavi ravnoteža rastvor za izluživanje se može ukloniti i zameniti svežim

Nedostaci:

- ne pružaju informacije o potencijalnom dominantnom mehanizmu izluživanja zagađujućih materija
- sušenje može da utiče na neke kontaminante i da dodje do gubitka volatilnih jedinjenja
- ni sušenje ni mlevenje ne predstavljaju prirodne procese
- neki minerali se ne odvajaju lako od tečne frakcije što znatno može da utiče na rezultat
- filtriranje medijuma može da utiče na hemijsku determinaciju
- centrifugiranje može da utiče na rezultate

Prema Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010) koji je u Srbiji stupio na snagu 2010. godine, nalaze se granične vrednosti koncentracije opasnih komponenti u otpadu na osnovu kojih se određuju karakteristike otpada, vrste parametara za određivanje fizičko-hemijskih osobina opasnog otpada namenjenog za fizičko-hemijski tretman i vrste parametara za ispitivanje otpada i ispitivanje eluata namenjenog odlaganju. U ovom radu izlužene koncentracije metala poređene su sa graničnim vrednostima datim u tabeli 8.

Tabela 8. Granične vrednosti za testove sa jednom ekstrakcijom („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010)

<i>Metal/ Test</i>	<i>DIN 38414-4 (mg/kg)</i>			<i>TCLP/WET (mg/l)</i>
	Inertan	Neopasan	Opasan	
<i>Cu</i>	2	50	100	25
<i>Ni</i>	0,4	10	40	20
<i>Zn</i>	4	50	200	250
<i>Cd</i>	0,04	1	5	1

Sekvencijalna ekstrakcija

Osnovna procedura ovakve ekstrakcije je podvrgnuti jedan uzorak smanjene veličine čestica kroz seriju n ekstrakcija u specifičnim uslovima. Na kraju svakog intervala odvajaju se tečna i čvrsta faza i čvrsta faza se vraća u proceduru. Sekvencijalne ekstrakcije se u suštini mogu podeliti na L/S testove i sekvencijalne hemijske ekstrakcije, o kojima je već bilo reči u prethodnim poglavljima.

2.6.2. Dinamički testovi

Dinamički testovi (slika 12) uključuju kontinualan protok ili povremenu zamenu rastvora za izluživanje da bi se sačuvala visoka razlika u koncentraciji između tečne i čvrste faze. Iako su ovi testovi kompleksniji, skuplji i zahtevaju više vremena od testova ekstrakcije, oni obezbeđuju podatke vezane za kinetiku mobilizacije kontaminanta i kompleksne mehanizme vezane za izluživanje. Učestalost zamene rastvora za izluživanje može biti kontinualno ili po unapred utvrđenom rasporedu. Odnos rastvora za izluživanje i čvrstog materijala je mnogo veći od onoga u testovima uspostavljanja ravnoteže i često se bazira na površini čestica materijala koja je izložena izluživanju. Fizičko stanje materijala može biti monolitno ili granularno, u zavisnosti od procedure samog testa. Često je svrha ovih metoda da se zabeleži vremenski zavisani podatak uzimajući u obzir brzinu izluživanja bez uspostavljanja ravnoteže između čvrste i tečne faze (Tomašević, 2013).

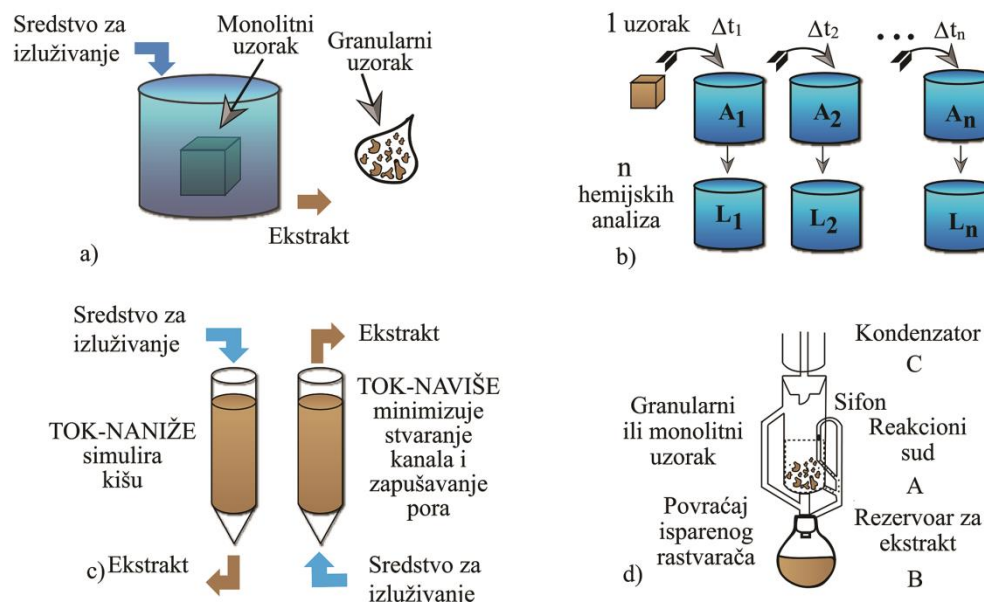
U okviru ovih testova razlikuju se četiri grupe u zavisnosti od procedura koje se koriste:

- “Flow-around” test,
- tank test (test difuzije),
- “Flow-through” test i
- Soxhlet testovi.

Tank test

Tank testovi za izluživanje uključuju potapanje monolitnog ili granulovanog uzorka u rezervoar. Za razliku od većine testova za izluživanje, tank testom se ne vrši mućkanje niti mešanje tečne i čvrste faze, već se vrši difuzija zagađujućih materija iz s/s materijala tokom vremena. Tank testovi obično procenjuju oslobađanje zagađujućih materija iz s/s materijala i kao takvi mogu pružiti važne podatke kinetici izluživanja zagađujućih materija kao funkciji vremena i pružiti pomoć u identifikaciji mehanizama reakcije (Tiwari i sar., 2015).

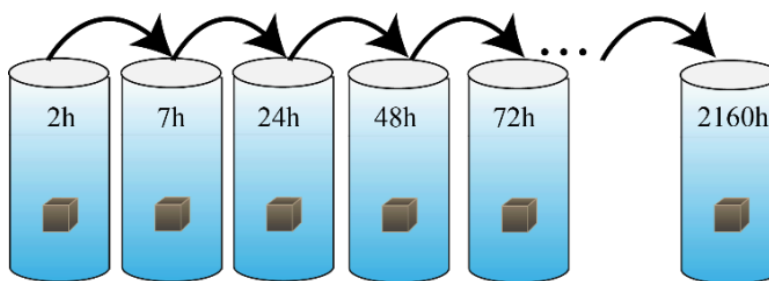
ANS 16.1 test je jedan od testova izluživanja u rezervoaru i obezbeđuje više informacija o “stvarnoj” brzini i vremenu oslobađanja metala iz stabilizovanih smeša. To je semi-dinamički test koji procenjuje izluživanje metala u difuziono kontrolisanim uslovima. Ovom metodom se može odrediti kumulativna količina metala koja se izlužuje iz stabilizovanih smeša u toku određenog vremena.



Slika 12. Šematski prikaz laboratorijskih dinamičkih testova izluživanja

Test izluživanja u rezervoaru (Tank leaching test) - ANS 16.1 Difuzioni model

Ovaj tip testova izluživanja se koristi za monolitne uzorke, sastoji se iz njihovog potpunog potapanja u rastvor za izluživanje u zatvorenoj posudi. Monoliti mogu biti različitih oblika (cilindričnog, sfernog, paralelopipednog) i različitih dimenzija. Rastvor za ekstrakciju obično je destilovana ili dejonizovana voda, a izluživanje se izvodi bez mešanja pod statičkim ili semidinamičkim uslovima. Kod statičkih testova rastvor za izluživanje se ne menja, dok se kod semidinamičkih testova periodično zamenjuje svežim rastvorom (Slika 13) (Santanu i sar., 2006).



Slika 13. Šematski prikaz semidinamičkog testa

ANS 16.1 test koristi kao rastvor za izluživanje dejonizovanu vodu koja se zamenjuje posle 2 i 7 časova, a zatim nakon 1, 2, 3, 4, 5, 19, 47, 90 dana.

Procena dugoročnog modela izluživanja metala iz stabilizovanih smeša često koristi ANS 16.1 model izluživanja (ANS, 1986). Ovaj model koristi Fikovu difuzionu teoriju i obezbeđuje brzinu difuzije metala koja može da omogući procenu efikasnosti s/s tretmana (Kundu i Gupta, 2008). Korišćenjem ovog modela možemo izračunati stvarne difuzione koeficijente metala u stabilizovanim smešama na sledeći način:

$$De = \pi \left[\frac{a_n}{A_0} \right]^2 \left[\frac{V}{S} \right]^2 T_n \quad (17)$$

gde je a_n gubitak kontaminanta (mg) tokom određenog perioda izluživanja sa indeksom n , A_0 je početna koncentracija kontaminanta u uzorku (mg), $(\Delta t) = t_n - t_{n-}$, V je zapremina uzorka (cm^3), S je geometrijska površina uzorka izračunata iz dimenzija (cm^2), T_n je vreme (s) u sredini perioda izluživanja a De je stvaran difuzioni koeficijent ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Zbog toga što difuzija zauzima mesto u intersticijalnoj tečnosti poroznog tela, De vrednosti iz prethodne jednačine se smatraju “stvarnima”.

Kada odredimo De vrednosti korišćenjem prethodne jednačine možemo odrediti i indeks izluživanja (LX) koji je negativan logaritam stvarnog koeficijenta difuzije. Vrednost LX data je sledećom jednačinom (Kundu i Gupta, 2008):

$$LX = \frac{1}{m} \sum_{n=1}^m [-\log(D_e)] \quad (18)$$

gde je n broj određenih perioda izluživanja, m je ukupan broj pojedinačnih perioda izluživanja. LX vrednosti se mogu uzeti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje stabilizovano tretiranog otpada (Environment Canada, 1991). Za LX vrednosti iznad 9, tretman se smatra efikasnim i s/s tretiran otpad adekvatan za “kontrolisanu upotrebu”, na primer rehabilitaciju kamenoloma, zatvaranje laguna, osnova za puteve. Za LX vrednosti između 8 i 9, tretiran otpad metodom stabilizacije može se odlagati na sanitarne deponije. Dok otpad sa vrednostima manjim od 8 smatra se neadekvatnim za odlaganje (Environment Canada, 1991; Kundu i Gupta, 2008).

Mehanizam koji kontroliše izluživanje

Mehanizam koji kontroliše izluživanje metala iz stabilizovanih smeša određuje se modelom difuzione teorije koji su razvili de Groot i van der Sloot (1992). U ovom modelu, kumulativni izluženi maksimum komponente (u mg m^{-2}) izražava se kao:

$$\log(B_t) = \frac{1}{2} \log(t) + \log \left[U_{\max} d \sqrt{\left(\frac{D_e}{\pi} \right)} \right] \quad (19)$$

gde je D_e stvaran difuzioni koeficijent u $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ za komponentu x , t je vreme kontakta u sekundama, U_{\max} je maksimalna izlužena količina izražena u mg kg^{-1} , d je gustina uzorka u kg m^{-3} .

Tri mehanizma koji potencijalno kontrolišu izluživanje metala (spiranje, difuzija, i rastvaranje) se mogu odrediti na osnovu procene nagiba krive u jednačini (9). Vrednosti nagiba blizu 0,5 ukazuju da je difuzija dominantan mehanizam izluživanja. Vrednost nagiba blizu 1 ukazuju da je mehanizam izluživanja rastvaranje, odnosno da je rastvaranje mnogo brže od difuzije kroz pore čvrste faze. Ukoliko je vrednost nagiba bliža nuli, metali se izlužuju mehanizmom spiranja, do kojeg dolazi kada postoji rastvorljivi omotač na površini materijala. Tokom inicijalne faze izluživanja, ovaj rastvorljivi materijal će se rastvoriti i osloboditi rastvorljive forme metala. Za razliku od prethodna dva mehanizma (difuzije, rastvaranja) u inicijalnoj fazi izluživanja izlužiće se najveća količina metala (*Kundu i Gupta, 2008*).

2.7. Uloga pilot istraživanja

Problem velike količine zagađenog sedimenta u svetu je prisutan. Da bi rešile problem razvijene zemlje formiraju nacionalne odbore, donose strateška dokumenta (nacionalni plan remedijacije), vrše mapiranje i monitoring sedimenta i određuju vruće tačke, sprovode akcione planove i vrše pilot istraživanja. Kod nas je do sada uglavnom postojala praksa rešavanja problema na osnovu literaturnih podataka bez istraživanja stanja i načina kojim se to stanje može poboljšati. Vrednost investicija koje će trebati realizovati je vrlo visoka, a sa druge strane prisutni problemi koje te investicije treba da reše su kompleksni u stručnom pogledu i nalažu pristup rešavanju pilot-istraživanjima. Pilot studija, pilot projekat, pilot test ili pilot eksperiment je preliminarna studija manjeg obima koja je sprovedena u cilju procene izvodljivosti, trajanja, troškova, akcidenata i poboljšanja projekta pre izvođenja na terenu (*Dalmacija B. i Rončević, 2013*).

Pilot eksperimenti se često izvode pre kvantitativnih istraživanja na velikoj skali, u cilju izbegavanja potrošnje nepotrebnog vremena i novca na neadekvatno dizajniranom projektu. Pilot studija se obično vrši na prethodno ispitanim laboratorijskim reprezentativnim uzorcima i često koristi za testiranje dizajna eksperimenta na punoj skali koji se zatim može ukoliko je neophodno dodatno prilagoditi. Ovakva istraživanja predstavljaju dragocen uvid u realno stanje stvari, pri čemu poboljšavaju šanse za jasan krajnji ishod projekta na velikoj skali (terenu). Detaljno ispitivanje na pilot-uređaju daje otvorenu mogućnost poređenja više atraktivnih rešenja na osnovu konkretnih podataka i merenja, a ne samo uopštena teorijska razmatranja zasnovana na tuđim iskustvima koja ne moraju uvek dobro biti preslikana na stanje stvari kod nas. Uz nevelike troškove kroz pilot-istraživanja najrealnije mogu se proveriti konceptijske zamisli, uporediti više mogućih varijanti rešenja, optimizovati delove procesa ili cele tehnološke linije i egzaktno definisati podloge za projektovanje. Svetska i naša iskustva ukazuju da male investicije u pilot-istraživanja donose velike koristi i u kvalitativnom smislu (izbor optimalnog rešenja i dokaz njegove valjanosti) i u kvantitativnom smislu (značajne uštede kako u fazi investiranja tako i u fazi operativnog rada). Troškovi tretmana sedimenta se kreću od oko 50 EUR/m³ sedimenta za

proces kao što je stabilizacija, do preko 1000 EUR/m³ sedimenta za visoko temperaturne termičke procese. S obzirom na procenu da bi u Vojvodini godišnje trebalo izvaditi oko 2 miliona m³ mulja, očito je da je veoma značajno definisati lokacije gde je neophodna remedijacija sedimenta, kao i koju tehnologiju primeniti. Studije slučaja "Pilot projekat remedijacije sedimenta iz Nadele - izbor i optimizacija tehnika i tretmana sedimenta" (Dalmacija M., 2011) i "Tehničko rešenje imobilizacije sedimenta zagađenog metalima u cilju bezbednog odlaganja" (Tomašević Pilipović i sar., 2014) doprinele su prilikom postavljanja pilot eksperimenta ove doktorske disertacije.

Pilot studije s/s tretmana daju dragocene informacije neophodne za procenu izvodljivosti i uspostavljanje dizajna remedijacije zagađenog sedimenta pri različitim radnim uslovima. Ispitivanja na pilot skali s/s tretmana trebalo bi izvoditi na sistematski način kako bi se podaci odnosno generisane informacije mogle bezbedno koristiti za procenu, identifikaciju i implementaciju za dalja testiranja kao i na terenu. Ciljevi, koji bi trebalo da budu jasno definisani pre implementacije na velikoj skali, obično uključuju sledeće parametre koji se određuju na laboratorijskoj i pilot skali:

- izrada plana rada
- izbor optimalnog/najefikasnijeg imobilizacionog agensa
- određivanje uticaja odabranog reagensa na druge zagađujuće materije
- optimizacija doziranja reagensa
- identifikacija o zagađenom matriksu
- identifikacija problema sa rukovanjem materijalom
- procenu fizičke i hemijske uniformnosti zagađenog čvrstog materijala
- određivanje povećanja zapremine usled dodavanja reagensa
- finalizacija kriterijuma performansi
- finalizacija građevinskih parametara (npr. sadržaj vlage, čvrstoća)
- prikupljanje i obrada rezultata u cilju implementacije na velikoj skali (terenu)

Tehno-ekonomski posmatrano, s obzirom na velike količine sedimenta koji treba obraditi s/s tehnikom, samim tim potrebne su i velike količine materijala za imobilizaciju polutanata iz sedimenta. Materijali koji najviše obećavaju pored komercijalnih agensa (cement, glina, leteći pepeo, zeolit itd.) prema našim istraživanjima su i nanomaterijali, prvenstveno nano Fe(0) u svojim stabilisanim formama (Tomašević, 2013; Tomašević i sar., 2014; Tomašević Pilipović i sar., 2018) kao i „zeleno” sintetisano nano Fe(0) (Slijepčević i sar., 2018). Prednost u domenu tehnike se sastoji u jednostavnosti i robusnosti postupka dobijanja s/s materijala, kao i u tome da se koristi samo jedan materijal za s/s tehniku- nano Fe(0) stabilizovano bilo sa bentonitom, kaolinitom ili nativnom glinom, ili zelenom sintezom produkovano nano Fe(0), za razliku od kombinacije dva ili čak tri konvencionalna materijala. Prednost u domenu tehnike i ekonomike je pre svega u tome što nanomaterijali pokazuju gotovo istu moć imobilizacije toksičnih metala pri dozama koje su višestruko manje u odnosu na konvencionalne agense, kao i smanjenje troškova usled sinteze nanomaterijala na samoj lokaciji. Dodatna prednost upotrebe lišća drveća u sintezi

nanomaterijala je ta što se hrast i crni dud nalaze uglavnom u okolini ispitivanih područja sedimenta zagađenog teškim metalima.

Istraživačka studija pod nazivom “Comparison of mineral-based amendments for ex-situ stabilization of trace elements (As, Cd, Cu, Mo, Ni, Zn) in marine dredged sediments: A pilot-scale experiment” autora (*Mamindy-Pajany i sar., 2013*) pokazala je kako bi se tehnika stabilizacije zagađenog sedimenta metalima unapredila od laboratorije do primene na terenu, neophodno je dizajnirati pilot eksperiment, zasnovan na prethodnim laboratorijskim studijama. Na osnovu dobijenih rezultata autori su dokazali da reagensi na bazi gvožđa, kao i nano Fe(0) već u smešama sa 5 wt% dodatog imobilizacionog reagensa su bili dovoljni da efikasno stabilišu metale u zagađenim sedimentima. Studija toksičnosti ukazala je na efikasnost primene hematita i nula-valentnog gvožđa za ex situ stabilizaciju u cilju smanjenja dostupnosti teških metala u procednim vodama zagađenih sedimenta. Troškovi implementacije ovih agenasa podrazumevaju više faktora, uključujući potrebu za mešanjem imobilizacionih agenasa sa izmuljenim sedimentom, i od toga da li se primena i mešanje mogu izvršiti na vlažnom izmuljenom sedimentu ili je potrebno izvršiti njegovo obezvodnjavanje ili neku drugu vrstu pred-tretmana. Studija slučaja velikih razmera pružiće dragocene informacije za rešavanje zabrinutosti zbog celokupnih troškova primene amandmana i dugoročne efikasnosti amandmana na bazi gvožđa (*Mamindy-Pajany i sar., 2013*).

Time je dobijena naučna osnova, da se formuliše pilot istraživanje, kao baza za tehnološki proces imobilizacije toksičnih metala u sedimentu, čime se hazardni sediment iz površinskih voda prevodi u inertan ili neopasan otpad, koji se može koristiti ili odlagati bez signifikantnog negativnog uticaja na životnu sredinu (*Tomašević Pilipović i sar., 2014*).

2.8. Uloga procednih voda

Filtratne vode, konstitutivna voda, kao i voda koja se generiše u telu pripremljenih smeša sedimenta sa imobilizacionim agensima, formiraju heterogenu smešu promenljivog sastava, koja se sastoji od različitih organskih i neorganskih jedinjenja i mikroorganizama. Ove procedne vode formiraju tečni fluid u koji se, procesom rastvaranja i degradacije, "oslobađaju" zagađujuće materije i mogu negativno uticati na kvalitet procednih voda deponije, a samim tim i na kvalitet površinskih i podzemnih voda usled implementacije pilot eksperimenta na terenu (*Dalmacija M., 2011*). Upravo iz svega navedenog je neophodno praćenje kvaliteta procednih voda, i poređenje dobijenih rezultata sa nacionalnim regulativama. Na osnovu uredbе o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje („*Sl. glasnik RS*“, br. 67/11, 48/12, 1/16) propisane su Granične vrednosti emisije otpadnih voda od odlaganja otpada na površini, koje su korištene u cilju evaluacije dobijenih rezultata u procednim vodama tokom pilot eksperimenta. Granične vrednosti emisije navedene u ovom odeljku se primenjuju na otpadne vode čije zagađenje prvenstveno potiče od odlaganja otpada na površini (Tabela 9). Dobijeni rezultati su takođe poređeni i sa graničnim vrednostima zagađujućih materija u

površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS“, br. 50/12) (Tabela 10) kao i graničnim vrednostima za prioritetne i prioritetne hazardne supstance u površinskim vodama („Sl. glasnik RS“, br. 24/14) (Tabela 11). Poređenje je izvršeno zbog parametara koji nisu propisani Uredbom („Sl. glasnik RS“, br. 67/11, 48/12, 1/16), kao i zbog prikazivanja efikasnosti tretmana na pilot skali ukoliko procedne vode dospeju do površinskih voda tokom odlaganja s/s smeša na deponije.

Tabela 9. Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode („Sl. glasnik RS“, br. 67/11, 48/12, 1/16)

<i>Parametar</i>	<i>Jedinica mere</i>	<i>Granična vrednost emisije</i>
<i>pH</i>	-	6,5-9
<i>HPK</i>	mgO ₂ /l	200 ^(II)
<i>BPK₅</i>	mgO ₂ /l	20
<i>Kadmijum</i>	mg/l	0,1
<i>Nikl</i>	mg/l	1
<i>Bakar</i>	mg/l	0,5
<i>Cink</i>	mg/l	2

(II) Slučaj otpadne vode za koji se smatra da hemijska potrošnja kiseonika (HPK) pre tretmana premašuje 4000 mgO₂/l primeniće se nivo za HPK u efluentu u reprezentativnom slučajnom uzorku ili 2-časovnom kompozitnom uzorku, što je ekvivalentno redukciji HPK od 95%. Smanjenje HPK će se odnositi na odnos između količine zagađenja u efluentu i količine zagađenja u efluentu u postrojenja za tretman otpadnih voda tokom 24 časa. Za opterećenje zagađujućim materijama u efluentu odlučujući će biti kapacitet iskorišćenja postrojenja na kome je zasnovana dozvola. Obim smanjenja će biti procenjen na osnovu dimenzionisanja i načina rada postrojenja za tretman otpadnih voda.

Tabela 10. Granične vrednosti zagađujućih materija u površinskim vodama („Sl. glasnik RS“, br. 50/12)

<i>Parametar</i>	<i>Jedinica mere</i>	<i>Granična vrednost emisije (klasa voda)</i>				
		<i>I⁽²⁾</i>	<i>II⁽³⁾</i>	<i>III⁽⁴⁾</i>	<i>IV⁽⁵⁾</i>	<i>V⁽⁶⁾</i>
<i>Elektroprovodljivost</i>	μS/cm	<1000	1000	1500	3000	>3000
<i>TOC</i>	mg/l	2	5 (6; 7)	15	50	>50
<i>Sulfati</i>	mg/l	50(ili PN)	100	200	300	>300
<i>Hloridi</i>	mg/l	50(ili PN)	100	150	250	>250
<i>Bakar</i>	μg/l	-	-	500	1000	>1000
<i>Cink</i>	μg/l	-	-	2000	5000	>5000

(2)Opis klase odgovara odličnom ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku kojim se propisuju parametri

ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode. Površinske vode koje pripadaju ovoj klasi obezbeđuju na osnovu graničnih vrednosti elemenata kvaliteta uslove za funkcionisanje ekosistema, život i zaštitu riba (salmonida i ciprinida) i mogu se koristiti u sledeće svrhe: snabdevanje vodom za piće uz prethodni tretman filtracijom i dezinfekcijom, kupanje i rekreaciju, navodnjavanje, industrijsku upotrebu (procesne i rashladne vode).

(3) Opis klase odgovara dobrom ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku kojim se propisuju parametri ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode. Površinske vode koje pripadaju ovoj klasi obezbeđuju na osnovu graničnih vrednosti elemenata kvaliteta uslove za funkcionisanje ekosistema, život i zaštitu riba (ciprinida) i mogu se koristiti u iste svrhe i pod istim uslovima kao i površinske vode koje pripadaju klasi I.

(4) Opis klase odgovara umerenom ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku kojim se propisuju parametri ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode. Površinske vode koje pripadaju ovoj klasi obezbeđuju na osnovu graničnih vrednosti elemenata kvaliteta uslove za život i zaštitu ciprinida i mogu se koristiti u sledeće svrhe: snabdevanje vodom za piće uz prethodni tretman koagulacijom, flokulacijom, filtracijom i dezinfekcijom, kupanje i rekreaciju, navodnjavanje, industrijsku upotrebu (procesne i rashladne vode).

(5) Opis klase odgovara slabom ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku kojim se propisuju parametri ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode. Površinske vode koje pripadaju ovoj klasi na osnovu graničnih vrednosti elemenata kvaliteta mogu se koristiti u sledeće svrhe: snabdevanje vodom za piće uz primenu kombinacije prethodno navedenih tretmana i unapređenih metoda tretmana, navodnjavanje, industrijsku upotrebu (procesne i rashladne vode).

(6) Opis klase odgovara lošem ekološkom statusu prema klasifikaciji datoj u pravilniku kojim se propisuju parametri ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode. Površinske vode koje pripadaju ovoj klasi ne mogu se koristiti ni u jednu svrhu

Tabela 11. Granične vrednosti za prioritne i prioritne hazardne supstance u površinskim vodama („Sl. glasnik RS”, br. 24/14)

<i>Parametar</i>	<i>Jedinica mere</i>	<i>Granična vrednost emisije</i>	
		<i>Prosečna godišnja koncentracija</i>	<i>Maksimalno dozvoljena koncentracija</i>
<i>Nikl i njegova jedinjenja</i>	$\mu\text{g/l}$	4	34
<i>Kadmijum i njegova jedinjenja</i>	$\mu\text{g/l}$	Menja se u zavisnosti od tvrdoće vode	

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije bio je usmeren na sintezu i primenu nano gvožđa (0) stabilisanog nativnom glinom i sintetisanog „zelenom“ metodom kao i na ispitivanje njihovog potencijala za imobilizaciju toksičnih metala u kontaminiranom sedimentu. Pored laboratorijskih realizovala su se i pilot istraživanja. Ispitivanje se sprovodilo na prirodnom matriksu, sedimentu Velikog bačkog kanala, koji je tokom dužeg vremenskog perioda bio pod uticajem neprečišćenih industrijskih otpadnih voda.

3.1. Cilj istraživanja

Ciljevi istraživanja su:

- Ispitati mogućnost sinteze, karakterizacije kao i primene nano gvožđa (0) stabilisanog nativnom glinom i produkovanog zelenom „sintezom“, kao imobilizacionog agensa za stabilizaciju sedimenta zagađenog toksičnim metalima i odabrati optimalne imobilizacione smeše.
- Ispitati mogućnost primene odabranih optimalnih smeša sedimenta sa nano Fe(0) kao imobilizacionim agansom za stabilizaciju/solidifikaciju sedimenta kao i izvršiti komparaciju sa konvencionalnim materijalima (glina, leteći pepeo i cement), na pilot skali.

Plan ispitivanja:

Šematski prikaz plana eksperimenta je prikazan na slici 14. Istraživanja su obuhvatala sledeće:

1. Sinteza i karakterizacija nanomaterijala koja je izvršena pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa/energo-disperzivne rendgenske spektrometrije (SEM/EDS), transmitujućeg elektronskog mikroskopa (TEM), Fourier-ove transformacione infracrvene spektroskopije (FTIR), rendgenske difrakcione analize X-zracima (XRD), adsorpciono desorpcionih izoterma N₂ na 77K korišćenjem uređaja Autosorb iQ Surface Area Analyzer (BET), testa toksičnosti inhibicije luminiscencije *Vibrio fischeri* bakterija. Sadržaj ukupnih fenola u uzorcima ekstrakta lišća hrasta i crnog duda određen je Folin-Ciocalteu-ovom metodom, dok je antioksidativni kapacitet ekstrakta određen pomoću FRAP metode.
2. Za ocenu kvaliteta sedimenta, korišćene su sledeće metode: Određivanje pH, Ep, granulometrijskog sastava, sadržaj suve materije odnosno vlage, sadržaj organske materije, analiza pseudo-ukupnog sadržaja metala, procena biodostupnosti na osnovu sekvencijalne ekstrakcije, testa toksičnosti inhibicije luminiscencije *Vibrio fischeri* bakterija, različitih ekstrakcionih i dinamičkih testova izluživanja.
3. Procena efikasnosti primenjene remedijacione tehnike stabilizacije u laboratorijskim uslovima, gde su nanomaterijali korišćeni kao imobilizacioni agensi, praćena je na osnovu

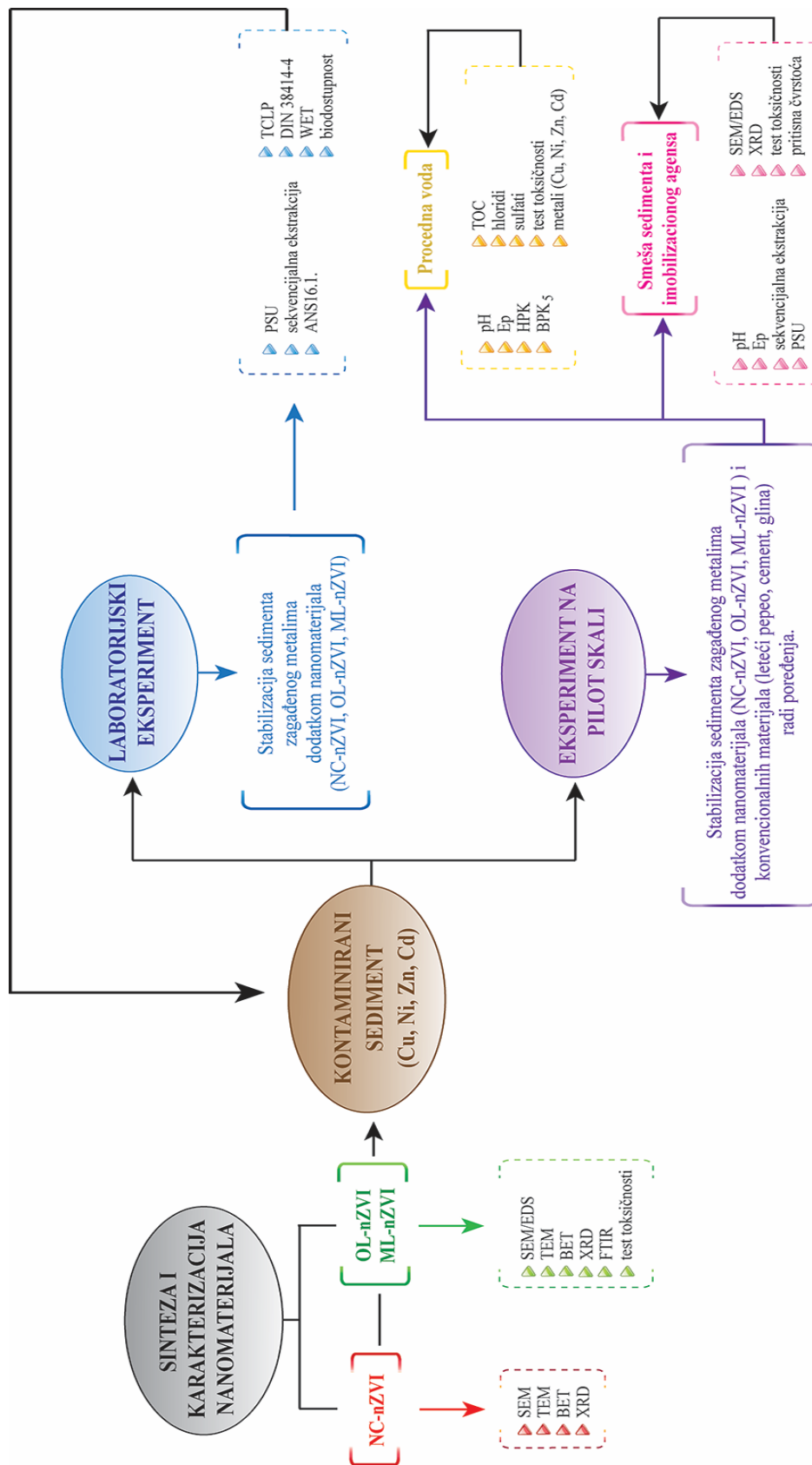
sledećih faktora: kumulativne frakcije metala, LX indexa, koeficijenta difuzije D_e , glavnog mehanizma izluživanja, DIN 38414-4, TCLP, WET testa, biodostupnosti sa HCl, sekvencijalne ekstrakcije

4. Poređenje koncentracija metala u izluženim rastvorima u odnosu na maksimalno dozvoljene koncentracije u aktulnim pravilnicima
5. Procena efikasnosti primene nanomaterijala za stabilizaciju sedimenta u realnim uslovima, kao i poređenje rezultata sa konvencionalnim materijalima (leteći pepeo, cement, glina) na pilot skali. Ovim pilot istraživanjima vršila se kontrola i karakterizacija procednih voda pomoću sledećih faktora: pH, Ep, hemijska potrošnja kiseonika (HPK), biohemijska potrošnja kiseonika (BPK₅), izluživanje toksičnih metala, ukupan organski ugljenik (TOC), sadržaj rastvorenih soli (hlorida, sulfata), test toksičnosti inhibicije luminiscencije *Vibrio fischeri* bakterija, kao i karakterizacija smeša pomoću: hidrauličke propustljivosti/provodljivosti, pH, Ep, sekvencijalne ekstrakcije, pseudo-ukupnog sadržaja, skenirajućeg elektronskog mikroskopa, rendgenske difrakcione analize X-zracima (XRD), testa toksičnosti inhibicije luminiscencije *Vibrio fischeri* bakterija, pritisne čvrstoće.

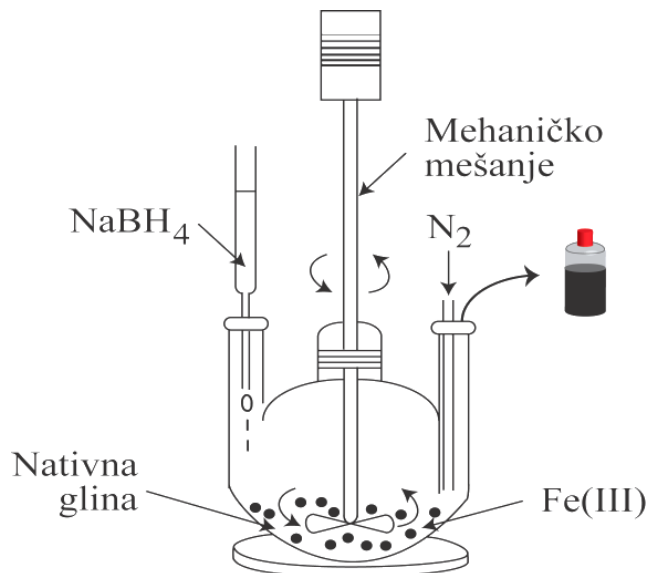
3.2. Sinteza nano Fe(0)

3.2.1. Sinteza i stabilizacija nano Fe(0)

Nano Fe (0) je pripremljeno konvencionalnom metodom u reakciji redukcije gvožđe (III)-hlorida ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pomoću natrijum borhidrida (NaBH_4 , 98% čistoće), u prisustvu materijala za stabilizaciju, tj. nativne gline. Sastav korišćene nativne gline, sa područja Vojvodine, bio je sledeći (mas.%): SiO_2 (55,7), Al_2O_3 (14,91), Fe_2O_3 (5,78), MgO (2,86), CaO (5,9), Na_2O (0,83), K_2O (0,14), SO_3 (0,22), TiO_2 (0,8) i gubitak žarenja (10,58%). Metoda se zasniva na tome da se materijal za stabilizaciju doda u reaktor i suspenduje u destilovanoj vodi sat vremena. Sve vreme se kroz rastvor pušta N_2 gas kako bi se izbegla eventualna oksidacija. Rastvor gvožđa se dobija rastvaranjem $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u sistemu etanol-voda (332 ml, 4:1 v/v), nakon čega se dodaje u reaktor i meša na magnetnoj mešalici pola sata. Sveže pripremljen NaBH_4 se dodaje kap po kap u reaktor uz kontinualno mešanje sve dok se reakcija odvija (Slika 15). S obzirom da veličina čestica igra važnu ulogu u reaktivnosti i transportu nanočestica u poroznim medijima, neophodno je proceniti koja doza stabilizacionog agensa bi bila odgovarajuća za određeni proces remedijacije. Stabilizacija nano Fe(0) je vršena pomoću nativne gline u odnosu 1:1, jer se u literaturi pokazao kao jedan od najefikasnijih odnosa (Wang i sar., 2010), gde 1l nanomaterijala sadrži 14g nativne gline i 14g nano Fe(0). Nastali stabilisani nanomaterijal je u radu obeležen kao NC-nZVI (od eng. *Native clay nano zero-valent iron*).



Slika 14. Šematski prikaz plana eksperimenta



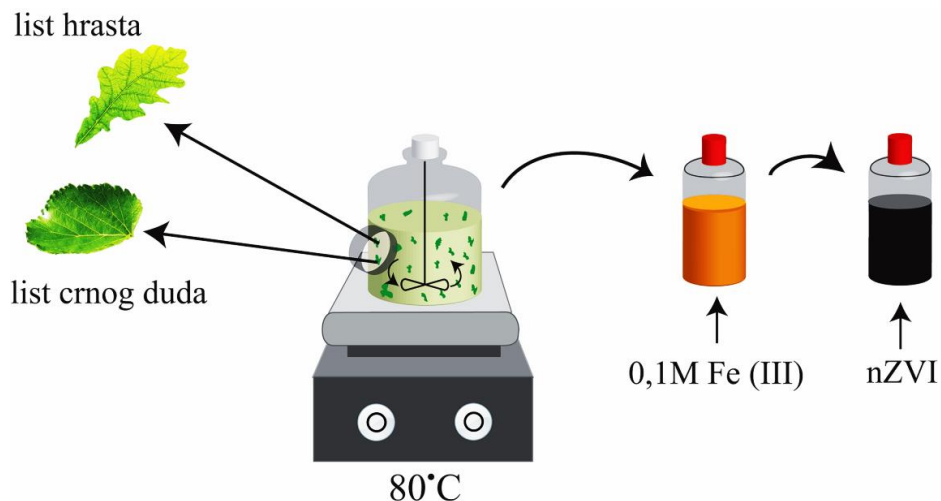
Slika 15. Sinteza stabilisanog nano Fe(0)

3.2.2. Zelena sinteza nano Fe(0)

Za zelenu sintezu nano Fe(0) korišćeno je lišće drveća hrasta i crnog duda, pri čemu su nastali nanomaterijali obeleženi slovima: OL-nZVI (od eng. *Oak Leaf nano zero-valent iron*) i ML-nZVI (od eng. *Mulberry Leaf nano zero-valent iron*).

Lišće za sintezu je prikupljeno sa drveća hrasta (*Quercus Peatrea*) i crnog duda (*Morus nigra*) koje raste u šumama koje se nalaze u blizini Dunava, u Vojvodini. Obe vrste drveća su zastupljene takođe i u okolini ispitivanog područja, Velikog bačkog kanala. Prikupljeno lišće je samleveno kuhinjskom seckalicom i prosejano kroz sito veličine pora od 2 mm, zatim je prosejan materijal osušen na 50 °C u sušnici tokom 48 h. Ovako pripremljeno lišće je korišćeno za ekstrakciju i produkciju „zelenog” nano Fe(0). Ekstrakciona procedura (slika 16) je sprovedena prema Machado i sar. (2013). Odmereno je 3,7 g lišća hrasta, odnosno 2,4 g lišća crnog duda u Erlenmajer tikvicu u koju je prethodno dodato 100 ml dejonizovane vode. Erlenmajer sa suspenzijom lišća hrasta postavljen je na magnetnu mešalicu i zagrevan tokom 20 min na temperaturi od 80 °C, dok je sa lišćem crnog duda zagrevanje vršeno tokom 60 min na istoj temperaturi. Ovo vreme i temperatura određeni su prethodnim ispitivanjem i analizama (Machado i sar., 2013) i daju najbolji antioksidativni kapacitet ekstrakta. Nakon toga, suspenzije su ohlađene i filtrirane kroz Büchnerov vakuum levak i filtrat je korišćen za produkciju „zelenog” nano Fe(0).

Produkcija nZVI - Rastvor Fe(III) molarne koncentracije 0,1 M (5,58 g FeCl₃ u 1 l dejonizovane vode) pomešan je sa pripremljenim ekstraktom u odnosu 1:3.



Slika 16. Zelena sinteza nano Fe(0)

3.2.3. Karakterizacija nano Fe(0)

Za određivanje unutrašnjeg i spoljašnjeg prečnika ispitivanih nanomaterijala korišćena je transmisiona elektronska mikroskopija (TEM, Philips CM 10). Skenirajuća elektronska mikroskopija i energo-disperzivna rendgenska spektrometrija (SEM/EDS, Hitachi S-4700 Type II) korišćene su za određivanje procentualnog sadržaja metala na površini i određivanje morfologije smeša, kao i distribuciju i morfologiju sintetisanih nano Fe(0). Izvršena je sledeća priprema uzorka, koja je podrazumevala nanošenje nanometarskog sloja provodnog materijala kao što su zlato ili srebro na uzorak, i nakon toga je izvršena analiza.

Strukturna analiza sedimenta je izvršena pomoću adsorpciono desorpcionih izoterma N_2 na 77K korišćenjem uređaja Autosorb iQ Surface Area Analyzer (Quantachrome Instruments, USA). Za karakterizaciju datih materijala korišćene su sledeće metode: (1) Brunauer, Emmett and Teller metoda (BET), za određivanje specifične površine, (2) Barret-Joyner-Halenda model (BJH), za analizu mezoporoznosti, (3) V-t metod, za mikroporoznost. Rendgenska difrakcija X zracima (Philips PW automated X-ray powder diffractometer, USA) je korišćena za identifikaciju mineralnog sastava odnosno metalnih oksida i hidroksida metala. Merenja su rađena u 2θ opsegu od $10-90^\circ$, sa korakom od $0,02$ i ekspozicijom 10s. Fourier-ova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR) korišćena je radi dobijanja informacija o vibracijama hemijskih veza u molekulima što može da se uporedi sa katalogom na osnovu koga se određuje kvalitativni sastav uzorka. Za FTIR analizu korišćen je aparat Thermo-Nicolet Nexus 670, pri čemu je spektar snimljen u opsegu od $4000-6000\text{ cm}^{-1}$ u difuznom režimu refleksije, na rezoluciji od 4 cm^{-1} .

Sadržaj ukupnih fenola u uzorcima ekstrakta lišća hrasta i crnog duda određen je Folin-Ciocalteu-ovom metodom (ISO, 2005), radi dobijanja koncentracije polifenola, koji imaju važnu ulogu u produkciji nano Fe(0). Ova metoda se naziva još i metodom ekvivalenata galne kiseline (eng. Gallic Acid Equivalence Method (GEA)) jer se za kalibracionu krivu koristi standardni rastvor galne kiseline. Svaka koncentracije je rađena u tri ponavljanja radne probe i uz jednu

korekciju boje ekstrakta. Apsorbancija pripremljenih proba izmerena je na čitaču mikroploča (Multiscan Reader, Thermo Corporation) na talasnoj dužini od 760 nm. Krajnji rezultat o kvantitativnom sadržaju ukupnih fenola u ekstraktima izražava se kao srednja vrednost tri merenja u vidu mg ekvivalenata galne kiseline po 1 g suvog ekstrakta \pm standardna devijacija.

Određivanje antioksidativnog kapaciteta ekstrakta lišća hrasta i crnog duda vršeno je FRAP metodom (Benzie i Szeto, 1996, Pulido i sar., 2000) prilagođenoj za mikroploče. Pripremljene su po tri koncentracije od svakog ispitivanog ekstrakta, po jedna korekcija i slepa proba u mikrotitarskoj ploči. Nakon inkubacije od 6 minuta apsorbancija za sve rastvore merena je spektrofotometrijski na talasnoj dužini od 593 nm. Rezultat se izražava kao mg ekvivalenata askorbinske kiseline po gramu suvog ekstrakta \pm standardna devijacija.

3.3. Uzorak sedimenta

Svi tretmani stabilizacije/solidifikacije primenjivani su na realnom (prirodnom) matriksu, tj. sedimentu Velikog bačkog kanala (VBK) koji je bio pod uticajem ispuštanja neprečišćenih otpadnih voda sa značajnim količinama metala. Sediment pre svih eksperimenata je homogenizovan, prirodnim putem obezvodnjen i nakon toga tretiran. Za prvu fazu eksperimenta (laboratorijska ispitivanja stabilizacije nanomaterijalima kao imobilizacionim agensima) sediment je uzorkovan na proleće 2014. godine, a za drugu fazu eksperimenta (pilot ispitivanja) januara 2016. godine. Za mesto uzorkovanja odabrana je lokacija za koju su rezultati dobijeni ranije sprovedenim monitoring programima ukazali na zagađenje sedimenta metalima. Uzorci sedimenta uzimani su prema standardnoj metodi za sediment SRPS ISO 5667-12. Na ovaj način omogućeno je uzimanje i dubinskog sedimenta čime se u obzir uzela i mogućnost vertikalnog gradijenta zagađenja. Uzorak sedimenta uzet je pomoću Eijkelkamp korera sa sredine kanala (dubina vode od 2,0 do 5,5 m).

3.4. Opis lokaliteta

Veliki bački kanal predstavlja glavnu arteriju čitavog hidrosistema u Bačkoj. On spaja Dunav kod Bezdana sa Tisom kod Bečeja, čime predstavlja deo vodnog sistema Dunav-Tisa-Dunav (DTD). Dužina kanala iznosi 118 kilometara, dno korita je široko oko 17m, a površina od 23 – 25 metara, dubina se u proseku kreće oko 3 metra. Visinska razlika između Dunava i Tise iznosi 10 metara, a regulisana je pomoću prevodnica i ustava. (http://matcross.pmf.uns.ac.rs/pdf/VBK-analiza%20slucaja_Vrbas.pdf). Prvobitna ideja izgradnje Velikog bačkog kanala bila je u svrhu transporta soli plovim putem od Karpata ka Beču, koji je na taj način skraćivao plovni put za nekoliko nedelja. Međutim ubrzanom industrijalizacijom i nebrigom za prečišćavanje industrijskih i komunalnih otpadnih voda basena Vrbas-Kula-Crvenka tokom druge polovine XX veka Veliki bački kanal je postao najzagađeniji vodotok u Srbiji, pa i u Evropi. Otpadne vode iz fabrike za preradu mesa, fabrike ulja, fabrike šećera, fabrike kože, metaloprerađivačke industrije, farmi svinja i iz naselja ispuštaju se u Veliki bački kanal. Otpadne vode se ispuštaju u kanal bez

prethodne prerade. Kišna voda iz Vrbasa takođe se ispušta u ovaj kanal. Ispuštanje neprečišćenih otpadnih voda industrije i ograničeno proticanje u kanalskoj mreži dovode do taloženja suspendovanih materija, metala, biodegradabilnih organskih materija, mineralnih ulja i fekalnih mikroorganizama. Time je, plovni put praktično blokiran na deonici kod Vrbasa. Ovde se, na dužini od šest kilometara, između prevodnice pre ulaza u Vrbas pa sve do takozvanog Triangla, gde se Veliki bački kanal spaja sa Novim kanalom, nataložilo čak 400.000 kubnih metara sedimenta koji je zagađen teškim metalima, derivatima nafte i patogenim bakterijama (<https://www.vreme.com/cms/view.php?id=950354>). Organske materije unete otpadnim vodama i produkovane u kanalu raspadanjem uginulih hidrobionata, dovode do porasta potrošnje kiseonika i smanjenja njegove koncentracije, što za posledicu ima smanjenje diverziteta vrsta aerobnih hidrobionata, razvoj anaerobnih organizama i nastajanje toksičnih produkata neprijatnog mirisa i drastično pogoršanje kvaliteta. Sediment je izrazito anaeroban, zbog obilja organskih materija za čiju razgradnju nema dovoljno kiseonika, pa je sadržaj sulfida visok, što otežava bioakumulaciju teških metala (<http://www.ftn.kg.ac.rs/download/SIR/SIR%20Aleksandra%20Dimitrov.pdf>). Predviđa se da je zdravlje oko 100 000 ljudi koji žive u okruženju direktno ugroženo. Na slici 17 prikazana je zagađena deonica VBK na kojoj je izvršeno uzorkovanje sedimenta.



Slika 17. Mesto uzorkovanja sedimenta VBK

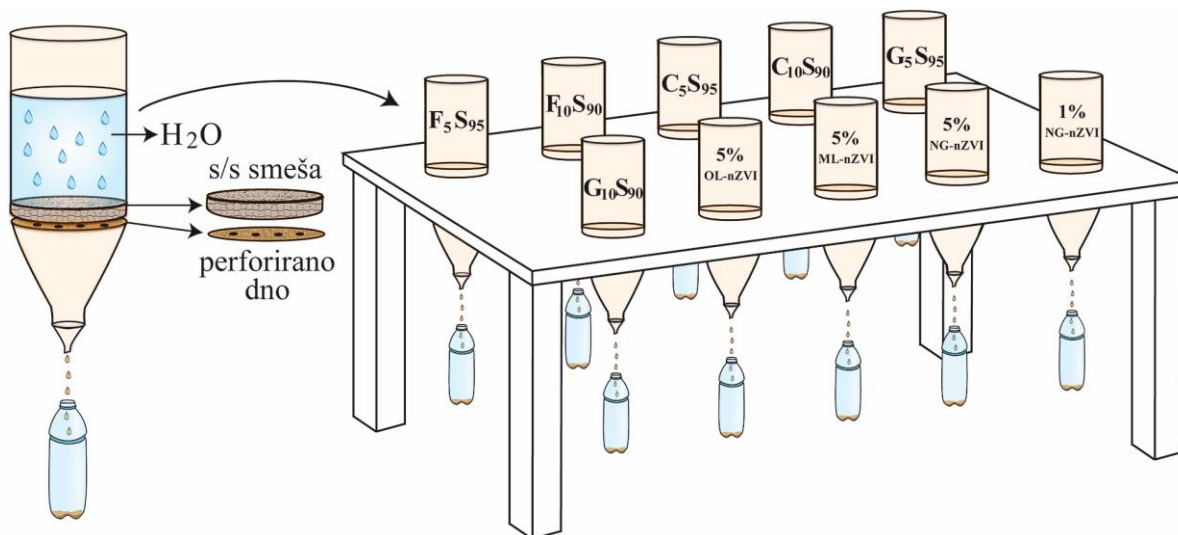
3.5. Tretman sedimenta

Nakon izmuljivanja, sediment je prirodnim putem obezvodnjen, zatim sušen na 105°C i nakon toga upotrebljen za dve faze tretmana:

1. Formiranje stabilizovanih smeša (Tabela 12) sedimenta i nanomaterijala za laboratorijske eksperimente efikasnosti i primene ovih nanomaterijala kao imobilizacionih agenasa (pripremljene su smeše sedimenta i OL-nZVI, ML-nZVI odnosno NC-nZVI sa 0,5, 1, 5, 10 i 20 wt%), smeše su zatim kompaktirane u skladu sa ASTM D1557-00 metodom, smeštene u inertne plastične vrećice i ostavljene da odstoje 28 dana na temperaturi od 20°C. Nakon toga, smeše su isečene tako da se dobiju kocke dimenzija 3±0,3cm x 3±0,3cm x 3±0,3cm, pa su zatim podvrgnute različitim testovima izluživanja.
2. Formiranje s/s smeša (Tabela 13) sedimenta sa 5 i 10 wt% – gline (G), odnosno cementa (C) i letećeg pepela (F), kao i odabranim najefikasnijim smešama sedimenta i nanomaterijala u svrhu pilot istraživanja (OL-nZVI, ML-nZVI sa 5 wt% i NC-nZVI sa 1 i 5 wt%). Smeše su takođe pripremljene prema ASTM D1557-00 metodi. Nakon formiranja kompaktnih smeša bio je potreban period od 28 dana za procese difuzije i adsorpcije zagađujućih materija. Ispitivanje na pilot skali je trajalo šest meseci, u periodu od januara do juna 2016. godine. Svaka od ovih smeša je tretirana na isti način. Eksperiment na pilot skali pripremljen je (Slika 18) tako što su smeše postavljene u plastične cevi cilindričnog oblika sa drenažnim sistemom za zahvatanje procednih voda koja je potom praćena i analizirana. Da bi došlo do kontinuiranog stvaranja procednih voda, simulirane su atmosferske padavine tako što je smešama dodavana određena količina vode, u deset serija, od po 2 l, u zavisnosti od hidrauličke propustljivosti datih smeša. Mereno je vreme kretanja vode kroz porozni medijum, odnosno smeše sedimenta i imobilizacionih agenasa. Nakon završetka svake serije, sakupljena procedna voda je filtrirana kroz filter papir glas fiber MN 85/70 BF Ø 45 mm, nakon čega se pristupilo analizi nastale procedne vode. Nakon perioda od šest meseci, smeše su prirodno obezvodnjene i zatim okarakterisane.

Tabela 12. Sastav smeša sedimenta Velikog bačkog kanala i imobilizacionih agenasa za laboratorijska ispitivanja

<i>Nanomaterijal (g)</i> (<i>NC-nZVI, OL-nZVI,</i> <i>ML-nZVI</i>)	<i>Sediment (g)</i>	<i>Voda (ml)</i>
0,15	29,85	9
0,3	29,7	9
1,5	28,5	9
3	27	9
6	24	9



Slika 18. Prikaz eksperimenta na pilot skali

Tabela 13. Sastav smeša sedimenta Velikog bačkog kanala i imobilizacionih agenasa za ispitivanja na pilot skali

Nanomaterijal Smeša	Masa (g)						V (ml)
	NC-nZVI	ML-nZVI	OL-nZVI	Leteći pepeo (F)	Cement (C)	Glina (G)	Sediment
1% NC-nZVI	6	-	-	-	-	-	594
5% NC-nZVI	30	-	-	-	-	-	570
5% ML-nZVI	-	30	-	-	-	-	570
5% OL-nZVI	-	-	30	-	-	-	570
F5S95	-	-	-	30	-	-	570
F10S90	-	-	-	60	-	-	540
C5S95	-	-	-	-	30	-	570
C10S90	-	-	-	-	60	-	540
G5S95	-	-	-	-	-	30	570
G10S90	-	-	-	-	-	60	540

3.6. Primenjene analitičke metode

pH-vrednost određena je skladu sa standardnom metodom SRPS ISO 10390:2007 pri čemu je korišćena SenTix®21 elektroda (pH-metar 340i, WTW). Za određivanje specifične električne provodljivosti korišćena je SRPS ISO 11265:2007 metoda (elektroda TetraCon i konduktometar Cond 3210). Određivanje sadržaja vlage, odnosno suve materije sedimenta urađeno je u skladu sa standardnom metodom SRPS EN 12880:2007. Određivanje sadržaja organske materije (gubitka žarenjem) je izvršeno u skladu sa standardnom metodom SRPS EN 12879:2007. Granulometrijski sastav korišćenog sedimenta određen je na osnovu ISO 11277:2009 metode.

U cilju određivanja pseudo-ukupnog sadržaja metala u sedimentu korišćena je metoda EPA 3051a. Odmereno je ~0,5000g suvog, homogenizovanog uzorka sedimenta u teflonske kivete, nakon toga je dodato 9ml cc HNO₃ i 3ml cc HCl. Nakon digestije sadržaj kivete je profiltriran kroz filter papir u odmerne sudove od 50ml. Kako bi se odredili oblici u kojima se metali nalaze u sedimentu, kao i potencijalna mobilnost/biodostupnost metala u smešama sedimenta i imobilizacionih agenasa vršena je modifikovana metoda sekvencijalne ekstrakcije prema proceduri opisanoj u radu *Passos i sar., 2010*. Kratak opis procedure podrazumeva sledeće eksperimentalne korake:

Prva frakcija (kiselo rastvorljiva frakcija (karbonato-vezana)): Svakom odmerenom ~1,0000g uzorka dodaje se 40ml 0,11mol/l CH₃COOH i potom se uzroci ekstrahuju tokom 16h na 22°C. Nakon ekstrakcije, uzorci se centrifugiraju na 3000rpm tokom 20 min, pri čemu je tečna faza dalje filtrirana kroz filter papir 0,45µm, razblažena do 50ml i nakon toga analizirana na sadržaj metala, a čvrsta faza dalje biva tretirana.

Druga frakcija (reducibilna frakcija (vezana za okside Fe-Mn)): Ostatak uzorka iz prve frakcije se pere destilovanom vodom i zatim ekstrahuje 16h (preko noći) sa 40ml sveže pripremljenog 0,5mol/l hidrosilamin hidrohlorida (zakišljen sa cc HNO₃ do pH=1,5). Zatim se ponovi korak centrifugiranja kao što je opisano u prvoj frakciji.

Treća frakcija (oksidabilna frakcija (vezana za organsku materiju i sulfide)): Ostatak uzorka iz druge faze se pere destilovanom vodom, zatim digestira na sobnoj temperaturi 1h sa 10ml 30% H₂O₂ uz povremeno mešanje, nakon čega se vrši uparavanje na vodenom kupatilu tokom 1h na 85°C do smanjena zapremine na 3ml. Preostaloj zapremini od 3ml nakon uparavanja dodaje se još 10ml H₂O₂ i postupak se ponovi (1h, 85°C), ali do zapremine 1ml. Na ostatak od 1ml dodaje se 50ml 1mol/l amonijum-acetata (pH=2 podešen sa cc HNO₃) i vrši ekstrakcija tokom 16h. Zatim se ponovi centrifugiranje kao što je pomenuto u prvoj frakciji.

Četvrta frakcija (rezidualna frakcija (vezana za kristalnu rešetku sedimenta)): Preostali uzorak nakon centrifugiranja treće frakcije se pere sa destilovanom vodom i zatim se digestira smešom kiselina (9ml cc HNO₃ i 3ml cc HCl) po EPA metodi 3051a.

Za procenu efikasnosti primene nanomaterijala kao imobilizacionih agenasa, korišćeni su ekstrakcioni i dinamički testovi izluživanja. Cilj ovih testova je simulacija uslova pri kojima tretirane smeše mogu biti izložene ukoliko se odlažu u životnu sredinu, kao i klasifikacija ovako tretiranog sedimenta na inertan, opasan ili neopasan: TCLP test (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, USEPA metod 1311), Standardni nemački test (DIN 38414-4), WET test (California Waste Extraction Test, Towsend, 2003), biodostupnost sa 0,5M HCl (Sutherland, 2002), ANS 16.1 test –test izluživanja u rezervoaru (ANS, 1986). Dobijene izlužene koncentracije metala ovim testovima izluživanja su poređene sa graničnim koncentracijama metala regulisanim Pravilnikom o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010). Pritisna čvrstoća stabilizovanih smeša je određena upotrebom Penetrometra koji meri penetracioni otpor neporemećenog uzorka u kPa. Rezultati su interpretirani prema Patel i Pandey, 2012, del Valle-Zermeño i sar., 2013, kao i prema EPA SW872, 1982; (BIS) IS 4031: Part 6: 2003.

Analiza sadržaja metala vršena je na atomskom apsorpcionom spektrometru „Perkin Elmer, Atomic Absorption Spectrometer, AAnalyst 700“ metodom plamene spektrometrije EPA 7000b. Metali koji nisu detektovani plamenom spektrometrijom određivani su grafitnom metodom prema EPA 7010. Sve vrednosti su izražene u odnosu na suhu materiju. Hidraulička provodljivost/propustljivost (permeabilnost) smeša sedimenta i imobilizacionih agenasa (s/s smeša) određena je na osnovu primene Darcy-jevog zakona (*Chen i sar., 2009*). Definiše se koeficijentom K-Darcy, koji predstavlja brzinu filtracije i izražava se u cm/s. Hidraulička provodljivost/provodnost podrazumeva sposobnost određenog tipa čvrstog matriksa da propušta vodu kroz svoju poroznu masu, a odvija se pod uticajem hidrostatičkog pritiska i sile gravitacije. U ovom istraživanju podrazumevalo se praćenje kretanja vode kroz s/s smeše koje su prethodno zasićene vodom. U mnogim slučajevima, s/s tretirani materijali sa vrednostima hidrauličke provodljivosti (npr. 10^{-7} cm/s), slično matriksima sa glinovitim sadržajem, su poželjni da bi se smanjila mogućnost migracije kontaminanata (*Technology and Council, 2011*).

Određivanje hemijske potrošnje kiseonika (HPK) u procednoj vodi izvršeno je prema metodi SRPS ISO 6060:1994, tačke 1-1. Za određivanje hlorida u procednoj vodi korišćena je metoda SRPS ISO 9297:1997, u potpunosti od tačke 1 do tačke 8 standarda, sa izmenom SRPS ISO 9297/1:2007. Određivanje sulfata vršeno je u skladu sa metodom P-V-44A (A2) iz priručnika Voda za piće. Za određivanje biološke potrošnje kiseonika korišćena je manometarska tehnika prema uputstvu proizvođača opreme Velp Scientifica Italija, Lowibond i WTW. Određivanje ukupnog organskog ugljenika (TOC) izvršeno je u skladu sa metodom SRPS ISO 8245:2007. Za ispitivanje toksičnosti sedimenta Velikog bačkog kanala, smeša sedimenta i imobilizacionig agenasa, kao i procednih voda na *Vibrio fischeri* bakterijama korišćena je standardna metoda ISO 11348- Kvalitet vode- određivanje efekta inhibicije uzoraka vode na emisiju svetlosti *Vibrio fischeri* (ispitivanje luminescentnim bakterijama), koja se primenjuje na sveže pripremljene bakterije, na liofilizirane bakterije (eng. freeze-dried) i na isušanim tečnim uzorkom bakterija (eng. liquid-dried) (British Standard, 2008).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Karakterizacija nanomaterijala

Karakterizacija nanomaterijala stabilizovanog nativnom glinom obuhvatala je određivanje teksturalnih karakteristika (specifične površine, zapremine pora), morfologije i hemije površine (SEM, TEM, XRD), dok je karakterizacija nanomaterijala na bazi zelene sinteze obuhvatala pored navedenih analiza i EDS, FTIR analize kao i test toksičnosti-inhibicije luminiscencije *Vibrio fischeri* bakterija.

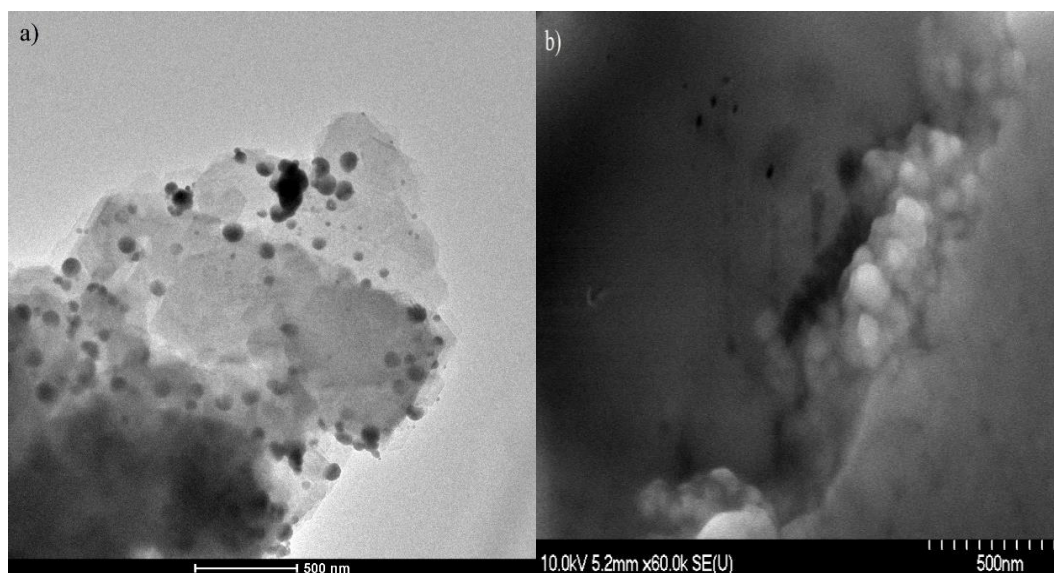
4.1.1. Karakterizacija nano Fe(0) stabilisanog nativnom glinom

Nanočestice gvožđa podležu procesima aglomeracije i oksidacije, usled veoma niskih vrednosti za dimenzije nanočestica kao i zbog nestabilne velike specifične površine. Prilikom ovih reakcija površina nanočestice gvožđa dobija strukturu sličnu lancu (Tomašević i sar., 2014), pri čemu se na taj način smanjuje njegova reaktivnost sa različitim kontaminantima životne sredine. Kao jedno od rešenja koja su ispitivana jeste upotreba različitih poroznih materijala za oblaganje (stabilizaciju) nano Fe(0). Materijal za stabilizaciju je izabran na osnovu svojih mnogobrojnih karakteristika, kao i efikasnosti koje su gline pokazale u slučaju stabilizacije nanočestica gvožđa i njihove dalje primene u tretmanu kontaminiranog sedimenta (Tomašević i sar., 2014), odnosno uklanjanja metala iz vodenih rastvora (Uzum i sar., 2009; Shi i sar., 2011). Nativna glina poseduje veliku mehaničku čvrstoću i visok jonski izmenjivački kapacitet, pogodan za adsorpciju toksičnih metala. Primenom BET strukturne analize, primećena je viša vrednost specifične površine stabilisanih nanočestica nego same nativne gline (Tabela 14). Dobijeni rezultati pokazuju da su nanočestice gvožđa ravnomerno distribuirane na površini gline (Kerkez i sar., 2014). Takođe je primetna viša vrednost ukupne zapremine pora nano Fe(0) u odnosu na nativnu glinu, što potvrđuje prisustvo mezopora formiranih interkalarnim vezama između nanočestica. Ovaj zaključak je u saglasnosti sa ispitivanjima dobijenim za slične materijale, kao što su kaolinit i montmorilonit (Son i sar., 2012; Ayodele i Hameed, 2013). Nije potvrđeno prisustvo mikropora kako je i pokazano u tabeli 14.

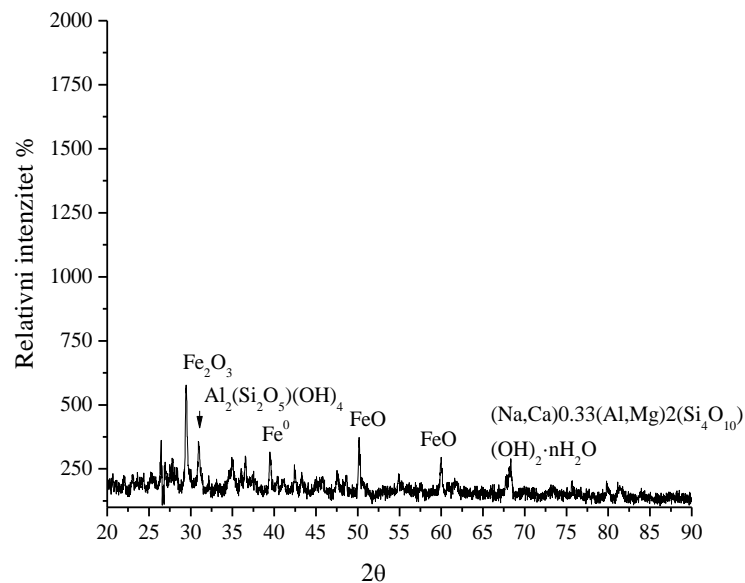
Tabela 14. Strukturna analiza nativne gline i NC-nZVI

<i>Parametar</i>	<i>Nativna glina</i>	<i>NC-nZVI</i>
<i>BET (m²/g)</i>	8,7	9,6
<i>Mikropore t-test (cm³/g)</i>	0	0
<i>BJH ukupna zapremina pora (cm³/g)</i>	0,048	0,080

Distribucija i morfologija NC-nZVI je prikazana na mikrografima TEM-a i SEM-a (Slika 19). Kao što se može primetiti sa SEM mikrografije stabilizacija nano Fe(0) pokazuje dobar primer disepzrije ovih čestica na površini nativne gline, pri čemu nema primetne aglomeracije. Ovakva razmatranja su u skladu sa objašnjenjem datim od strane Wang i sar., 2010 koje glasi da se jon Fe^{3+} nalazi uglavnom u heksagonalnoj prizmi kristalne rešetke u blizini površine gline ponašajući se na taj način kao “seme” za dalji rast Fe(0), rezultujući disperzijom ovih nanočestica na površini gline. Prečnici nanočestica približno sfernog oblika, su se kretali od 20-80 nm, kao što se može i videti sa slike 19, dobijene pomoću analize na transimitujućem elektronskom mikroskopu. Analiza NC-nZVI difrakcijom X zracima pokazala je prisustvo pika Fe(0) na $2\theta \sim 40^\circ$, kao i prisustvo Fe_2O_3 na $2\theta \sim 30^\circ$, odnosno FeO na $2\theta \sim 50^\circ$ i 60° stepeni. Prisustvo ovih pikova je posledica formiranja “ljuska” strukture oko jezgra nanočestice gvožđa, pri čemu ovi oksidi učestvuju i doprinose mehanizmu uklanjanja različitih polutanata (Nurmi i sar., 2005; Li i Zhang, 2007). Na XRD difraktogramu (slika 20) su takođe identifikovani pikovi kaolinita, montmorilonita, kao i manji pikovi koji potiču iz unutrašnje strukture gline (Shi i sar., 2011).



Slika 19. TEM (a) i SEM (b) mikrografije nano Fe(0) stabilisanog nativnom glinom



Slika 20. XRD difraktogram nano Fe(0) stabilisanog nativnom glinom

4.1.2. Karakterizacija “zelenog” nano Fe(0)

Karakterizacija pripremljenih biljnih ekstrakata (hrasta i crnog duda)

U drevnim vremenima, polifenoli, pronađeni u biljnim ekstraktima pronašli su svoju funkciju prilikom štavljenja životinjske kože, pri čemu još uvek tada nije bilo dovoljno podataka o svim funkcionalnim grupama i mogućnostima široke primene polifenola. U današnje vreme poznat nam je veliki broj polifenola izdvojenih iz biljnih ekstrakata, koji obuhvataju višemolekularna jedinjenja sa aromatičnim prstenovima i hidroksilnim funkcionalnim grupama, a koja su našla različitu primenu između ostalog i za sintezu nanočestica gvožđa (Wang, 2013). Sadržaj ukupnih fenola u uzorcima ekstrakata određen je Folin-Ciocalteu-ovom metodom i izražen je preko sadržaja galne kiseline u mg ekvivalenata galne kiseline po gramu suvog ekstrakta. U tabeli P-2 u prilogu date su vrednosti koncentracije galne kiseline i apsorbancije datih rastvora na 760 nm pomoću kojih je konstruisana kalibraciona kriva koja je prikazana na slici P-1, dok su u tabeli P-3 prikazane vrednosti ukupnog sadržaja fenola dobijene ovim testom. Ovaj test određuje se u cilju mogućnosti primene biljnog ekstrakta za sintezu ovog tipa nanomaterijala, iz razloga što polifenoli imaju dvojaku funkciju prilikom sinteze, naime predstavljaju redukciono sredstvo soli Fe(III), a takođe su i sredstva za stabilizaciju nanočestica (Weng i sar., 2013). Pored ovih karakteristika fenoli su jedinjenja sa veoma visokim antioksidativnim kapacitetom, što direktno utiče na formiranje strukture i veličine čestica nano Fe(0) (Borja i sar., 2015). Primećene su slične vrednosti koncentracija dobijenih za sadržaj ukupnih fenola kao i za antioksidativni kapacitet određen FRAP metodom (što takođe pokazuje bliskost između ova dva parametra, kako je i pokazano u dosadašnjim istraživanjima (Machado i sar., 2013). U tabeli P-4 date su vrednosti

koncentracije askorbinske kiseline i apsorbancije, kalibraciona kriva (slika P-2), dok su u tabeli P-5 prikazane vrednosti antioksidativnog kapaciteta dobijene FRAP testom. Dokazano je da ekstrakti dobijeni ekstrahovanjem osušenih listova biljaka imaju veće antioksidativne kapacitete zbog toga što sušenjem, voda isparava, i time dovodi do povećanja koncentracije antioksidansa u biljkama (Machado i sar., 2013). Pripremljeni biljni ekstrakti lišća hrasta, odnosno crnog duda, pokazali su umereno alkalne osobine rastvora, obzirom na dobijene pH vrednosti prikazane u tabeli 15. Koncentracije većine metala bile su ispod detekcionog limita, što dovodi do toga da ovako pripremljeni ekstrakti ne predstavljaju opasnost po zdravlje ljudi i životnu sredinu niti su ometajući faktor pri daljem istraživanju.

Reakcija između gvožđe(III)-jona i ekstrakata sa visokim sadržajem polifenola (lišća hrasta i crnog duda) produkuje zelene nanočestice gvožđa (0). Specifična površina “zeleno” produkovanih OL-nZVI i ML-nZVI određena je pomoću BET-a, i dobijene vrednosti su date u tabeli 16. Uporedivši specifičnu površinu zeleno produkovanih nanomaterijala i dobijenih u hemijskoj reakciji sa NaBH_4 (Chen i sar., 2011), dolazimo do zaključka da je specifična površina znatno manja, odnosno iznosi $1,45 \text{ m}^2/\text{g}$ za OL-nZVI i $1,30 \text{ m}^2/\text{g}$ za ML-nZVI. Niže vrednosti specifične površine se javljaju zbog toga što je površina zelenih nanočestica prekrivena organskim molekulima koji su sastavni deo polifenola i ostalim makromolekulima koji se nalaze u ekstraktu lišća hrasta odnosno crnog duda. Polifenoli imaju dvojaku funkciju, predstavljajući kaptirajuće (stabilizujuće) i redukujuće agense u sintezi zelenih nanočestica.

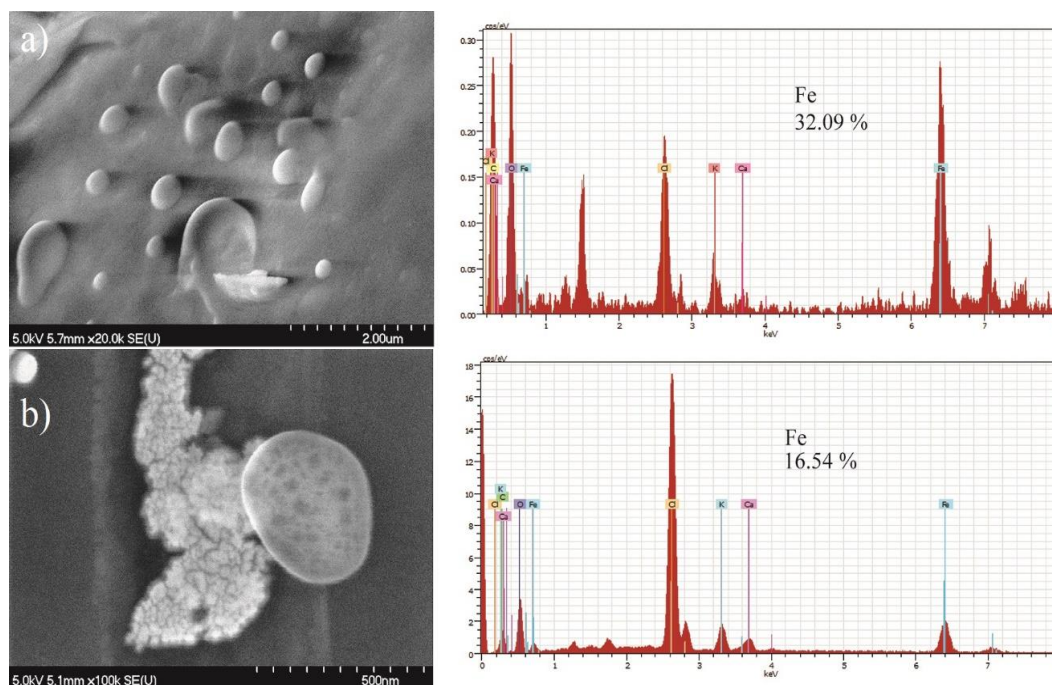
Tabela 15. Karakteristike biljnih ekstrakata

<i>Parameter</i>	<i>Ekstrakt lišća hrasta</i>	<i>Ekstrakt lišća crnog duda</i>
<i>pH</i>	7,55±0,21	7,30±0,26
<i>FRAP metod</i> (<i>mg eq. AA/l g bm</i>)	9296,4±512,7	11768,5±307,0
<i>Ukupni fenoli</i> (<i>mg eq. GA/l g bm</i>)	16287,2±1064,5	15398,5±1683,9
<i>Cu (mg/l)</i>	<DL	<DL
<i>Ni (mg/l)</i>	<DL	<DL
<i>Zn (mg/l)</i>	<DL	<DL
<i>Cd (mg/l)</i>	0,036	0,034
<i>Fe (mg/l)</i>	<DL	1,812

Tabela 16. Strukturna analiza OL-nZVI i ML-nZVI

<i>Parametar</i>	<i>OL-nZVI</i>	<i>ML-nZVI</i>
<i>BET (m²/g)</i>	1,45	1,30
<i>Mikropore t-test (cm³/g)</i>	0	0
<i>BJH ukupna zapremina pora (cm³/g)</i>	0,008	0,005

Ukoliko posmatramo SEM i TEM mikrografije (slika 21-22) nanočestice za oba materijala su sfernog oblika. Dispergovane su po komponentama koje sadrže ekstrakti lišća hrasta odnosno crnog duda (*Solimanzadeh i Fekri, 2017; Pirsahab i sar., 2019*). Primećeno je da nanočestice hrasta imaju ravnomerniju distribuciju, dok je kod nanočestica sintetizovanih pomoću ekstrakta lišća crnog duda ipak primećena blaga aglomeracija. Ovi rezultati mogu se objasniti činjenicom da koncentracije polifenola u ekstraktima lišća igraju ključnu ulogu u formiranju konačnih struktura i veličina nanočestica gvožđa, s obzirom da su polifenoli ključni redukcion i oblagajuć agensi. Međutim, to je takođe i u skladu sa različitim ponašanjem različitih ekstrakata lišća biljaka. Hemijski sastav i struktura jedinjenja prisutnih u ekstraktu lišća biljke reaguje sa nanočesticama utičući na njen rast, oblik i veličinu. Neke zeleno sintetizovane nanočestice imaju tendenciju formiranja na površini komponenata ekstrakta lišća, agregate različitih veličina čestica od 40-200nm. To se pripisuje i tome da se neke komponente u ekstraktu lišća adsorbuju na formirane okside gvožđa unutar same nanočestice. Međutim, kod drugih nanončestica sintetizovanih npr. ekstraktima lišća hrasta i zelenog čaja, one održavaju svoj prvobitni oblik i veličinu usled toga što komponente u ekstraktu deluju i kao stabilizujuć i oblagajuć/pokrivajuć agensi, koji na taj način štite Fe^0 od oksidacije kada je u kontaktu sa vazduhom i održavaju reaktivnost i specifičnu površinu nanočestica gvožđa (*Machado i sar., 2013*).



Slika 21. SEM/EDS analize „zelenog” nano $Fe(0)$ produkovanog ekstraktima lišća hrasta (a) i crnog duda (b)

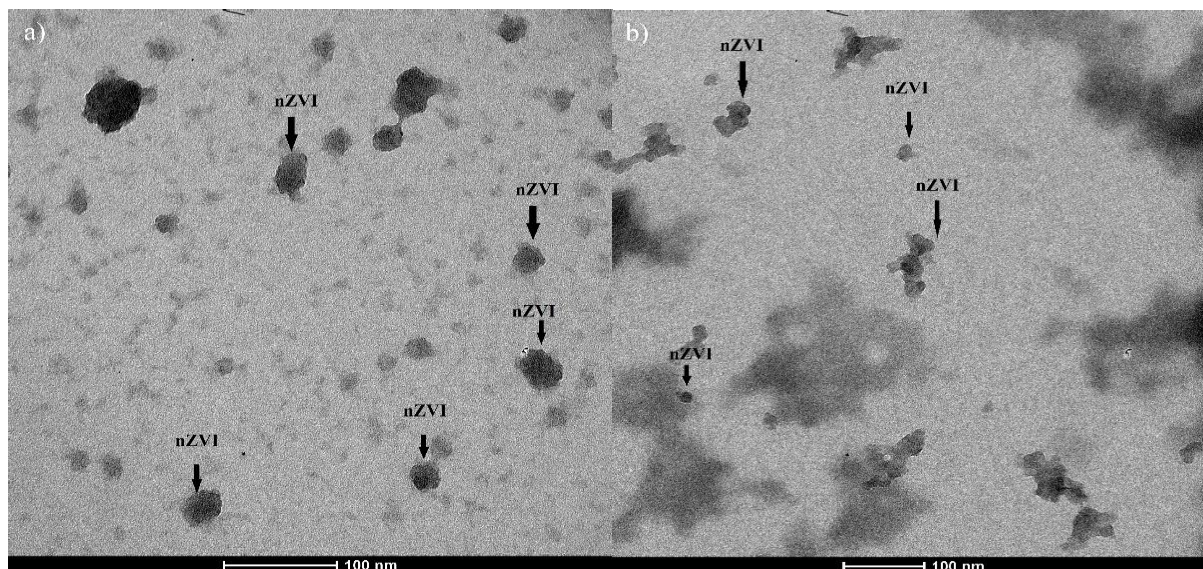
Za dalju potvrdu uloge ekstrakta hrasta i crnog duda u sintezi nanočestica, izvršena je elementarna kvalitativna hemijska analiza pomoću EDS-a i prikazana u tabeli 17. Dati su EDS spektri (Slika 21) gde su na površini sintetisanog nanomaterijala pored gvožđa identifikovani i

pikovi ugljenika, kiseonika, hlora, kalcijuma i kalijuma. Ugljenik i kiseonik uglavnom potiču od karbonilnih grupa polifenola i drugih molekula koji sadrže C u biljnim ekstraktima (Huang i sar., 2014). Visoka koncentracija Cl pripisuje se soli FeCl₃, koja je upotrebljena za sintezu OL i ML-nZVI. Elementi kalijum i kalcijum potiču od biljnog ekstrakta, jer su ovi elementi presudni za rast biljaka i postoje u svakoj živoj biljnoj ćeliji (Kecić i sar., 2018). Osim pomenutog, takođe se može uočiti da je Fe pik koristeći ekstrakt hrasta viši od ekstrakta crnog dudu, gde je procenat Fe iznosio 32,09 i 16,54 wt%, respektivno. Ovo se objašnjava višim koncentracijama polifenola u ekstraktu hrasta, gde su čestice dobro dispergovane, uzrokujući smanjenje njihove veličine (Huang i sar., 2014). Prikazane vrednosti elementarnog sastava ovih zelenih nanomaterijala mogle bi biti od pomoći pri rasvetljavanju elementarnog sadržaja na površini nano Fe(0) kao i u njegovoj neposrednoj blizini. Takođe ovim rezultatima možemo objasniti odsustvo magnetnih osobina na površini nanočestica produkovanih zelenom metodom (Wang i sar., 2014).

TEM mikrografije prikazane na slici 22 potvrđuju formiranje nanočestica gvožđa i pokazuju da su čestice sfernog oblika bez primetne aglomeracije u slučaju OL-nZVI, koja bi mogla usloviti gubitak aktivnosti samih čestica, odnosno sa primetnom u pojedinim delovima blagom aglomeracijom (tipa „oblaka“) u slučaju ML-nZVI (Machado i sar., 2015; Shubair i sar., 2018; Dongsheng i sar., 2019). Fizička i hemijska osobina rastvora (ekstrakta lišća) utiče na strukturu aglomeracije nanočestica, što znači da su posmatrane strukture direktno povezane sa vrstom lišća, odnosno njegovim poreklom, sazrevanjem, vlagom, plodnošću i pH zemljišta na kome je raslo, intenzitetom svetlosti, kao i temperaturnim stresom (Barrajon-Catalan i sar., 2010). Prečnik čestica se okvirno kretao od 10-30 nm. Slični rezultati su predstavljeni u Machado i sar. (2013) istraživačkom radu za nano Fe(0) sintetisanog pomoću ekstrakta lišća nara i dudu. Pored toga poznato je da se ekstrakti lišća ponašaju i kao agensi za disperziju i kao agensi za oblaganje (inkapsuliranje), čime se na taj način minimizuje oksidacija i aglomeracija nanočestica (Nadagouda i sar., 2010).

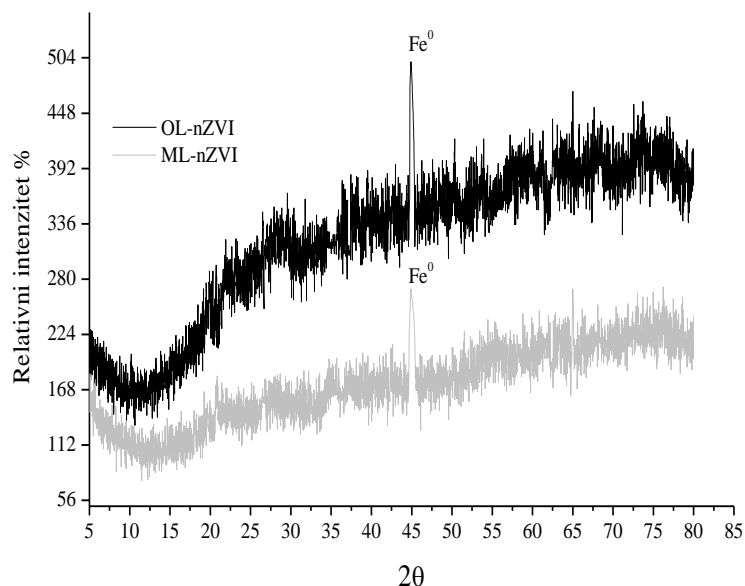
Table 17. Procentulani sastav elemenata OL-nZVI i ML-nZVI nakon EDS analize

<i>Element (wt%)</i>	<i>OL-nZVI</i>	<i>ML-nZVI</i>
<i>Ugljenik</i>	33,3	23,1
<i>Gvožđe</i>	32,1	16,5
<i>Kiseonik</i>	23,7	23,2
<i>Hlor</i>	7,91	30,4
<i>Kalijum</i>	2,38	4,20
<i>Kalcijum</i>	0,570	2,51



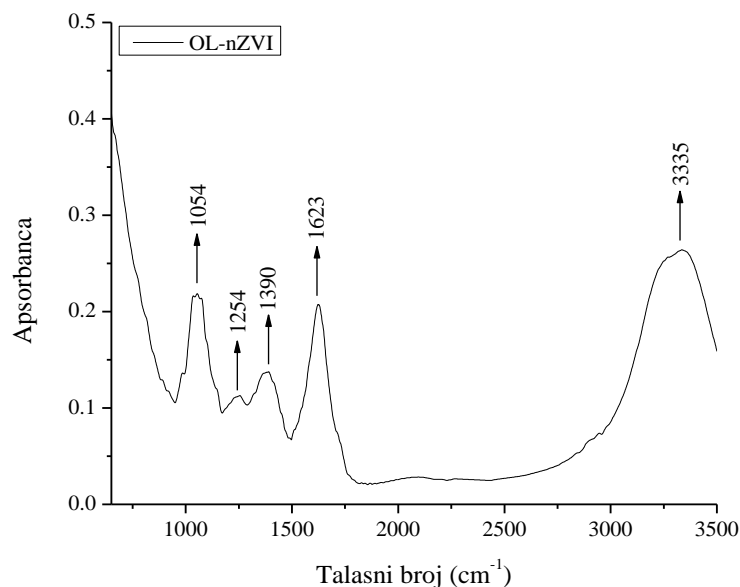
Slika 22. TEM mikrografije „zelenog“ nano $Fe(0)$ produkovanog ekstraktima (a) lišća hrasta i (b) crnog duda

Difraktogrami dobijeni XRD analizom (Slika 23) OL-nZVI i ML-nZVI pokazuju karakterističan pik na približno 45° i 65° stepenu 2θ difrakcionog ugla, ukazujući na to da Fe^0 predstavlja glavnu strukturnu komponentu ispitivanih nanomaterijala (Song i sar., 2019; Wu i sar., 2019). Međutim, primećen je izuzetno slab signal u preostalom području grafika, potvrđujući da se zelenom metodom produkuju amorfnе nanočestice gvožđa (Njagi i sar., 2011; Kumar i sar., 2013; Machado i sar., 2015). Amorfne supstance imaju uređen raspored čestica samo na kraćoj udaljenosti, ne i na celom prostoru. Udaljenost između čestica nije jednaka u svim delovima, tako da ne dolazi do stvaranja privlačnih sila između pojedinačnih nanočestica. Takođe, u vrlo malim kristalima veliki broj molekula se distribuira uglavnom na površini ili u njenoj blizini, zbog površinskih efekata koji izobličuju položaj čestica i smanjuju raspored čestica. Na taj način potvrđena je razlika između „zeleno“ sintetisanog nano $Fe(0)$ i dobijenog u reakciji sa natrijum bor-hidridom (Zha i sar., 2014).

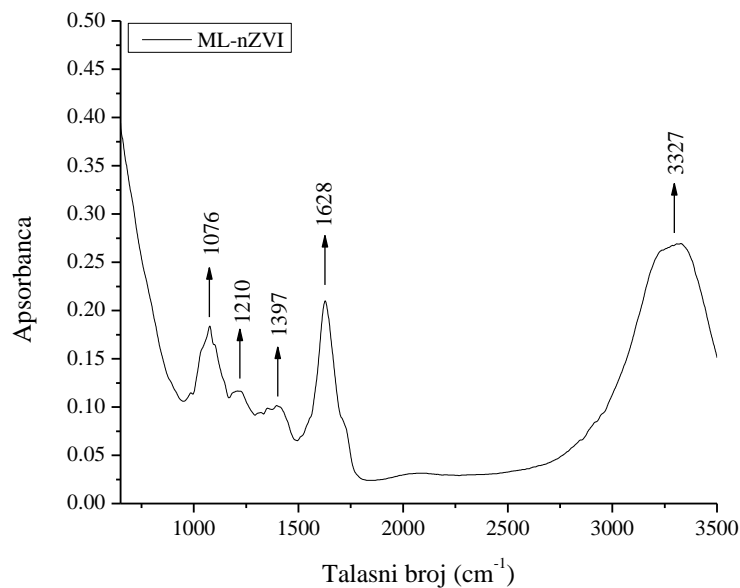


Slika 23. XRD difraktogram „zelenog“ nano Fe(0)

Kvalitativni sastav OL-nZVI i ML-nZVI određen je putem FTIR spektra, prikazanom na slikama 24-25. Podaci o aktivnim funkcionalnim grupama na površini sintetisanog nanomaterijala i vibracijama hemijskih veza u molekulima korišćeni su kako bi se bolje razumele površinske strukture i funkcionalne karakteristike „zeleno“ sintetisanog nano Fe(0). FTIR analiza je identifikovala 5 pikova. Pikovi u opsegu od $1000\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ pripisuju se istežućoj vibraciji hidroksilne grupe u molekulima karboksilne kiseline. Drugi maksimum za OL-nZVI na 1623 cm^{-1} odnosno za ML-nZVI na 1628 cm^{-1} odgovara vibracijama istezanja C=C veze polifenolnih komponenti, koje su prisutne na površini nanočestica. Treći pik, identifikovan na 1390 cm^{-1} (OL-nZVI), i u slučaju ML-nZVI na 1397 cm^{-1} povezan je sa vibracijama rotacije i klackanja C-H veze u molekulu. Prisustvo epoksidnih prstena u molekulu je potvrđeno pikom na 1254 cm^{-1} (OL-nZVI), odnosno 1210 cm^{-1} (ML-nZVI) dok maksimum na 1054 cm^{-1} (OL-nZVI) i u slučaju ML-nZVI na 1076 cm^{-1} ukazuje na prisustvo C-C vibracija istezanja, kao i C=C, C-O-C i O-H vibracija. Identifikovani pikovi karakterističnih funkcionalnih grupa su potvrđeni i u radu autora Wang i sar. (2014); Shahwan i sar. (2011). Analiza FTIR spektra potvrdila je prisustvo funkcionalnih grupa izvedenih iz polifenola, što opravdava njihovu ulogu kao stabilizacionih agenasa nanočestica. Na FTIR spektrima nije uočen nijedan pik koji odgovara oksidima gvožđa, što se može i pretpostaviti s obzirom da se na površini Fe(0) nalaze polifenoli, koji imaju ključnu ulogu u karakterizaciji nanočestica.



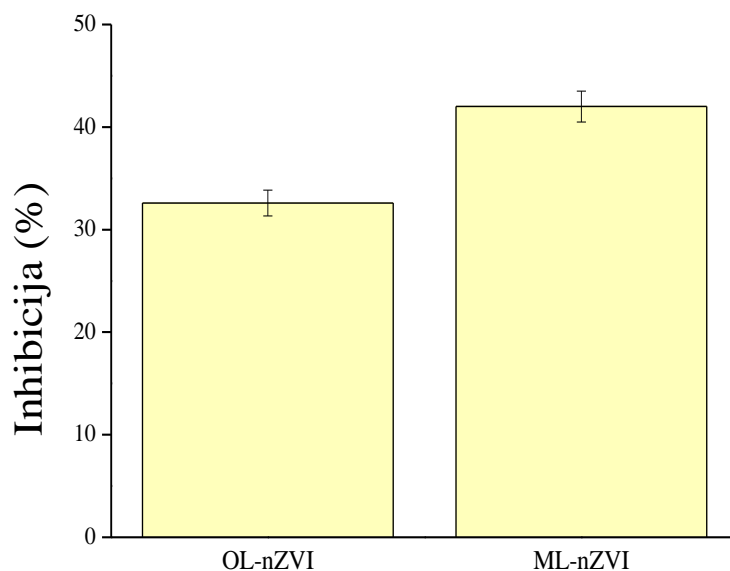
Slika 24. FTIR spektar nano Fe(0) produkovanog pomoću lista hrasta



Slika 25. FTIR spektar nano Fe(0) produkovanog pomoću lista dudu

Evaluacijom toksičnosti OL-nZVI i ML-nZVI uzorka, primenom metode ISO 11348, pokazana je inhibicija dejstva *Vibrio fischeri* bakterija od 33, odnosno 42%, respektivno (Slika 26). Budući da je utvrđen procenat inhibicije niži od 50%, potvrđeno je da su zeleni nanomaterijali netoksični i primenljivi za dalju remedijaciju medijuma životne sredine.

Dobijeni rezultati karakterizacije ukazuju na to da nano Fe(0) čestice mogu biti pripremljene sa ekstraktom hrastovog lišća i lišća crnog dudu stabilne i sa minimalnom aglomeracijom i da predstavljaju alternativu hemijskoj sintezi jer deluju kao jeftini redukcion i stabilizacioni agensi. Putem „zelene“ sinteze (pomoću ekstrakta lišća hrasta i crnog dudu) uspostavili smo ekološki prihvatljiv, jednostavan, isplativ i brz pristup za produkciju nanočestica gvožđa.



Slika 26. Inhibicija luminiscencije Vibrio fischeri bakterija za OL-nZVI i ML-nZVI

4.2. Karakteristike sedimenta Velikog bačkog kanala (VBK)

Usled veoma kompleksne prirode sedimenta neophodno je analizirati njegove geohemijske karakteristike koje u značajnoj meri utiču na bioraspodivnost teških metala. Glavne karakteristike sedimenta Velikog bačkog kanala prikazane su u tabeli 18.

Tabela 18. Fizičko-hemijske karakteristike sedimenta

<i>Parametar</i>	<i>Vrednost</i>
<i>pH</i>	$7.81 \pm 0,03$
<i>Ep</i> ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	$446 \pm 0,02$
<i>Glina</i> (%)	$15,1 \pm 0,32$
<i>Vlaga</i> (%)	$72,5 \pm 0,96$
<i>Suva materija</i> (%)	$27,5 \pm 0,14$
<i>Organska materija</i> (%)	$12,0 \pm 0,15$
<i>TOC</i> (%)	$14,8 \pm 0,26$

pH vrednost sedimenta je neutralna, dok elektroprovodljivost ukazuje na umeren sadržaj neorganskih i organskih jona u sedimentu. Procentualni sadržaj vlage iznosio je 72,5 %, što

uslovljava sadržaj suve materije od 27,5 %. Sadržaj organske materije, izražen kao gubitak žarenjem, iznosio je 11,9 %. Mineralni deo frakcije manje od 2 μm je iznosio 15,08 % suve mase sedimenta, a frakcije 2 – 63 μm od 6,80-47,43 % suve mase sedimenta. Podaci o veličini čestica sedimenta (udeo frakcije gline – ispod 2 μm) i sadržaju organske materije korišćeni su za korekciju analitički određenih koncentracija metala, kako bi se moglo izvršiti određivanje klase sedimenta prema nacionalnom zakonodavstvu, jer su kriterijumi kvaliteta dati za standardni sediment sa 10 % organske materije i 25 % gline („*Sl.glasnik RS*“, br. 50/12). Pseudo-ukupni sadržaj metala u početnom uzorku sedimenta prikazan je u tabeli 16 i kvalitet sedimenta je upoređen sa Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („*Sl.glasnik RS*“, br. 50/12). Nacionalna regulative obuhvata dve numeričke vrednosti: ciljnu i remedijacionu. Ciljna vrednost je niža vrednost, osnovna koncentracija ispod koje se zna ili pretpostavlja da element/jedinjenje ne utiču na prirodne osobine sedimenta. Remedijaciona vrednost je viša vrednost, maksimalna tolerantna koncentracija iznad koje se zahteva remedijacija.

Koncentracije metala su prvo korigovane na standardni sediment i zatim klasifikovane u skladu sa nacionalnom regulativom. Kvalitet sedimenta je određen na osnovu parametara koji je bio u najlošijoj kategoriji, kako to predviđa model. Rezultati prikazani u tabeli 19 ukazuju da je, u odnosu na ispitivane metale zagađeni sediment 4. klase sa aspekta koncentracije bakra, 3. odnosno 2. klase sa aspekta nikla, kadmijuma i cinka, respektivno. Sediment koji je klasifikovan u četvrtu i treću klasu prema pomenutoj Uredbi smatra se zagađenim, pri čemu je neophodan tretman takvog sedimenta pre daljeg odlaganja u životnu sredinu. Sediment druge klase (Cd, Zn) smatra se neznatno zagađenim. Prilikom dislokacije dozvoljeno je odlaganje bez posebnih mera zaštite u pojasu širine do 20 m u okolini vodotoka („*Sl.glasnik RS*“, br. 50/12). Na osnovu dobijenih rezultata, prilikom laboratorijskog izvođenja eksperimenta fokus istraživanja bio je na metalima u trećoj i četvrtoj klasi, dok se fokus istraživanja proširio na sva četiri metala tokom eksperimenta na pilot skali (poglavlje 4.4) kako bismo prikupili dovoljno podataka o efikasnosti primene materijala (stabilizacionih agenasa) u tretmanu sedimenta, kao i pronašli trajnije rešenje sanacije pomenutog lokaliteta.

Pseudo-ukupni sadržaj metala u kontaminiranim uzorcima sedimenta je slab indikator biodostupnosti, pokretljivosti/mobilnosti ili toksičnosti metala u životnoj sredini. Ova svojstva često zavise od različitih hemijskih formi vezivanja između teških metala i čvrste faze. Pokretljivost, toksičnost, biodostupnost sedimenta ili potencijalni rizik po životnu sredinu se menja zavisno od faze u kojoj sediment vezuje metale. Sekvencijalna ekstrakcija se koristi upravo radi utvrđivanja formi vezivanja teških metala u uzorcima sedimenta, omogućavajući korisne informacije i tako ukazujući na potencijalne rizike po životnu sredinu (Wang i sar., 2014; Li i sar., 2016).

Tabela 19. Rezultati pseudo-ukupnog sadržaja metala u sedimentu Velikog bačkog kanala

<i>Metal</i>	<i>Izmerena vrednost</i>	<i>Korigovana vrednost</i>	<i>Ciljna vrednost</i>	<i>Remedijaciona vrednost</i>	<i>Klasifikacija prema parametru</i>
	<i>mg/kg</i>				
<i>Cu</i>	381,4	440,04	36	190	4
<i>Ni</i>	79,3	111,02	35	210	3
<i>Cd</i>	2,29	2,40	0,8	12	2
<i>Zn</i>	464,26	575,19	14	720	2
<i>Cr</i>	145,22	181,53	55	380	1
<i>Pb</i>	60,99	67,33	85	530	0
<i>As</i>	10,88	12,22	29	100	0

Klasa 0 – prirodni fon sedimenta, klasa 1 – neznatno zagađen sediment, klasa 2 – umereno zagađen sediment, klasa 3 – teško zagađen sediment; klasa 4 (4⁺) – ekstremno zagađen sediment

Prema kodu procene rizika (eng. risk assessment code RAC) izluživanje ukupnog sadržaja metala, iz kiselo/rastvorljivih i karbonatnih frakcija, u iznosu manjem od 1% može se smatrati bezbednim za akvatičnu sredinu. Nasuprot tome oslobađanje metala u istoj frakciji u količini od 1-10% predstavlja nizak rizik, 11-30% srednji rizik, 31-50% visok rizik, a preko 75% veoma visok rizik po akvatičnu sredinu (Jain, 2004). Primenom koda procene rizika primećeno je da je 61% bakra i 34% nikla prisutno u kiselo/rastvornoj i karbonatnoj frakciji početnog uzorka sedimenta Velikog bačkog kanala i time klasifikovano kao visoko rizična kategorija po životnu sredinu. Kako ovakav sediment predstavlja potencijalni rizik po životnu sredinu, podvrgnut je sekvencijalnoj ekstrakcionoj proceduri (Tabela 20) radi posmatranja distribucije metala u tretiranom sedimentu. Bakar se nalazi u oksidabilnoj frakciji vezan za organsku materiju, sulfide i u kiselo-rastvornoj frakciji, za razliku od Ni koji je distribuiran u svim frakcijama sedimentne faze, ali dominantna količina je dobijena u reducibilnoj i kiselo/rastvornoj frakciji sedimenta (Tabela 20). Vezivanje teških metala za Fe/Mn oksihidrokside (reducibilna faza) u sedimentima je posledica ispuštanja industrijskih otpadnih voda u reke i kanale, kao što je u ovom radu Veliki bački kanal (Relić i sar., 2012). Ovo naime predstavlja zabrinutost jer pirlikom promena oksido-redukcionog potencijala i nivoa kiseonika u kanalu, može doći do desorbovanja metala i sekundarnog zagađenja životne sredine. Vezivanje metala sa organskom materijom i sulfidima može se objasniti visokim afinitetom elemenata za huminskom kiselinom i sulfidima (Passos i sar., 2010). Visok procenat bakra prisutan u kiselo-rastvorljivoj frakciji sedimenta, takođe potvrđuje da ispitivani sediment potiče iz područja ispuštanja industrijskih otpadnih voda. U nezagađenim sedimentima teški metali su u najvećoj meri vezani za silikate i primarne minerale (Sungur i sar., 2014). Metali vezani na ovakav način u životnoj sredini smatraju se nedostupnim za žive organizme.

Tabela 20. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije sedimenta VBK

<i>Frakcija sedimenta</i>	<i>Cu</i> (mg/kg)	<i>Cu</i> (%)	<i>Ni</i> (mg/kg)	<i>Ni</i> (%)
<i>Kiselo-rastvorna</i>	232,23	61	26,76	34
<i>Reducibilna</i>	39,38	10	21,56	27
<i>Oksidabilna</i>	94,91	25	8,77	11
<i>Rezidualna</i>	14,85	4	22,20	28

Primenom metode ISO 11348, odnosno testa toksičnosti na početni uzorak sedimenta Velikog bačkog kanala, pokazana je inhibicija dejstva *Vibrio fischeri* bakterija od 39%. Budući da je utvrđen procenat inhibicije niži od 50%, potvrđeno je da je sediment Velikog bačkog kanala netoksičan sa ovog aspekta.

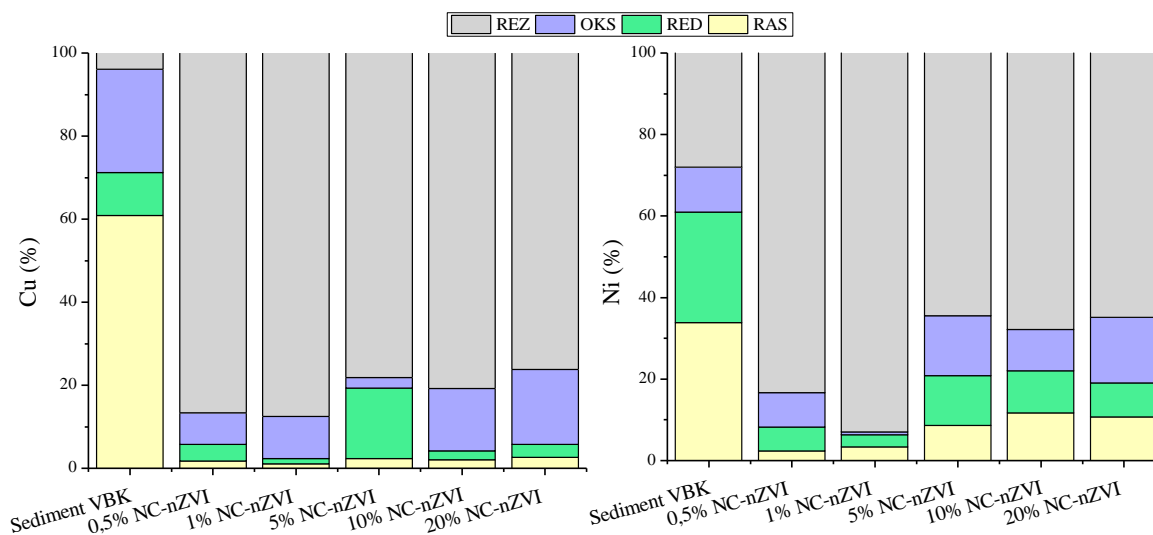
4.3. Laboratorijski eksperiment efikasnosti stabilizacije sedimenta pomoću nanomaterijala

Stabilizacija je jedan od najefikasnijih postupaka za smanjenje dostupnosti metala iz zagađenog sedimenta u životnu sredinu, pretvaranjem toksičnih ili potencijalno opasnih konstituenata u manje opasne produkte, imobilisane unutar čvrstog matriksa (*Li i sar., 2018*). Kao dobar imobilizacioni agens teških metala pokazao se nano Fe(0), nanomaterijal koji se uspešno koristi za remedijaciju lokacija kontaminiranih metalima (*Mueller i sar., 2012; Mukherjee i sar., 2016*). Međutim usled visoke reaktivnosti i sposobnosti aglomeracije, nano Fe(0) se oblaže/stabiliše glinama i tako pospešuje upotrebu nanomaterijala za remedijaciju sedimenta. Tomašević i sar. (2014) su u istraživanju pokazali da je stabilisanje nanočestica gvožđa kaolinitom i bentonitom, poboljšalo njihovu mobilnost u sedimentu nasuprot aglomeraciji. U tretmanima stabilizacije se koriste upravo gline kao dobri adsorbenti za metalne jone u vodenim rastvorima, jer poseduju visok kapacitet katjonske izmene i veliku specifičnu površinu. One imaju prednost jer ih ima u izobilju i tretman glinama predstavlja jednu od najjeftinijih tehnologija, te je sa ovog aspekta i odabrana za stabilizaciju nano Fe(0). Pored pomenute konvencionalne sinteze stabilisanja nanočestica glinama, u današnje vreme se sve više radi na principima zelene hemije, pa tako i na zelenoj sintezi nanočestica gvožđa iz ekstrakta različitih delova biljaka (list, koren, plod, cvet) (*Hoag i sar., 2009; Machado i sar., 2013; Chrysochoou i sar., 2018*). Ovako sintetisani nano Fe(0) se primenjuje za uklanjanje boja (*Hoag i sar., 2009; Shahwan i sar., 2011; Weng i sar., 2013*) i teških metala iz vodenih rastvora (*Chang i sar., 2014; Poguberović i sar., 2016*). Zahvaljujući pomenutim karakteristikama glina, koje takođe poseduju i polifenoli u ekstraktima lišća biljaka, moguće je izvršiti stabilizaciju nanočestica gvožđa i koristiti ih za imobilizaciju metala u tretmanu rečnog sedimenta.

4.3.1. Procena toksičnosti kao i raspodela metala na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure

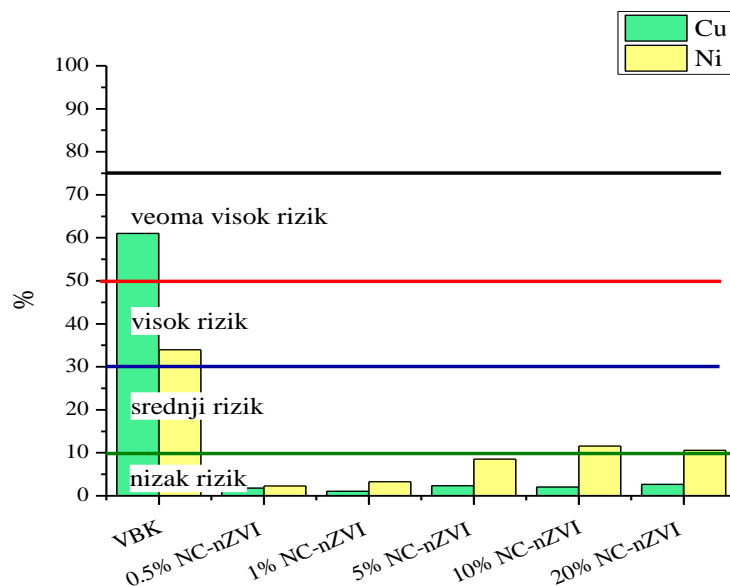
Sekvencijalna ekstrakcija smeša sedimenta sa NC-nZVI

Sekvencijalna ekstrakciona procedura primenjena je na smeše sedimenta i NC-nZVI kao imobilizacionog agensa nakon „starenja“ od 28 dana.



Slika 27. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeša sedimenta sa NC-nZVI za bakar (levo) i nikel (desno)

Kao što je prikazano na slici 27, oba metala već i pri dodatku najmanjeg procenta imobilizacionog agensa se nalaze u rezidualnoj fazi, vezani za minerale, što ih praktično čini nedostupnim za akvatične ekosisteme. Sve posmatrane smeše sa aspekta koncentracije bakra u rastvorljivoj/karbonatnoj fazi predstavljaju nizak rizik po akvatičnu sredinu, prema kodu procene rizika, dok sa aspekta nikla to je slučaj jedino za smeše sa 0,5%, 1% i 5% dodatog imobilizacionog agensa (Slika 28). Ostale smeše u slučaju nikla predstavljaju srednji rizik po akvatičnu sredinu, sa procentualnim udelom u izmenljivoj i karbonatnoj frakciji od 11,60%, odnosno 10,60%, respektivno (Jain, 2004). Kao najefikasnija se pokazala smeša 1% NC-nZVI, gde su procenti Cu, odnosno Ni u poslednjoj/rezidualnoj fazi veoma značajni od 87,5%, odnosno 93%. Uspešnost tretmana je opravdana, jer je mobilnost metala i potencijalna toksičnost smanjena u odnosu na početni uzorak sedimenta VBK (Slika 27) već i sa najmanjim udelom dodatog NC-nZVI. Gline kao stabilizujući agensi nanomaterijala su se u ovom tretmanu pokazali kao veoma efikasni, zahvaljujući tome što se gline inače ponašaju u životnoj sredini kao prirodni “sunderi” različitih polutanata, sa velikim jonskim izmenjivačkim kapacitetom i specifičnom reaktivnom površinom sposobnom za uklanjanje polutanata iz životne sredine (Tomašević, 2013).

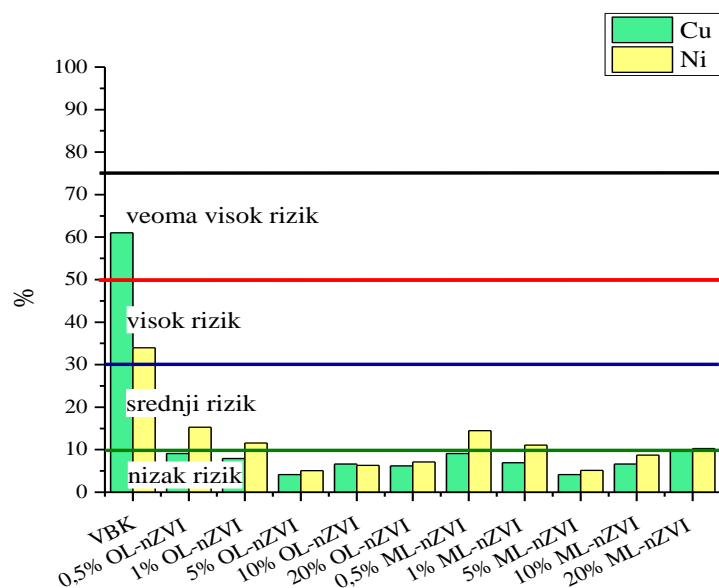


Slika 28. Kod procene rizika primenjen na smeše sedimenta sa NC-nZVI

Sekvencijalna ekstrakcija smeša sedimenta sa OL-nZVI i ML-nZVI

Veoma značajne niske vrednosti izluživanja metala se mogu primetiti u prvoj kiselo/rastvornoj i karbonatnoj frakciji tretiranog sedimenta, nakon dodavanja različite masene proporcije zelenih nanomaterijala. Smanjivanjem aktivne frakcije metala slabi se izluživanje metala u životnu sredinu čak iako metali nisu potpuno uklonjeni iz sedimenta (Dalmacija i sar., 2011; Xue i sar., 2018).

Primenom koda procene rizika sve smeše sedimenta sa OL-nZVI i ML-nZVI spadaju pod kategoriju niskog rizika jer su svi procenti smeša bili ispod 10% (Slika 29) sa aspekta izluživanja bakra. Ovo je takođe pokazalo smanjenje direktne toksičnosti metala (Wen i sar., 2016). Smanjenje mobilnosti nikla u svim smešama je bilo slabije nego u slučaju bakra, a smeše se mogu smatrati da poseduju nizak i srednji rizik po akvatičnu sredinu.



Slika 29. Kod procene rizika primenjen na smeše sedimenta sa OL-nZVI i ML-nZVI

Kao što slike 30-31 pokazuju, sa dodatkom od 5% imobilizacionog agensa, OL-nZVI i ML-nZVI, većina metala prelazi u rezidualnu frakciju gde su čvrsto vezani za kristalnu rešetku silikata. Značajan procenat metala, čak i sa dodatkom 0,5% OL-nZVI i ML-nZVI, je prešao iz promenljive u rezidualnu frakciju. Daljim povećanjem masenog udela nanomaterijala u smešama sa sedimentom pojačava se ovaj efekat. Smeša sedimenta sa 5% OL-nZVI i 5% ML-nZVI se pokazala najboljom (slika 30-31), sa procentom Cu u rezidualnoj frakciji od 76% i 73%, respektivno. U slučaju nikla, pokazana je slična situacija za obe pomenute smeše, sa procentom nikla u rezidualnoj frakciji od 81% i 80%, respektivno. Oksidabilna frakcija predstavlja manje labilne strukture koje su vezane za sulfide i organsku materiju, dok je rezidualna frakcija veoma vezana za čvrstu fazu sedimenta, gde metali nisu tako lako dostupni za akvatičnu sredinu (Pueyo i sar., 2008).

Može se zaključiti da se stabilizacija kao tehnika remedijacije pokazala efikasnom, s obzirom na procenat metala u rezidualnoj frakciji sedimenta i pomenutih smeša.

4.3.2. Ocena efikasnosti tretmana kontaminiranog sedimenta Velikog bačkog kanala sa NC-nZVI

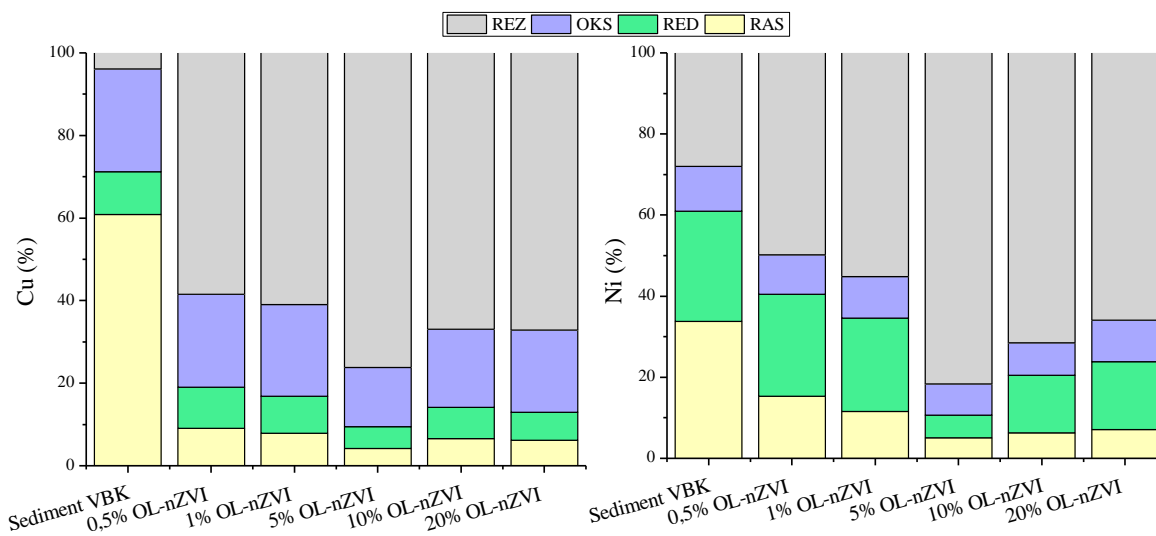
Kumulativne izlužene frakcije metala nakon tretmana smeše sedimenta sa NC-nZVI

Prikazani su kumulativni izluženi procenti metala (Cu, Ni) iz smeša sedimenta sa nZVI stabilisanim nativnom glinom kao funkcija vremena izlužavanja (Slika 33).

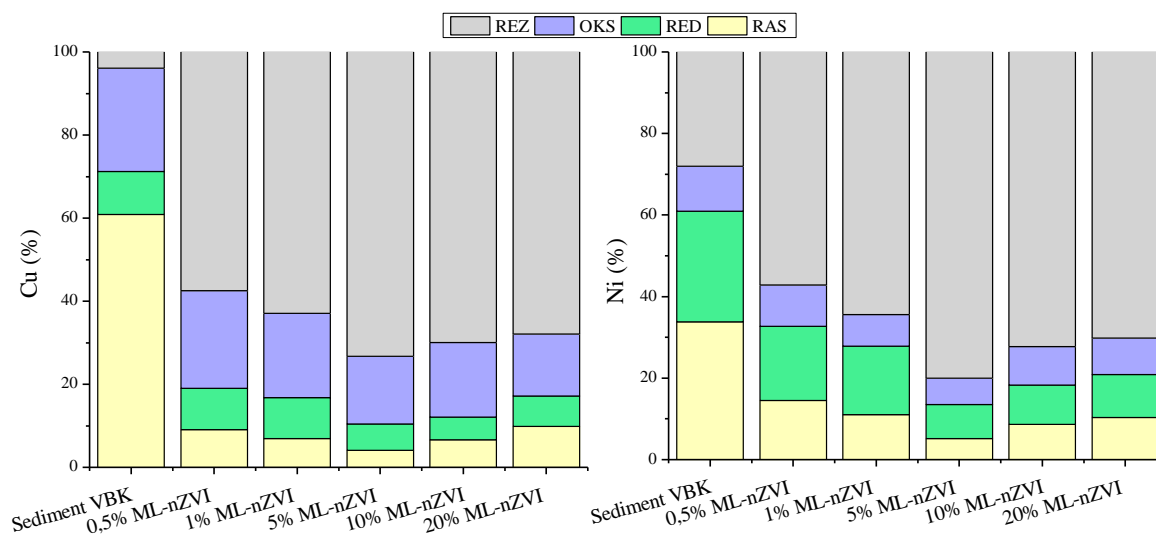
Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana u dejonizovanoj vodi kretali su se u opsegu:

- Od 0,04 % (smeša 10% NC-nZVI) do 2,99 % (smeša 5% NC-nZVI) za bakar

➤ Od 0,03 % (smeša 1% NC-nZVI) do 2,56 % (smeša 5% NC-nZVI) za nikl



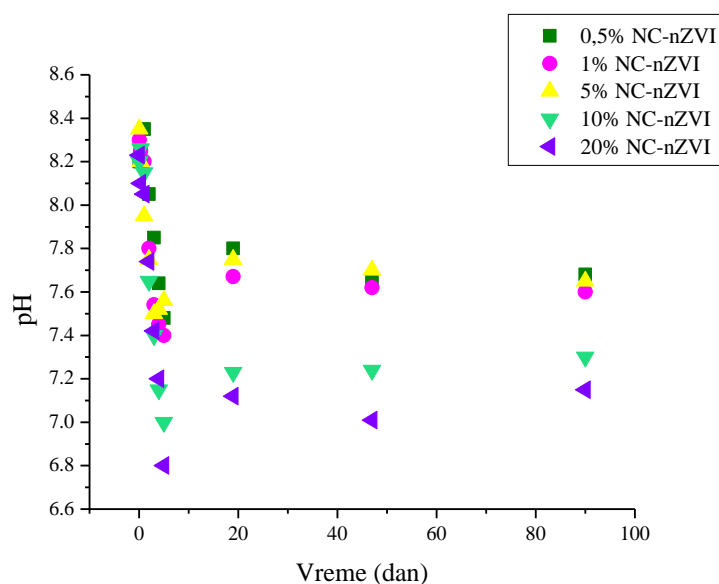
Slika 30. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeša sedimenta sa OL-nZVI za bakar (levo) i nikl (desno)



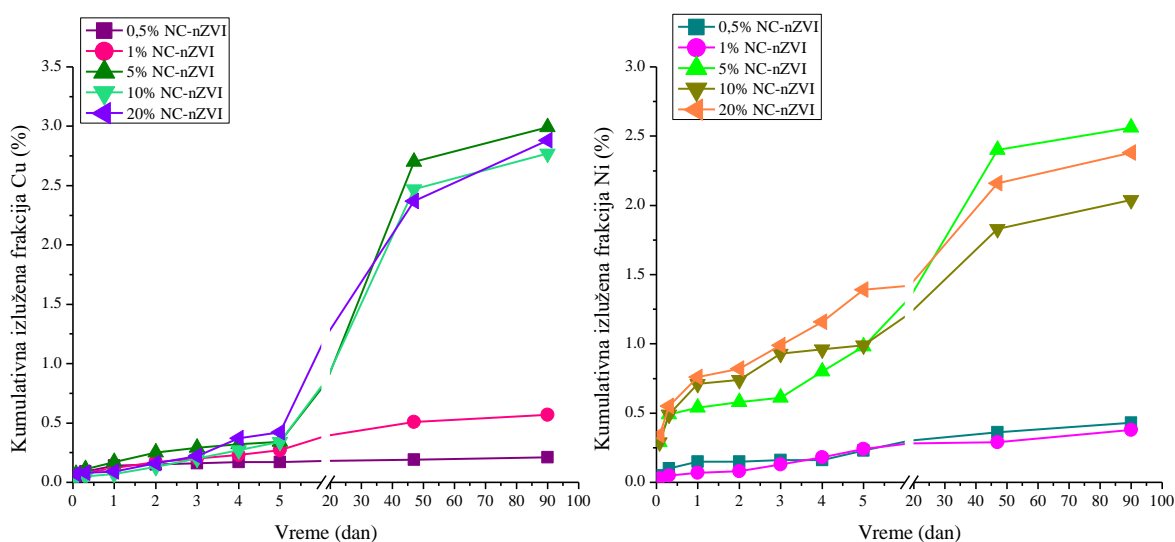
Slika 31. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeša sedimenta sa ML-nZVI za bakar (levo) i nikl (desno)

Ukoliko se kao kriterijum efikasnosti tretmana posmatra procenat izluženih metala onda se tretman sedimenta sa NC-nZVI pokazao vrlo efikasan, s obzirom da procenat izluživanja oba metala u svim smešama nije prelazio 3%. Minerali gline korišćeni da stabilizuju nanočestice gvožđa, pokazali su osim ove i svoju drugu funkciju, a to je da su se ponašali kao helatni (sekvestirajući) agensi za bakar i nikl. Generalno se može zaključiti da se sa porastom udela nano

Fe(0) stabilisanog nativnom glinom povećavao i procenat kumulativno izluženih metala. Na osnovu Pravilnika o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010) određuju se karakteristike otpada, odnosno na ovaj način tretiranog sedimenta. U našem slučaju pod neopasnim otpadom smatraju se sve smeše sa aspekta koncentracije nikla i bakra, te se ove smeše mogu bezbedno odlagati u životnu sredinu. Uporedo sa praćenjem kumulativne izlužene frakcije metala, analizirana je i promena pH vrednosti izluženog rastvora, kao što je prikazano na slici 32. Rastvori svih smeša sedimenta sa NC-nZVI su se kretali od slabo bazne do neutralne sredine, što je u skladu sa propisanim zahtevima metode. Nakon perioda od 47 i 90 dana došlo je do ustaljivanja pH vrednosti.



Slika 32. pH vrednosti u smešama sa NC-nZVI



Slika 33. Kumulativne izlužene frakcije metala Cu (levo) i Ni (desno) iz smeša sa NC-nZVI

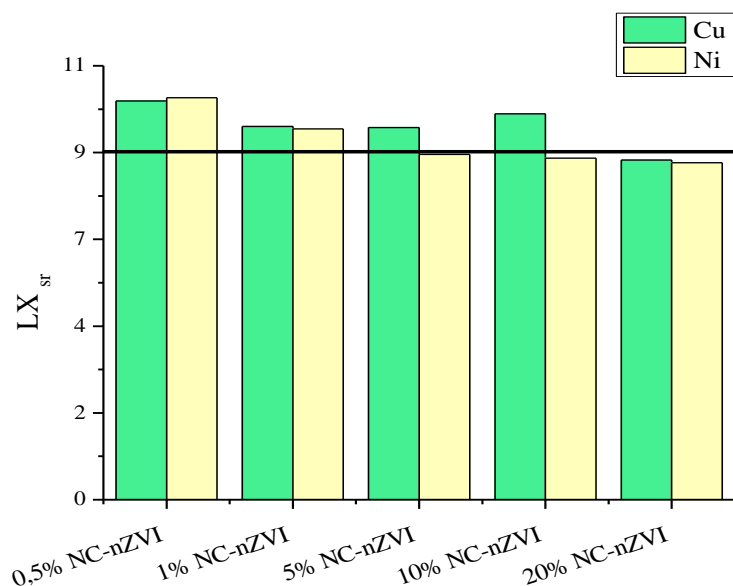
Vrednosti koeficijenta difuzije i indeksa izluživanja metala nakon tretmana stabilizacije smeša sedimenta sa NC-nZVI

Ako posmatramo srednje vrednosti koeficijenta difuzije prikazane u tabeli 21, možemo zaključiti da su metali (bakar i nikel) umereno mobilni, jer su se vrednosti koeficijenta difuzije kretale od $1,88E-09$ do $7,60E-10$, što se prema *Nathwaniju and Phillipsu* (1980) smatra umereno mobilnim metalima.

Tabela 21. Srednja vrednost koeficijenta difuzije \overline{De}

<i>Parametar</i>	\overline{De} (cm^2/s)	
	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>
<i>0,5% NC-nZVI</i>	2,74E-09	1,88E-09
<i>1% NC-nZVI</i>	4,09E-10	7,60E-10
<i>5% NC-nZVI</i>	3,74E-09	3,38E-09
<i>10% NC-nZVI</i>	3,36E-09	1,95E-09
<i>20% NC-nZVI</i>	3,85E-09	2,47E-09

Na slici 34 možemo primetiti srednje vrednosti indeksa izluživanja, gde ukoliko posmatramo efikasnost tretmana stabilizacije sa ovog aspekta u slučaju bakra, zaključujemo da se smeše sa 0,5% i 1% NC-nZVI mogu smatrati adekvatnim za „kontrolisanu” upotrebu, na primer za rehabilitaciju kamenoloma, zatvaranje laguna, kao osnova za puteve (LX vrednosti su iznad 9). Preostale smeše imaju LX vrednosti između 8-9 te se mogu bezbedno odlagati na deponiju, kako propisuje Kanadska agencija za zaštitu životne sredine (*Environment Canada, 1991*). Ako pak posmatramo LX vrednosti dobijene za nikel, sve smeše, osim 20% NC-nZVI, možemo smatrati efikasnim za „kontrolisanu” upotrebu. LX vrednost smeše sa 20% NC-nZVI iznosi 8,61, te se može bezbedno odlagati na uređene deponije. Ipak najlošiji kriterijum moramo uzeti u obzir, te sa aspekta efikasnosti i odlaganja ovako tretiranog sedimenta sa NC-nZVI, sve smeše zadovoljavaju kriterijum za bezbedno odlaganje na sanitarne deponije (*Environment Canada, 1991; Moon i Dermatas, 2006, 2007*).



Slika 34. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama sedimenta sa NC-nZVI; (—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

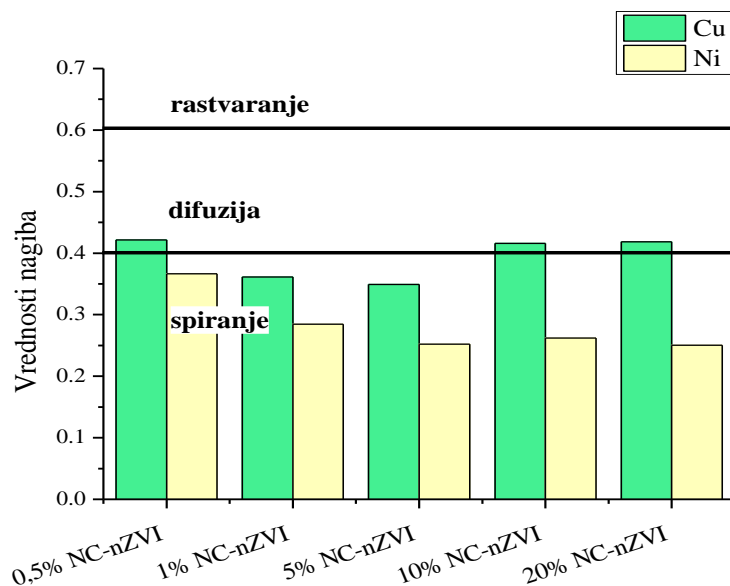
Glavni mehanizam izluživanja smeša sedimenta sa NC-nZVI

Mehanizam koji kontroliše izluživanje metala iz tretiranih smeša određuje se modelom difuzione teorije koju su razvili Groot i van der Sloot (1992). Tri mehanizma (*de Groot and van der Sloot, 1992; NEN 7341, 1992; NEN 7345, 1994*) koji potencijalno kontrolišu izluživanje metala (spiranje, difuzija i rastvaranje) se mogu odrediti na osnovu procene nagiba krive zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena.

Prema vrednosti nagiba iz zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala B_t (mg m^{-2}) i vremena može se odrediti mehanizam izluživanja (*ANS, 1986; NEN 7341, 1992; NEN 7345, 1994*):

- manje od 0,4 - površinsko spiranje
- 0,4-0,6 - difuzija
- veće od 0,6 – rastvaranje

Glavni mehanizam izluživanja posmatrajući sliku 35 je difuzija sa aspekta bakra, dok su vrednosti za nikel dosta niže od 0,4, pri čemu je mehanizam površinskog spiranja karakterističniji za ove smeše sedimenta sa NC-nZVI. U većini slučajeva, nakon površinskog spiranja, dalji mehanizam izluživanja kontaminanata je pod kontrolom difuzije.



Slika 35. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta sa NC-nZVI

Nanočestica $\text{Fe}(0)$ se sastoji od jezgra odnosno neporoznog Fe^0 koji predstavlja izvor (donor) elektrona, i od ljuske (spoljašnjeg omotača) koja predstavlja poroznu površinu od različitih hidr(oksida) gvožđa kao što su $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeOOH . Jezgro predstavlja reaktivnu površinu na kojoj se joni metala mogu redukovati, dok spoljašnji omotač omogućava adsorpciju katjona metala zahvaljujući koordinativnim vezama i elektrostatičkom privlačenju od strane hidr(oksida) gvožđa koji imaju visok afinitet ka katjonima metala. S obzirom da je spoljašnji sloj (ljuska), sačinjen od oksida i hidroksida porozan, upravo zbog toga je i podložan za adsorpciju metala kao i simultanu hemijsku redukciju metala. Specifični mehanizmi uklanjanja metala zavise od standardnog redoks potencijala (E^0) metalnog kontaminanta. Metali sa pozitivnijim E^0 nego Fe^0 (na primer, Cu) su preferencijalno uklonjeni redukcijom i taloženjem (precipitacijom) (Li i Zhang, 2007; Xue i sar., 2018). Metali sa neznatno/malo pozitivnijim E^0 od Fe^0 (na primer, Ni) mogu se ukloniti i redukcijom i adsorpcijom (Huang i sar., 2013). Oksidacija i ko(precipitacija) na gvožđe-oksidu su drugi mogući mehanizmi. Oni zavise od preovlađujućih geohemijskih uslova, kao što su pH vrednost, početna koncentracija i specifikacija metala. Glina takođe igra važnu ulogu u okruženju jer su prirodni „sunderi“ zagađujućih materija, vezujući anjone ili katjone izmenom jona ili adsorpcijom. Kada se kristali gline suspenduju u vodi, dolazi do hemijskih promena i supstitucije jona drugim katjonima i anjonima. Pored toga, joni se takođe mogu adsorbovati na ivicama kristalne rešetke gline i vršiti izmenu sa drugim jonima u vodi/sedimentu (Patel i sar., 2007). Nativna glina korišćena u ovom radu za stabilizaciju nanočestica gvožđa ponašala se kao helatno sredstvo za teške metale (Cu i Ni), a takođe i za nanočestice $\text{Fe}(0)$, što je u dobroj korelaciji sa BET specifičnom površinom native gline prethodno pomenutom i prikazanom u tabeli 11. Li i sar. (2014) su prikazali adsorpciju $\text{Cu}(\text{II})$ na nano $\text{Fe}(0)$. Mehanizam uklanjanja odredili su kao redoks reakciju u kojoj $\text{Cu}(\text{II})$ joni se redukuju

do Cu_2O i $\text{Cu}(0)$, dok Ni(II) joni do $\text{Ni}(0)$ (Li i Zhang, 2006). Ipak precipitacija i koprecipitacija se nameću kao još jedan vid mehanizma uklanjanja metala pomoću nanočestica gvožđa stabilisanim nativnom glinom. Imobilizacija bakra i nikla putem NC-nZVI zavisi od povećanja opsega pH vrednosti. Bakar se nalazi u dvovalentom stanju kad je pH vrednost manja od 6,5 i u obliku sledećih katjona (Cu(OH)^+ , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$) pri neutralnoj i blago alkalnoj pH vrednosti (7-9,5). Dominante forme nalaženja bakra iznad ovog opsega su anjonske, kao što je Cu(OH)_2 , zatim Cu(OH)_3^- i Cu(OH)_4^{2-} . Prilikom pH vrednosti iznad 6, dolazi do formiranja više molekula FeOOH na spoljašnjem sloju nanočestice gvožđa i precipitacije Fe(OH)_3 , koji je glavni okidač za precipitaciju bakra na spoljašnjem sloju NC-nZVI. Forme nalaženja nikla pri pH vrednosti približnoj 8,5 je u obliku Ni(OH)^+ , Ni(OH)_2 , Ni(OH)_3^- , zbog čega nikl retko precipituje na spoljašnjem sloju nanočestice, već se ko-precipituje prilikom formiranja FeOOH , kada je povoljan pH opseg za favorizovanje ove vrste reakcije (mehanizma uklanjanja) (Li i Zhang, 2007). Formiranje ovog koordinacionog jedinjenja jona nikla sa oksidima gvožđa je izvršeno pomoću površinskog kompleksiranja, koje zavisi od izoelektrične tačke NC-nZVI. Naravno pri vrednosti pH nižim od izoelektrične tačke, oksidi gvožđa su pozitivno naelektrisani, stoga ih neće privlačiti Ni(II) joni usled elektrostatičke repulzije.

Da sumiramo, na osnovu gore pomenutog, glavni mehanizam uklanjanja Cu(II) jona pomoću NC-nZVI je:

- redox reakcija redukcije pomoću nano $\text{Fe}(0)$,
- zatim mehanizam sekundarne precipitacije (uz prisustvo hidroksida gvožđa, bor-oksida, odnosno hidroksida, koji su podigli pH vrednost prilikom formiranja na spoljašnjem sloju čestice),
- delimične adsorpcije takođe na oksidima gvožđa i površini nativne gline.

U slučaju nikla, glavni mehanizam uklanjanja je:

- redoks reakcija redukcije između Ni(II) -jona i Fe^0 ,
- zatim adsorpcija na oksidima gvožđa i površini nativne gline,
- i delimična koprecipitacija (pomoću FeOOH).

Svi pomenuti mehanizmi su opisani datim reakcijama (11-16) u opštem delu. Krajnji produkti ovih reakcija su gvožđe-oksidi i hidroksidi, koji su benigni za životnu sredinu i predstavljaju minimalne rizike po životnu sredinu (Li i sar., 2017). Upravo ove osobine su i dovele do primene nano $\text{Fe}(0)$ za redukciju teških metala iz životne sredine.

DIN 38414-4 test

Rezultati izluživanja metala prema standardnom nemačkom testu izluživanja - DIN 38414-4 prikazani su u tabeli 22.

Na osnovu testa izluživanja DIN 38414-4 koji je izveden na ovim smešama, može se zaključiti da se na osnovu LAGA kriterijuma koje propisuje nemačka Državna radna grupa za otpad (LAGA, 1986) sve smeše mogu smatrati adekvatnim za dalje korišćenje otpada sa aspekta koncentracije oba metala. Vrednosti pH za sve smeše su u saglasnosti sa propisanim vrednostima, pri čemu su izluženi rastvori pokazali blago alkalne osobine, na šta utiče takođe upotreba glina kao poroznog

medijuma za stabilizaciju nanočestica gvožđa. Gline su poznate po svojim alkalnim osobinama rastvora.

Tabela 22. Izlužene koncentracije metala dobijene nakon DIN 38414-4 test

<i>Parametar</i>	<i>pH</i>	<i>Ni (mg/kg)</i>	<i>Cu (mg/kg)</i>
<i>0,5% NC-nZVI</i>	8,35	0,40	0,23
<i>1% NC-nZVI</i>	8,20	0,32	0,15
<i>5% NC-nZVI</i>	7,95	0,22	0,37
<i>10% NC-nZVI</i>	8,15	0,67	0,15
<i>20% NC-nZVI</i>	8,05	0,75	0,18
<i>Vrednosti LAGA</i>			
<i>Z2*</i>	7.0-12.5	1	2
<i>A**</i>		0,4	2
<i>B***</i>	≥6	10-40	50-100

*Z2 – gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A** - maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog, L/S=10 (l/kg);
B***- maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog, L/S=10 (l/kg) (LAGA, 1996; "Sl. glasnik RS", br. 56/2010)

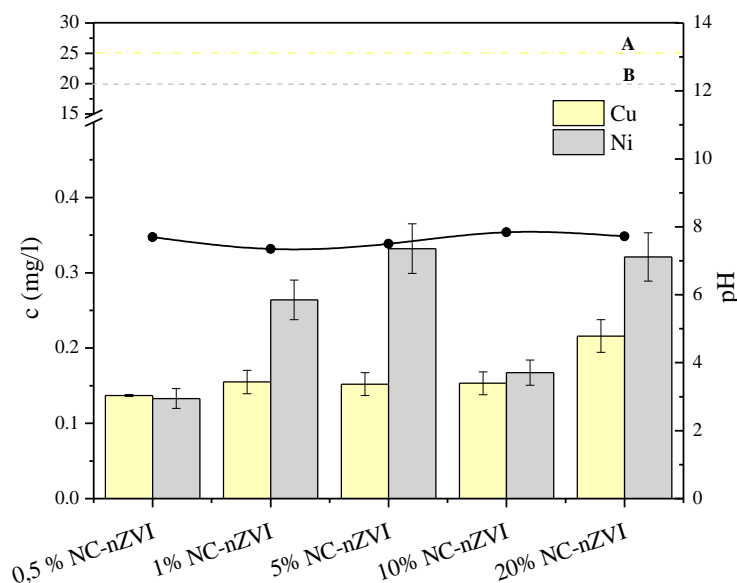
Na osnovu vrednosti koje za otpad propisuje Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010), možemo doći do zaključka da sa aspekta koncentracije bakra sve smeše sedimenta sa NC-nZVI zadovoljavaju kriterijume u klasifikaciji otpada kao inertnog (tabela 22; vrednosti prema A), dok u slučaju nikla ovaj kriterijum zadovoljavaju sve smeše osim sa dodatih 10% odnosno 20% NC-nZVI. Koncentracije nikla u ovim smešama se nalaze u okvirima dozvoljenih koncentracija za prihvatanje otpada kao neopasnog (tabela 22; vrednosti prema B).

TCLP test

TCLP test se često primenjuje u cilju procene efikasnosti tretmana imobilizacije teških metala u zemljištu i sedimentu (Wang i sar., 2017; Gong i sar., 2018). Rezultati dobijeni ovim testom izluživanja koriste se za kategorizaciju otpada u smislu njegovih opasnih svojstava kao i za procenu njegove mogućnosti bezbednog odlaganja u životnu sredinu, upoređujući koncentracije metala sa nacionalnim propisima i maksimalno dozvoljenim graničnim vrednostima.

Rezultati TCLP testa primenjenih na smeši sedimenta sa NC-nZVI prikazani su na slici 36. Sve smeše zadovoljavaju kriterijume u pogledu koncentracije metala regulisanih TCLP procedurom i nalaze se ispod graničnih vrednosti propisanih Parametrima za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju u Pravilniku o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada ("Sl. glasnik RS", br. 56/2010), tako da se otpad može okarakterisati kao neopasan. Granična vrednost za izluženu koncentraciju bakra iznosi 25 mg/l (slika 36, oznaka A), dok za nikl ona iznosi 20

mg/l (slika 36, oznaka B). Primetno je da su dobijene vrednosti za bakar i nikel, daleko ispod propisanih graničnih vrednosti, što omogućava odlaganje ovako tretiranog sedimenta na predviđena mesta u životnoj sredini (uređene deponije neopasnog otpada). Dobijene pH vrednosti nakon primenjene ekstrakcije iznosile su od 7,35 do 7,84 pH jedinica, što je u skladu sa propisanim vrednostima prilikom odlaganja ovako tretiranog otpada/sedimenta na sanitarne deponije.

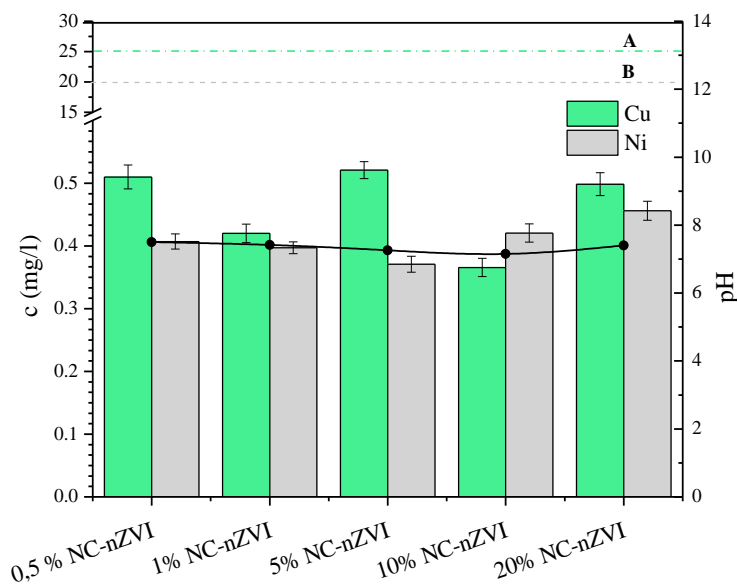


Slika 36. Izlužene koncentracije metala i pH vrednost nakon TCLP testa

WET test

WET test je slično kao i TCLP test razvijen u cilju simulacije uslova koji se dešavaju prilikom odlaganja otpada na sanitarne deponije, odnosno u cilju kategorizacije takvog otpada na njegove opasne ili neopasne karakteristike. Ovu kategorizaciju je moguće izvršiti na osnovu izluženih koncentracija odabranih neorganskih i organskih polutanata koji se mogu izlužiti pomoću ekstrakcionog sredstva, i koji bi na taj način mogli dospeti do podzemnih voda, utičući na taj način i na zdravlje ljudi. Ipak, zahvaljujući sličnostima ova dva testa, nije moguće koristiti samo jednu metodu odnosno test izluživanja kako bi sa sigurnošću ustanovili opasna svojstva tretiranog otpada/sedimenta. Rezultati WET testa primenjenih na smešama sedimenta sa NC-nZVI prikazani su u na slici 37. Sve smeše zadovoljavaju kriterijume regulisane WET testom u pogledu koncentracije oba metala regulisanih WET procedurom i nalaze se ispod graničnih vrednosti („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010). Upoređivanjem rezultata sa slike 36 i 37 možemo zaključiti da su koncentracije nikla i bakra dobijene WET testom višestruko veće od onih dobijenih TCLP testom. Ovo se može objasniti višim afinitetom citratnog jona, koji je komponenta WET ekstrakcionog sredstva, ka kompleksaciji sa metalima (Stumm i Morgan, 1996). Sa slike 37 možemo takođe primetiti da je pH opseg ovih smeša iznosio 7,15-7,50

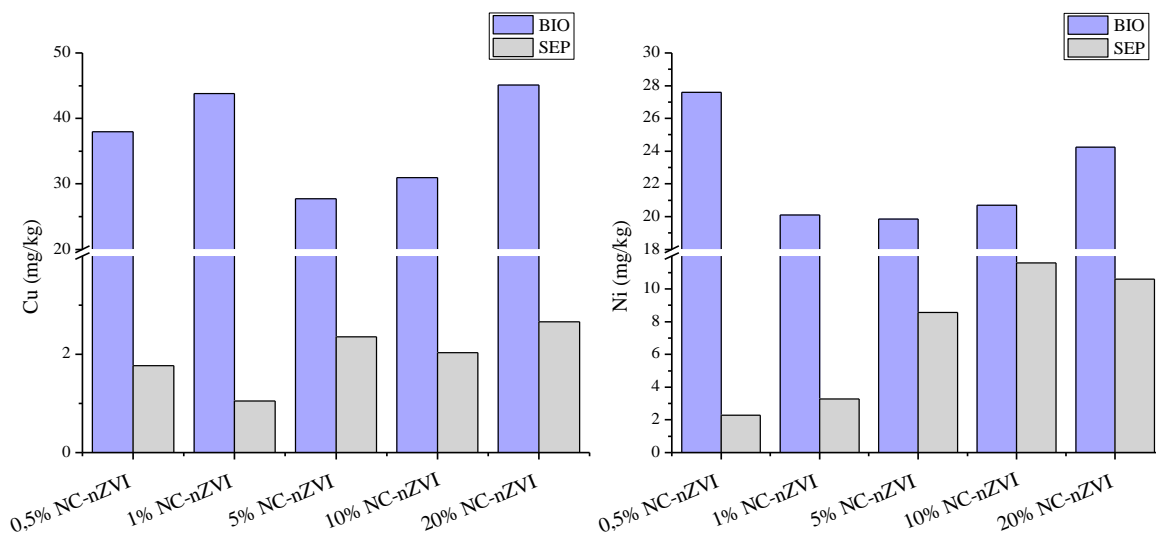
pokazujući neutralne do blago alkalne osobine izluženih rastvora nakon primene WET testa, što je u saglasnosti sa samom idejom simulacije ovim testovima uslove prilikom odlaganja na predviđena mesta u životnoj sredini.



Slika 37. Izlužene koncentracije metala i pH vrednost nakon WET testa

Procena biodostupnosti metala pomoću HCl

Procena biodostupnosti metala može biti važno sredstvo za utvrđivanje kvaliteta izmuljenog sedimenta. Sekvencijalne ekstrakcije se obično koriste za procenu različitih hemijskih oblika metala u sedimentima; međutim, ove ekstrakcije ponekad su veoma skupe i dugotrajne. Biodostupnost sa hlorovodoničnom kiselinom je svakako brža i lakša metoda za utvrđivanje trenutnog stanja kvaliteta sedimenta. Poređenjem rezultata prve faze sekvencijalne ekstrakcije (kao ekstrakciono sredstvo korišćena je sirćetna kiselina) i biodostupnosti sa HCl prikazanih na slici 38, možemo zaključiti da su izlužene koncentracije oba metala višestruko veće primenom hlorovodonične kiseline. Sirćetna kiselina, kao slaba kiselina, koristi se da simulira efekte unosa kiselih osobina (kroz kisele kiše ili slučajne izlive ili ispuštanja sa niskim pH) na sediment (Wang i sar., 2017). Zbog toga je normalno i očekivati da prva faza sekvencijalne ekstrakcije sadrži lako mobilne i biodostupne frakcije metala, koji se oslobađaju u rastvor s laganom promenom pH vrednosti sedimenta. U slučaju jačih kiselina kao što je hlorovodonična, pod uticajem H^+ napada dolazi do uništavanja hidro(oksida) u sedimentu, koji su prevashodno domaćini metalnih jona, pri čemu je na taj način pokazan veći kapacitet rastvora HCl za uklanjanje/izluživanje metala iz sedimenta, pa time i prouzrokovano procentulano povećanje vrednosti za bakar i nikel u odnosu na prvu fazu sekvencijalne ekstrakcije. Na osnovu prikazanih rezultata u smešama sedimenta sa NC-nZVI možemo primetiti više procenata izluživanja bakra u odnosu na nikel, koja možemo pripisati kiselim karakteristikama i helatnim svojstvima Cl^- (Wang i sar., 2017).



Slika 38. Poređenje sadržaja metala ekstrahovanih sa 0,5 mol/l HCl (BIO) i 0,11 mol/l CH₃COOH (prva faza SEP) u smešama sedimenta sa NC-nZVI

4.3.3. Ocena efikasnosti tretmana kontaminiranog sedimenta Velikog bačkog kanala sa OL-nZVI i ML-nZVI

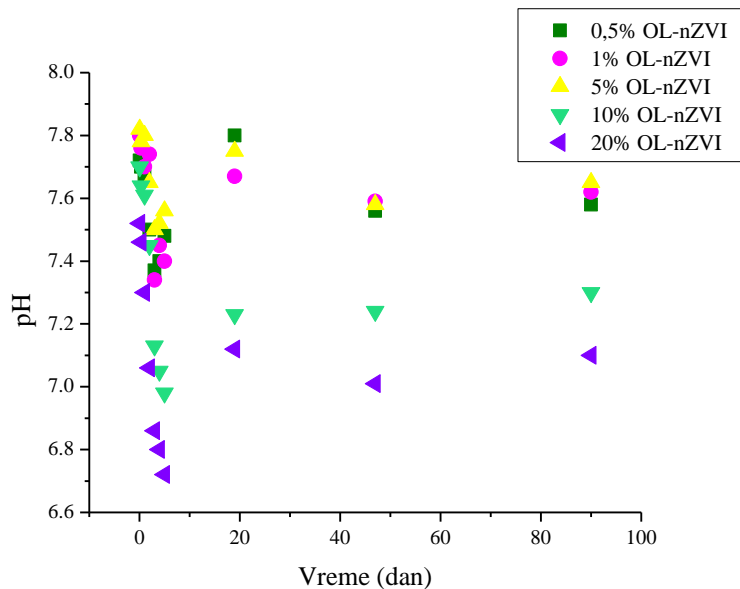
Kumulativne izlužene frakcije metala nakon tretmana smeše sedimenta sa OL-nZVI i ML-nZVI

Na slici 40 su prikazani kumulativni izluženi procenti *Cu* i *Ni* iz smeša sedimenta sa nano Fe(0) sintetisanog primenom ekstrakta lišća hrasta (OL-nZVI), odnosno crnog duda (ML-nZVI), kao funkcija vremena izlužavanja (Slika 42).

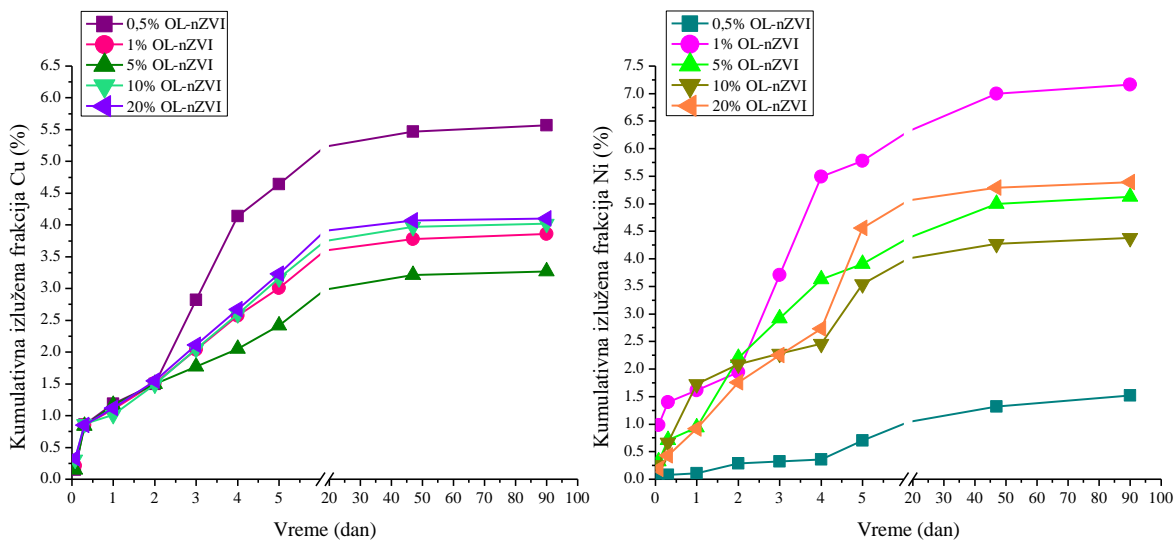
Kumulativni procenti izluženih metala nakon 90 dana u dejonizovanoj vodi kretali su se u opsegu:

- od 0,12 % (smeša 5% ML-nZVI) do 5,57 % (smeša 0,5% OL-nZVI) za bakar,
- od 0,03 % (smeša 0,5% OL-nZVI) do 8,04 % (smeša 20% ML-nZVI) za nikl.

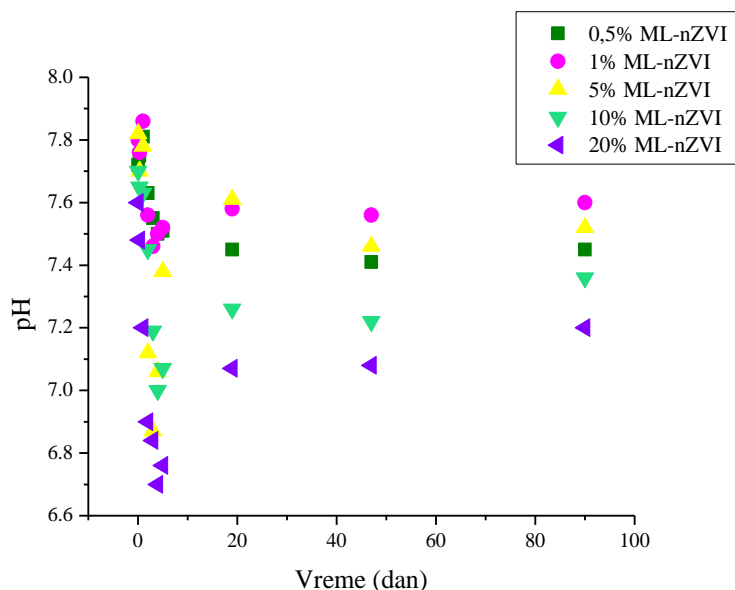
Posmatrajući kao kriterijum efikasnosti tretmana procenat izluženih metala možemo zaključiti da se tretman pokazao efikasniji u slučaju bakra jer procenat izluživanja nije prelazio 6%, dok je za nikl bio neznatno viši oko 8%. Upoređujući kumulativne vrednosti izluženih metala sa nacionalnom regulativom („Sl. glasnik RS“, br. 56/2010), dolazimo do zaključka da se neopasnim otpadom mogu smatrati sve smeše (OL-nZVI i ML-nZVI) sa aspekta koncentracije *Cu* i *Ni* jer zadovoljavaju propisane vrednosti. Vrednosti pH rastvora za izluživanje tokom perioda od 90 dana su takođe praćene i prikazane na slici 39 (OL-nZVI) i slici 41 (ML-nZVI). U skladu za zahtevima metode, nije bilo odstupanja, jer su se pH vrednosti svih smeša sedimenta i OL-nZVI, odnosno ML-nZVI, kretale od 6,70 - 7,82.



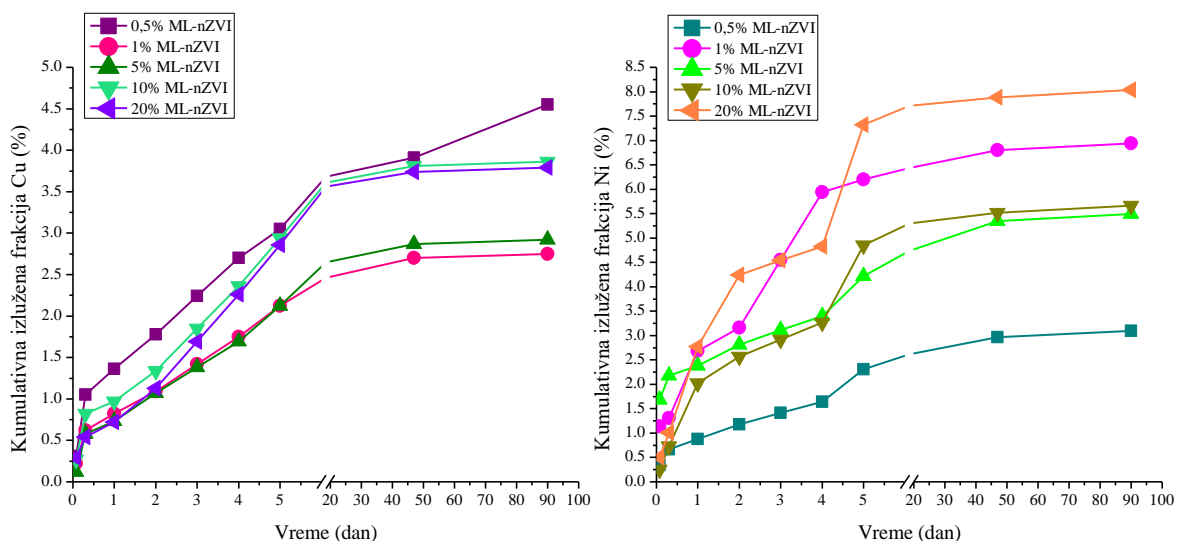
Slika 39. pH vrednost u smeša sa OL-nZVI



Slika 40. Kumulativne izlužene frakcije metala Cu (levo) i Ni (desno) iz smeša sa OL-nZVI



Slika 41. pH vrednost u smeša sa ML-nZVI



Slika 42. Kumulativne izlužene frakcije metala Cu (levo) i Ni (desno) iz smeša sa ML-nZVI

Mehanizam uklanjanja bakra i nikla pomoću OL-nZVI i ML-nZVI je veoma sličan sa primenom NC-nZVI kao imobilizacionog agensa. Razlika je u stabilizujućem agensu (polifenolima) koji u slučaju zelenih nanomaterijala doprinosi mehanizmu uklanjanja metala vezivajući ih pomoću svojih karboksilnih, hidroksilnih i fenolnih grupa.

Pasivizacija nano Fe(0), kao i različita pH vrednost, može da dovede do smanjenja efikasnosti uklanjanja teških metala iz sedimenta, dovodeći na taj način do oksidacije nanočestica. Dakle,

može se zaključiti da polifenoli u hrastovom listu i listu crnog duda sprečavaju oksidaciju nanočestica i povećavaju imobilizaciju metala u sedimentu, kao i reaktivnost OL-nZVI, odnosno ML-nZVI. Polifenoli su jedinjenja značajna za sintezu iz razloga što služe kao redukciona sredstva Fe^{3+} jona, ali i zbog toga što su takve strukture da mogu da okruže sintetisano nula valentno gvožđe i da stabilišu celokupnu nanočesticu (Weng i sar., 2013), što je neophodno u cilju bolje efikasnosti uklanjanja metala. Pokazano je da su nanočestice metala dobijene iz ekstrakta biljaka stabilnije u poređenju sa onim dobijenim iz drugih organizama. Biljke (posebno njihovi ekstrakti) su sposobne da redukuju jone metala brže nego pojedine gljivice ili bakterije. Potencijalna redukcija jona metala i redukujući kapacitet biljaka koji zavisi od prisustva biomolekula kao što su polifenoli, enzimi, i drugi helatni agensi prisutni u biljkama, imaju ključne efekte na količinu i stabilizaciju produkovananih nanočestica. Prihvatanje, odnosno bolje razumevanje biohemijskih procesa koji se dešavaju prilikom akumulacije, detoksikacije i otpornosti biljaka ka teškim metalima, biće svakako od pomoći u cilju poboljšanja produkcije nanočestica. Genetska modifikacija biljaka sa poboljšanom tolerancijom i kapacitetom akumulacije ka metalima, je svakako budući pristup povećanju produktivnosti biljaka za sintezu nanočestica gvožđa (Iravani, 2011).

Fenolna jedinjenja predstavljaju široko rasprostranjenu grupu biljnih metabolita koja mogu biti vrlo jednostavne strukture, kao što su fenolne kiseline, ili vrlo složene strukture, odnosno, polikondenzovana jedinjenja kao što su proantocijanidoli. Zajednička karakteristika fenolnih jedinjenja je da sadrže aromatičan prsten sa jednom ili više hidroksilnih grupa. Fenoli imaju kiseo karakter usled disocijacije hidroksilne grupe. Oni su slabo reaktivna jedinjenja i obično grade vodonične veze. Druga njihova veoma važna osobina je da mogu da grade komplekse sa teškim metalima. Karboksilne i fenolne grupe odgovorne su za uklanjanje metala posebno pomoću mehanizma površinskog kompleksiranja. Većina tanina (polifenolna jedinjenja u ekstraktima lišća hrasta) (Stojković, 2014) sadrži nekoliko o-dihidroksifenol grupa koje su sposobne za formiranje helatnih jedinjenja (precipitata) sa mnogim jonima metala kao što su Fe(III) , Cu(II) , Zn(II) . Flavanoidi (grupa polifenola koji preovlađuju u ekstraktu crnog duda) takođe lako formiraju helate sa metalnim jonima kreirajući kompleksna jedinjenja, slabo dostupna prilikom promene uslova životne sredine (Dimitrijević, 2014) Takođe poznato je antioksidativno svojstvo polifenola, koji imaju sposobnost da predaju elektron i na taj način vežu metale za sebe, dok sa druge strane sprečavaju oksidaciju nanočestice gvožđa. Antioksidansi, prema najšire prihvaćenoj definiciji bioloških antioksidanasa koju je dao Halliwell (Halliwell, 1990) su supstance koje prisutne u malim koncentracijama u odnosu na supstrat koji se oksiduje, značajno usporavaju ili sprečavaju oksidaciju tog supstrata.

Vrednosti koeficijenta difuzije, indeksa izluživanja metala nakon tretmana stabilizacije smeše sedimenta sa OL-nZVI i ML-nZVI

Srednje vrednosti koeficijenta difuzije (\overline{De}) i \overline{LX} vrednosti izračunate su i prikazane u tabeli 23 i na slici 43.

ANS 16.1 model izluživanja koristi Fikovu difuzionu teoriju i obezbeđuje brzinu difuzije koja može da omogući procenu efikasnosti tretmana stabilizacije (ANS, 1986; Moon i Dermatas, 2006, 2007; Kundu i Gupta, 2008) na osnovu određivanja koeficijenta difuzije (D_e) i indeksa izluživanja (LX). Prema Nathwaniju and Phillipsu (1980), koeficijenti difuzije metala iz smeša se generalno kreću od vrednosti za veoma mobilne metale, oko $E-05 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $E-15 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (praktično imobilisani metali u stabilizovanim smešama).

Srednje vrednosti koeficijenta difuzije ($\overline{D_e}$) su se kretale u opsegu:

- od $1,57E-08 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $9,77E-11 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ za smeše sedimenta sa OL-nZVI i
- od $1,02E-08 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ do $7,82E-09 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ u za smeše sedimenta sa ML-nZVI

Tabela 23. Srednji difuzioni koeficijenti $\overline{D_e}$ ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) u smešama sedimenta sa OL-nZVI i ML-nZVI

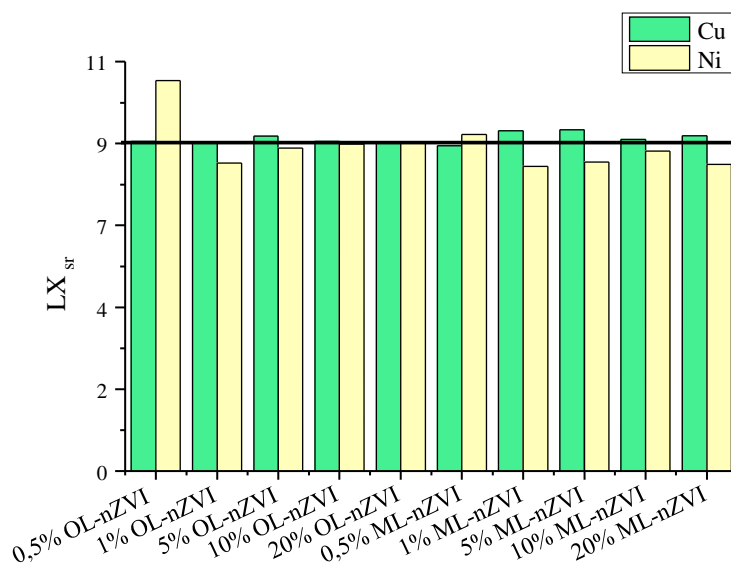
		$\overline{D_e} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$				
		Smeša				
Metal		0,5% OL-nZVI	1% OL-nZVI	5% OL-nZVI	10% OL-nZVI	20% OL-nZVI
Cu		5,54E-09	4,22E-09	2,59E-09	3,74E-09	3,84E-09
Ni		9,77E-11	1,57E-08	6,51E-09	4,42E-09	5,70E-09
		0,5% ML-nZVI	1% ML-nZVI	5% ML-nZVI	10% ML-nZVI	20% ML-nZVI
Cu		4,25E-09	1,87E-09	1,80E-09	3,22E-09	2,80E-09
Ni		2,04E-09	1,78E-08	1,02E-08	7,82E-09	1,76E-08

Srednji difuzioni koeficijent u smeši sa 0,5% OL-nZVI dostigao je vrednost od $9,77E-11$, što se prema Nathwani i Philips (1980) može smatrati da su metali praktično imobilisani.

Na osnovu ostalih vrednosti prikazanih u tabeli 23 se može zaključiti da se metali mogu smatrati umereno mobilnim sa aspekta oba metala u svim tretiranim smešama. Prema Kanadskoj agenciji za zaštitu životne sredine (Environment Canada, 1991) LX vrednosti se mogu uzeti kao kriterijum za korišćenje i odlaganje stabilizovano tretiranog otpada. Ako efikasnost tretmana posmatramo sa aspekta LX vrednosti, tretman se može smatrati delimično uspešnim u slučaju svih smeša za Cu i Ni jer se srednje LX vrednosti kreću između 8 i 9 stoga se ove smeše mogu bezbedno odlagati na deponije.

Međutim, vrednost indeksa izluživanja za smešu 0,5% OL-nZVI sa aspekta koncentracije nikla iznosi 10,49 i može se koristiti za kontrolisanu upotrebu. Za bakar, smeše 1% ML-nZVI i 20% ML-nZVI se mogu koristiti za kontrolisanu upotrebu jer su srednji indeksi izluživanja iznad 9. Isti princip važi i za smešu 5% ML-nZVI kao i za smešu 0,5% ML-nZVI u slučaju nikla. Kako

najlošija vrednost određuje kriterijum za korišćenje otpada, ove smeše se mogu bezbedno odlagati na deponije (slika 43).

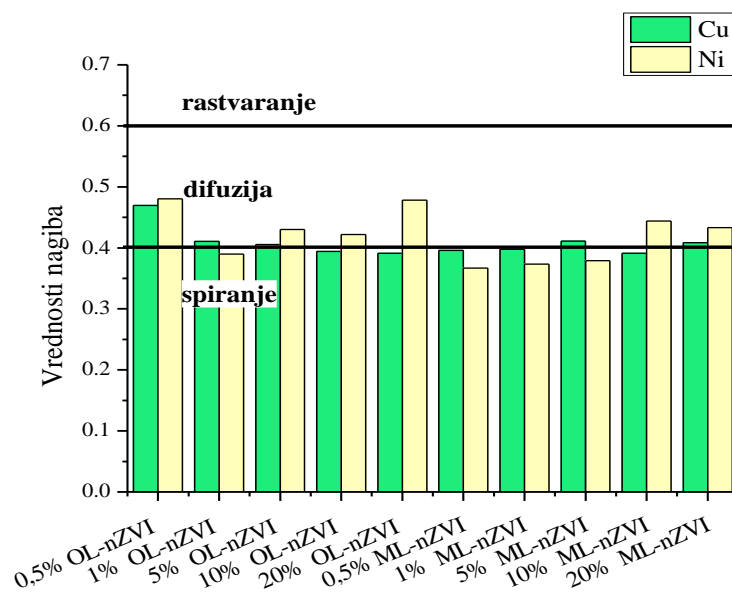


Slika 43. Srednji indeksi izluživanja (\overline{LX}) u smešama sedimenta sa OL-nZVI i ML-nZVI;

(—) LX kriterijum za efikasnost tretmana

Glavni mehanizam izluživanja metala nakon tretmana stabilizacije smeše sedimenta sa OL-nZVI i ML-nZVI

Ukoliko poredimo vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala (mg m^{-2}) i vremena (Slika 44) vidimo da je pretežno dominantan mehanizam difuzije. Na osnovu rezultata sa slike 44, možemo zaključiti da za sve smeše, osim u slučaju 10% OL-nZVI, 20% OL-nZVI i 10% ML-nZVI za bakar, odnosno 1% OL-nZVI, 0,5%, 1% i 5% ML-nZVI za nikl, vrednosti nagiba su se kretale u opsegu 0,4 – 0,6, pa se može zaključiti da je glavni mehanizam izluživanja difuzija. Vrednosti nagiba gore pomenutih smeša za bakar i nikl su bile veoma blizu vrednosti 0,40 te se takođe kao mehanizam izluživanja može smatrati smena difuzije i površinskog spiranja.



Slika 44. Mehanizam izluživanja određen na osnovu vrednosti nagiba iz grafika zavisnosti kumulativne izlužene frakcije metala i vremena za smeše sedimenta sa OL-nZVI i ML-nZVI

DIN 38414-4 test

Materijali, u kojima su koncentracije metala iznad propisanih LAGA Z2 vrednosti od strane Nemačke nacionalne radne grupe za otpad, mogli bi se koristiti ali bi se morali pravilno deponovati ili podvrgnuti dodatnom tretmanu radi smanjenja ispuštanja polutanata (kontaminanata). Tabela 24 pokazuje da koncentracija nikla prelazi ovu vrednost za sledeće smeše: 10% OL-nZVI, 20% OL-nZVI i 20% ML-nZVI. U slučaju bakra, ovu vrednost prekoračuju smeše: 20% OL-nZVI i 20% ML-nZVI. Ostale smeše dostižu propisane vrednosti, i u okviru su ovih vrednosti.

Prema Pravilniku („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010), smeše 0,5% OL-nZVI, 1% OL-nZVI i 5% OL-nZVI, kao i 0,5% ML-nZVI i 1% ML-nZVI mogu se smatrati inertnim otpadom (tabela 24, vrednosti pod oznakom A) zato što koncentracije nikla ne prelaze granične vrednosti za inertan otpad. U slučaju bakra sve smeše pripadaju grupi inertnog otpada, osim sledećih: 20% OL-nZVI, i 20% ML-nZVI koje su klasifikovane kao neopasan otpad (tabela 24, vrednosti pod oznakom B). pH vrednosti nakon primene ekstrakcionog testa su se kretale u opsegu od 7,20 do 7,86, što je u skladu sa oba pravilnika. Ovo dovodi do zaključka da su rastvori nakon 24 sata od ekstrakcije bili neutralni ili slabo bazni.

Tabela 24. Izlužene koncentracije metala nakon DIN 38414-4 testa

<i>Parametar</i>	<i>pH</i>	<i>Ni (mg/kg)</i>	<i>Cu (mg/kg)</i>
<i>0,5% OL-nZVI</i>	7,67	0,22	0,60
<i>1% OL-nZVI</i>	7,70	0,22	0,74
<i>5% OL-nZVI</i>	7,80	0,22	1,22
<i>10% OL-nZVI</i>	7,61	1,20	1,81
<i>20% OL-nZVI</i>	7,30	1,18	2,21
<i>0,5% ML-nZVI</i>	7,81	0,22	0,29
<i>1% ML-nZVI</i>	7,86	0,22	0,69
<i>5% ML-nZVI</i>	7,78	0,52	1,35
<i>10% ML-nZVI</i>	7,63	0,96	1,53
<i>20% ML-nZVI</i>	7,20	1,78	3,59
<i>Vrednosti LAGA</i>			
<i>Z2*</i>	7.0-12,5	1	2
<i>A**</i>		0,4	2
<i>B***</i>	≥6	10-40	50-100

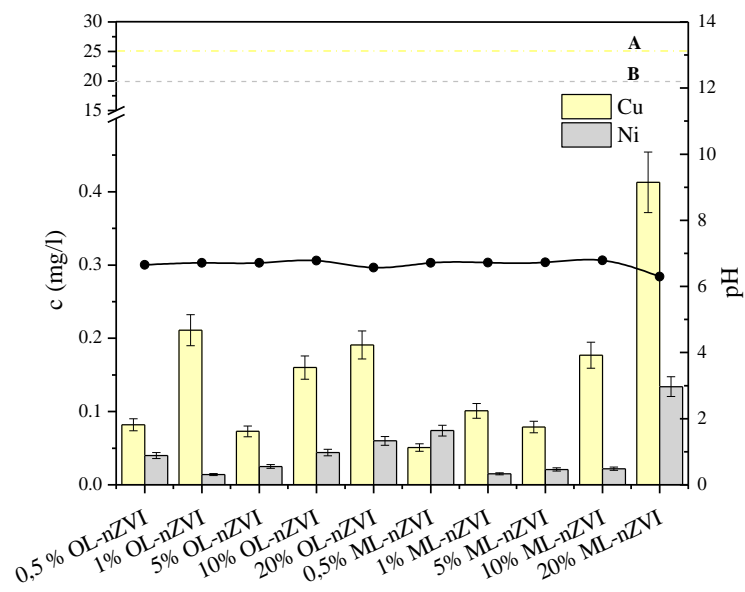
*Z2 – gornja preporučljiva vrednost korišćenja; A** - maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao inertnog, L/S=10 (l/kg);

B*** - maksimalno dozvoljena koncentracija prihvatanja otpada kao neopasnog, L/S=10 (l/kg) (LAGA, 1996; "Sl. glasnik RS", br. 56/2010)

TCLP test

U dobijenim rezultatima primenom TCLP testa koncentracija metala u svim uzorcima je bila veća nego u onim dobijenim primenom DIN 38414-4 testa, zahvaljujući rastvoru kiseline upotrebljenom u toku ekstrakcije. Pored toga, sve smeše oba metala zadovoljile su kriterijum propisan primenom TCLP testa i u pogledu koncentracije metala propisanih Pravilnikom o kategorijama, testiranju i klasifikaciji otpada („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010), kao što je pokazano slikom 45, gde granična koncentracija za bakar iznosi 25 mg/l (slika 45 pod oznakom A) a za nikel 20 mg/l (slika 45 pod oznakom B).

Ovi rezultati su pokazali da su metali u stabilnoj formi, te da se na taj način nisu mogli lako ekstrahovati pomoću kiselog rastvora, pri čemu su slični rezultati objavljeni u istraživanjima Liu i Zhao 2007. i Wang i sar. 2019.



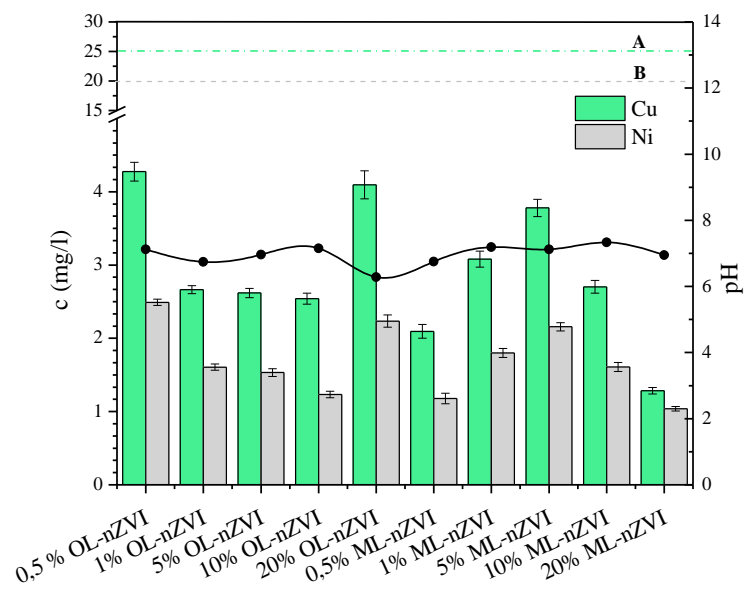
Slika 45. Izlužene koncentracije metala i pH vrednost nakon TCLP testa

Koncentracije metala u svim smešama su ispod graničnih vrednosti za testiranje toksičnih svojstava otpada koji je namenjen odlaganju. Na osnovu toga, ovako tretirani sediment se može okarakterisati kao neopasan. Izmerene su i pH vrednosti tretiranih smeša nakon ekstrakcije ovim testom. Vrednosti su se kretale u opsegu od 6,30-6,79 pa se može zaključiti da je bila neutralna sredina. Ovo je korisno u slučaju daljeg odlaganja takvog otpada na deponije, što je i cilj ovih testova izluživanja.

WET test

Na osnovu dobijenih rezultata koji su prikazani na slici 46 dolazimo do zaključka da su se oba metala u ovom slučaju bakar i nikel, u svim smešama sedimenta sa OL-nZVI odnosno ML-nZVI nalazili ispod graničnih vrednosti propisanih Parametrima za ispitivanje toksičnih karakteristika otpada namenjenog odlaganju („Sl. glasnik RS”, br. 56/2010).

WET test ekstahuje više koncentracije svih metala u poređenju sa TCLP testom u većini uzoraka, ali ispod WET graničnih vrednosti. TCLP test se izvodi u odnosu čvrsto-tečno 20:1, dok kod WET testa taj odnos iznosi 10:1. TCLP test je dva puta razređeniji/razblaženiji u odnosu na WET test i više izluženih koncentracija se očekuje u nižem odnosu čvrsto-tečno (Townsend i sar., 2005). pH vrednost se kretala od 6,28-7,33, što ukazuje na neutralne do blago alkalne rastvore, što je u saglasnosti sa simulacijom ovog testa izluživanja, kao i daljim bezbednim odlaganjem na sanitarne deponije.



Slika 46. Izlužene koncentracije metala i pH vrednost nakon WET testa

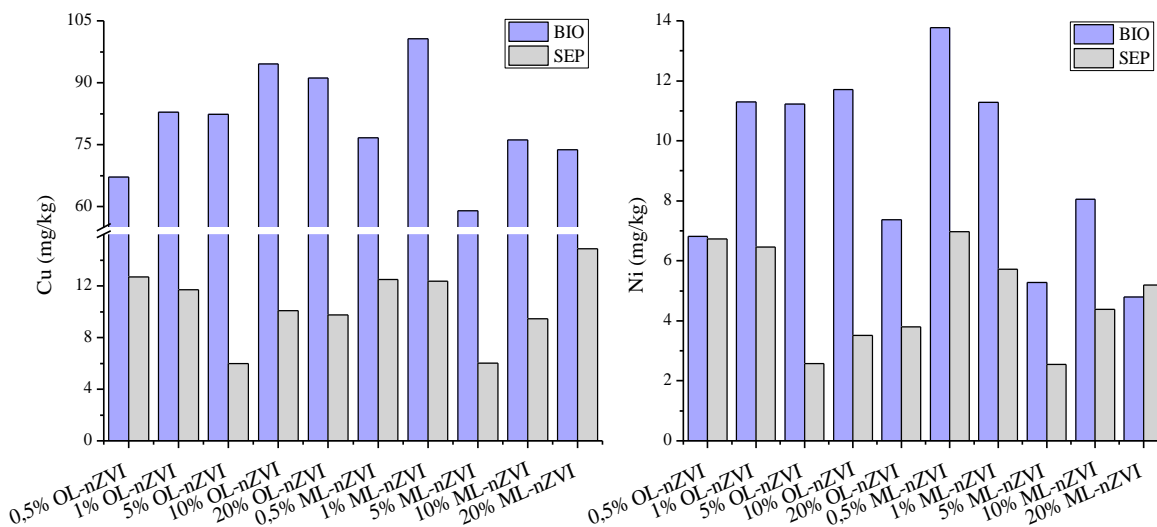
Procena biodostupnosti metala pomoću HCl

Razblažena HCl se smatra kao dobro sredstvo koje privlači metale i određuje njihovu mobilnost, zahvaljujući svojim kiselim svojstvima i helatnom svojstvu Cl⁻. Slika 47 prikazuje poređenje prve faze SEP-a i ekstrakcionog testa izluživanja pomoću 0,5 M HCl. Ageiman i Chau (1977) su preporučili upotrebu 0,5 M HCl s obzirom da je ovakav ekstrakcioni rastvor zadovoljio zahtev minimalne rastvorljivosti silikatne kristalne rešetke, i proizveo najveći kontrast između ispitivanih uzorka i uzoraka prirodnog stanja (slepa proba matriksa).

Kao što se može videti na slici 47, pojedinačna ekstrakcija je bila agresivnija nego prva frakcija sekvencijalne ekstrakcije, sa приметно višim koncentracijama u slučaju metala bakra. Ukoliko posmatramo nikel, izluživanje u jednom koraku je u nekim slučajevima bilo slabije odnosno približno agresivno kao kod prvog koraka SEP-a. Studija Sutherlanda 2002. pokazala je da, uprkos varijacijama u koncentracijama elemenata koji se oslobađaju, relativni poredak elemenata u pogledu njihove ekološke mobilnosti bio je sličan između pristupa.

Matriks kao što je sediment takođe predstavlja važnu ulogu u vezivanju i imobilizaciji kontaminanata, na čije funkcije utiču i geohemijski uslovi i uslovi životne sredine. Jednostepena ekstrakcija sa HCl procenjuje opštu mobilnost, dok sekvencijalna ekstrakcija pokazuje geohemijsku distribuciju metala u životnoj sredini. Dokazano je da jednostepena ekstrakcija neorganskih kontaminanata predstavlja efikasniji, jeftiniji i pristupačniji metod u poređenju sa prvom fazom SEP-a. Sekvencijalna ekstrakcija ima prednost u određivanju frakcije metala, što se zasniva na ideji da odgovarajuće hemijske supstance razaraju pojedinačne frakcije, oslobađajući na taj način metale koju su bili asocirani ili selektivno vezani za datu frakciju. Preporučuje se

primena jednostepene ekstrakcije za rutinski monitoring zagađenja, a za visoko kontaminirana područja preporučuju se obe procedure, i jednostepene, kao i sekvencijalne ekstrakcije.



Slika 47. Poređenje sadržaja metala ekstrahovanih sa 0,5 mol/l HCl (BIO) i 0,11 mol/l CH_3COOH (prva faza SEP) u smešama sedimenta sa OL-nZVI i ML-nZVI

4.4. EKSPERIMENT NA PILOT SKALI

Na osnovu prethodnih istraživanja *Dalmacija (2010)* pokazano je da su se smeše sedimenta i imobilizacionih agenasa kao što su leteći pepeo, glina i cement, pokazale kao efikasne u tretmanu zagađenog sedimenta. Stabilisan i solidifikovan materijal je podvrgnut rigoroznom testiranju na izluživanje toksičnih metala, zahvaljujući sledećim primenjenim metodama: ANS 16.1, TCLP, DIN 38414-4, a koje su svakako već spomenute i tokom laboratorijskih eksperimenata na nanomaterijalima. Ovi imobilizacioni agensi pokazuju visoku efikasnost u tretmanu solidifikacije/stabilizacije zagađenog sedimenta sa ciljem da se imobilize i da se spreči ili u nekoj meri minimizira izluživanje metala i drugih materija prema kojima se sediment klasifikuje kao zagađen. *Dalmacija (2010)* je na osnovu rezultata prikazanih u radu došla do zaključka da su se postupkom solidifikacije/stabilizacije smeše sedimenta sa cementom, letećim pepelom i glinom kao imobilizacionim agensima pokazale vrlo efikasane sa niskim vrednostima izluženih metala kao i mogućnosti korišćenja ovakvih smeša kao konstrukcionih materijala.

Da se tretman pokazao efikasnim, pokazuju i rezultati testova izluživanja dati u tabeli 25. Koncentracije svih metala u smešama u kojima su kao imobilizacioni agensi korišćeni cement, leteći pepeo i glina ne prelaze granične vrednosti za metale regulisane TCLP procedurom (*Townsend i sar., 2003*) pa se posmatrane smeše na osnovu ovog testa karakterišu kao neopasan otpad prema svojim toksičnim osobinama. Identičan slučaj je i sa DIN 38414-4 testom, gde su vrednosti koncentracija izluženih metala ispod graničnih vrednosti, sa aspekta svih metala.

Tabela 25. Smeša sedimenta sa letećim pepelom, cementom i glinom (*Dalmacija M., 2010*)

	Test/metal	A	Smeša						
			F5S95	C5S95	G5S95	F10S90	C10S90	G10S90	
TCLP	mg/l	Ni	20	<DL	<DL	4,05	<DL	<DL	3,28
		Cu	25	<DL	<DL	0,10	<DL	<DL	0,09
		Zn	250	<DL	<DL	12,8	<DL	<DL	11,60
		Cd	1	<DL	<DL	0,18	<DL	<DL	0,11
DIN 38414-4	mg/kg	Ni	0,4	1,57	0,12	0,03	1,25	0,23	0,02
		Cu	2	0,81	0,30	0,02	1,06	0,35	0,02
		Zn	4	0,65	<DL	0,04	0,39	<DL	0,03
		Cd	0,04	0,05	<DL	0,002	0,05	<DL	0,002
LX _{sr}			Cu	10,7	9,15	11,8	10,82	8,80	11,75
			Zn	11,7	12,9	11,5	11,45	12,05	11,45
			Ni	10,2	10,1	11,2	10,75	8,95	10,90
			Cd	11,6	12,8	12,2	11,02	10,55	12,15

A: TCLP – Granične vrednosti propisane TCLP procedurom (USEPA method 1311, 2002b); DIN – Maksimalno dozvoljena koncentracija za inertan otpad (The Official Gazette 56/2010); LX - srednji indeks izluživanja, kriterijum za korišćenje i odlaganje s/s tretiranog otpada (Environment Canada, 1991)

Rezultati ispitivanja s/s materijala pokazali su da se ovakav materijal, prema kriterijumu koji koristi Evropska Unija (2003/03/EC), karakteriše kao (i) inertan otpad, koji se može koristiti, na primer, za proizvodnju građevinskih materijala, ili kao (ii) neopasan (nehazardan) otpad, koji se može koristiti za tzv. kontrolisanu upotrebu (na primer: popunjavanje iskorišćenih površinskih kopova, podloga za puteve) ili odlagati na deponiju; zavisno od toga koje toksične metale sadrži dati sediment (*Dalmacija i sar., 2010*). Takođe, prema kriterijumu Kanadske agencije za zaštitu životne sredine (*Environment Canada, 1991*), dobijeni s/s materijali se mogu koristiti za dalju kontrolisanu upotrebu (*Dalmacija i sar., 2010*), jer su LX vrednosti preko 9.

Na osnovu laboratorijskih eksperimenata stabilizacije sedimenta pomoću nanomaterijala izabrali smo određene smeše koju su se pokazale kao najbolje, odnosno koje su pokazale zadovoljavajuću efikasnost tretmana. Tako smo se odlučili da na pilot skali posmatramo i ispitujemo smeše sa

dodatih 1% odnosno 5% NC-nZVI, zatim 5% OL-nZVI i 5% ML-nZVI, gde su ove smeše dale najbolje rezultate za posmatrane metale.

Zbog svega navedenog, pre uspostavljanja remedijacione tehnologije na nekom od zagađenih lokaliteta, neophodno je prvo sprovesti Pilot ispitivanje. Pilot istraživanja jedino mogu omogućiti racionalan namenski plasman materijalnih sredstava za investicije uz garanciju kvalitetne konsultantske usluge i istraživanja. Jedino Pilot istraživanjima moguće je dobiti pravi odgovor u smislu optimalne tehnologije stabilizacije zagađenog sedimenta imajući u vidu investicione i operativne troškove i postignuti rezultat i krajnje ciljeve u pogledu upravljanja sedimentom u rečnom slivu.

Kako bi se proverila efikasnost tretmana na pilot postrojenju, gledano sa tehno-ekonomskog aspekta i na osnovu uspešnosti u prethodnim istraživanjima, u ovom radu su korišćeni leteći pepeo, cement i glina, kao i nano Fe(0) stabilisano nativnom glinom i produkovano zelenom sintezom pomoću ekstrakta lišća hrasta i crnog duda. Prilikom analiziranja smeše zagađenog sedimenta sa navedenim imobilizacionim agensima prilikom pilot ispitivanja određena je hidraulička provodljivost, a zatim je u prikupljenim procednim vodama izvršeno određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljenika, organskih materija (hemijska i biološka potrošnje kiseonika), soli (sulfata i hlorida) i izlučenih metala u tečnoj frakciji. Osim toga, izmerena je pH vrednost, elektroprovodljivost i toksičnost procednih voda. Nakon perioda ovlaživanja, smeše su osušene prirodnim putem, i dalje ispitivane na stabilnost i efikasnost nakon pilot tretmana. Određivani su sledeći parametri kao što su pH, elektroprovodljivost, pseudo-ukupni sadržaj metala, sekvencijalna ekstrakcija, toksičnost na *Vibrio fischeri* bakterijama, mikro-strukturalna analiza (SEM/EDS, XRD) kao i pritisna čvrstoća smeša u cilju njihove dalje primene kao konstrukcionih materijala.

4.4.1. Hidraulička provodljivost smeša na pilot skali

Brzina kretanja vode kroz čvrst matriks je od značajne vrednosti u mnogim aspektima poljoprivrede i urbanog života. Unos vode u čvrst matriks, kretanje vode do korenja biljaka, protok vode do cevi i bunara, kao i evaporacija vode sa površine matriksa su neke od očiglednih situacija u kojima kretanje vode igra ključnu ulogu. Hidraulička provodljivost (propustljivost) je parametar koji određuje ponašanje čvrstog matriksa u sistemu protoka vode kroz njega. Ovaj parametar je ključan za ispitivanje jer utiče na trajnost i efikasnost primenjene remedijacione tehnike, sprečavajući potencijalne smetnje od strane prisutnih spoljnih agenasa na s/s smeše. Hidraulička provodljivost posmatranih smeša sedimenta i imobilizacionih agenasa određena je na osnovu koeficijenta filtracije, koji je izračunat pomoću vremena tokom kojeg je propuštena zapremina vode i pomoću visine vodenog stuba na pilot skali i nakon toga poređen sa tipičnim vrednostima koeficijenta filtracije prema (*Technology and Council, 2011*) (Tabela 26).

Ako pogledamo tabelu 26 možemo zaključiti da su sve smeše sedimenta i imobilizacionih agenasa slabo propusni materijali, osim u slučaju C10S90, F10S90 i 5% OL-nZVI, koje predstavljaju vrlo slabo propusne smeše. Zbog ovakvih karakteristika smanjen je transport

zagađujućih materija usled odlaganja tretiranog otpada na deponijama i manji je štetan uticaj na životnu sredinu usled minimiziranja mobilnosti toksičnih materija. Zbog povećane nepropusnosti veći deo vode se neće infiltrirati u solidifikovanu/stabilisanu smešu sedimenta i imobilizacionih agenasa, što sa stanovišta ovog parametra znači da je tretman efikasan. Zahvaljujući stvaranju produkata pozolanskih reakcija, u prisustvu dovoljne vlage kao funkcije vremena ovlaživanja tretiranih smeša, kao i hidrataciji cementa dolazi do smanjenja hidrauličke propustljivosti. Takođe raspored odnosno preuređivanje suvih čestica samih smeša u kontaktu sa vodom, može uticati na stepen permeabilnosti ovih uzoraka.

Tabela 26. Rezultati merenja hidrauličke provodljivosti (propustljivosti)

<i>Smeše</i>	<i>Koeficijent filtracije (cm/sec)</i>	<i>Stepen permeabilnosti</i>
<i>F5S95</i>	1,65E-05	slabo propusno
<i>F10S90</i>	1.77E-06	vrlo slabo propusno
<i>C5S95</i>	1,67E-05	slabo propusno
<i>C10S90</i>	3,79E-06	vrlo slabo propusno
<i>G5S95</i>	2,37E-05	slabo propusno
<i>G10S90</i>	1,34E-05	slabo propusno
<i>1% NC-nZVI</i>	1,30E-05	slabo propusno
<i>5% NC-nZVI</i>	2,29E-05	slabo propusno
<i>5% OL-nZVI</i>	4,99E-06	vrlo slabo propusno
<i>5% ML-nZVI</i>	3,18E-05	slabo propusno

4.4.2. Karakterizacija i kontrola procednih voda nakon tretmana na pilot skali

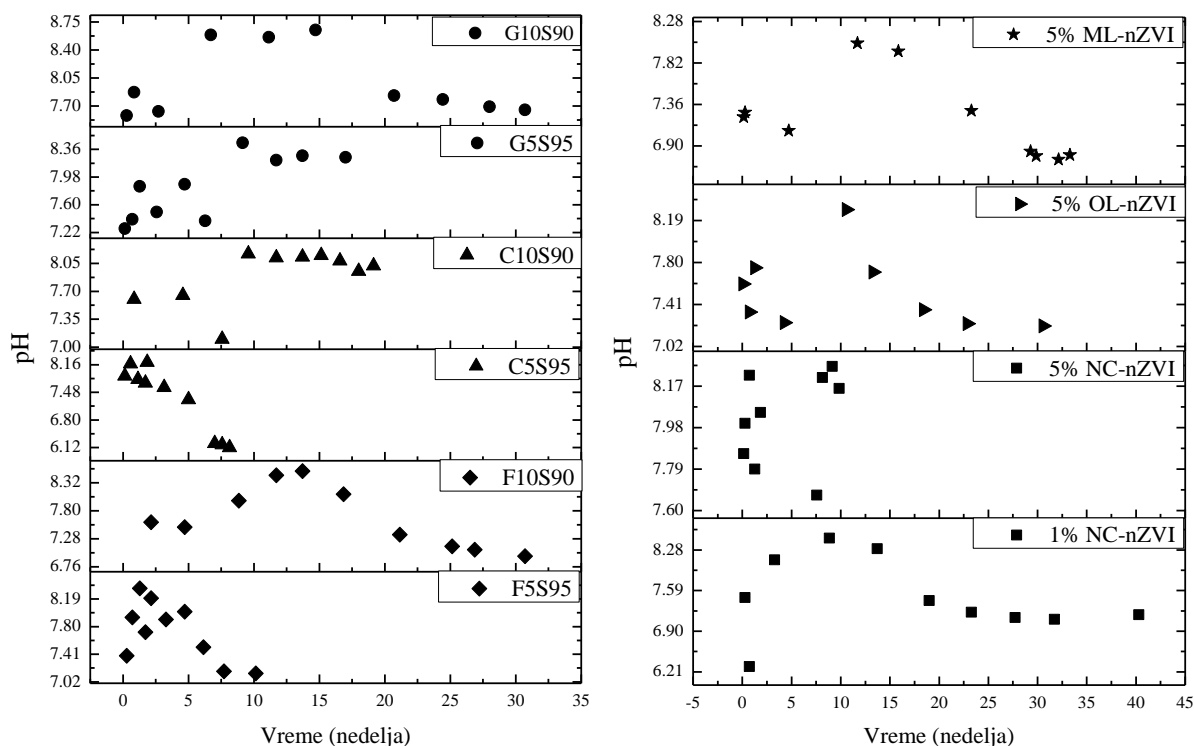
Kompleksnim hemijskim reakcijama, infiltracijom atmosferske vode u telo smeše sedimenta sa imobilizacionim agensima i vode sadržane u smeši, kao i rastvaranjem polutanata iz smeša, nastaju procedne vode. Zbog svog toksičnog sastava mogu kontaminirati zemljište i podzemne vode usled odlaganja tretiranih smeša u životnu sredinu ili na uređene deponije. Filtratne vode atmosferskog porekla kao i konstitutivna voda formiraju tečni fluid u koji se, procesom rastvaranja i degradacije, "oslobađaju" zagađujuće materije organskog i neorganskog porekla i na taj način, negativno utiču na kvalitet procednih voda na pilot skali, te je u tu svrhu izvršena kontrola i karakterizacija procednih voda.

Merenje pH vrednosti u procednoj vodi

Na slici 48 su prikazane pH vrednosti u procednoj vodi iz smeša sa sedimentom i imobilizacionim agensima u funkciji vremena izluživanja. pH vrednost procedne vode jedan je od osnovnih faktora koji definišu izluživanje metala, odnosno, zagađujućih materija. Veliki uticaj pH na oslobađanje zagađujućih materija uslovljen je činjenicom da rastvaranje većine materijala

kao i sorpcioni procesi zavise upravo od pH vrednosti, te su istom i kontrolisani. Svaki materijal ima svoju krivu otpuštanja u zavisnosti od pH vrednosti.

Pogledom na sliku 48 može se zaključiti da se pH vrednost procednih voda uglavnom kreće u opsegu od 6,12 do 8,65. U početku eksperimenta pH vrednost se kretala oko 7, međutim u toku ekperimenta vrednost se stabilizuje i dolazi do ustaljenih vrednosti sa malim varijacijama od pH 8-8,5 pri kraju eksperimenta. Ustaljivanje pH vrednosti procednih voda iz smeša moguće je zbog puferskih karakteristika i reakcije vode sa smešama gde se u slučaju cementa kao agensa vezuje voda i nastaje kalcijum silikat hidratizani gel, pa u tom slučaju nema velikih odstupanja pH vrednosti i uglavnom je neutralna sredina. U smeši gde je glina imobilizacioni agens dolazi do bubrenja gline i zadržavanja vode, a usled poznate strukture minerala gline dolazi do vezivanja jona na njenoj površini i varijacija pH vrednosti. Ako je leteći pepeo upotrebljen kao imobilizacioni agens, u zavisnosti od njegovog sastava procedna voda može biti baznog karaktera, ali usled apsorpcije CO₂ iz atmosfere može doći do stabilisanja pH vrednosti i uspostavljanja puferskog kapaciteta u procednoj vodi. Poređenjem pH vrednosti procednih voda sa vrednostima datim u Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS”, br. 67/11, 48/12, 1/16) vidi se da dobijene vrednosti ne prelaze granične vrednosti (6,5-9 pH jedinica) emisije na mestu ispuštanja u površinske vode



Slika 48. Rezultati pH vrednosti smeša tretiranih na pilot-skali

Ukoliko detaljnije posmatramo smeše sedimenta sa nanomaterijalima kao imobilizacionim agensima, takođe možemo primetiti slično ponašanje kao i sa konvencionalnim materijalima, gde su tokom perioda posmatranja eksperimenta, procedne vode svih smeša kretale od neutralne do slabo bazne sredine, u dozvoljenim propisanim granicama. Ovakav zaključak možemo povezati sa dobijenim laboratorijskim eksperimentima, gde su pri ovim pH vrednostima metali adsorbovani na površini nanočestica gvožđa, sa smanjenom mogućnošću oslobađanja u životnu sredinu.

Detaljnije tumačenje rezultata dobijenih za smeše sedimenta sa nanomaterijalima je pokazano kroz sledeće tačke:

- a) **1% NC-nZVI** - u toku prvih pet nedelja pH vrednost se kretala od 6,3 do 8,5, a zatim se stabilizovala na vrednostima oko 7,20 do kraja perioda posmatranja eksperimenta.
- b) **5% NC-nZVI** - u celokupnom periodu posmatranja eksperimenta pH vrednost kretala se oko 8.
- c) **5% OL-nZVI** - u celokupnom periodu posmatranja eksperimenta pH vrednost se kretala oko 7,46.
- d) **5% ML-nZVI** - u celokupnom periodu posmatranja eksperimenta pH vrednost kretala se oko 7,24.

Merenje elektroprovodljivosti u procednoj vodi

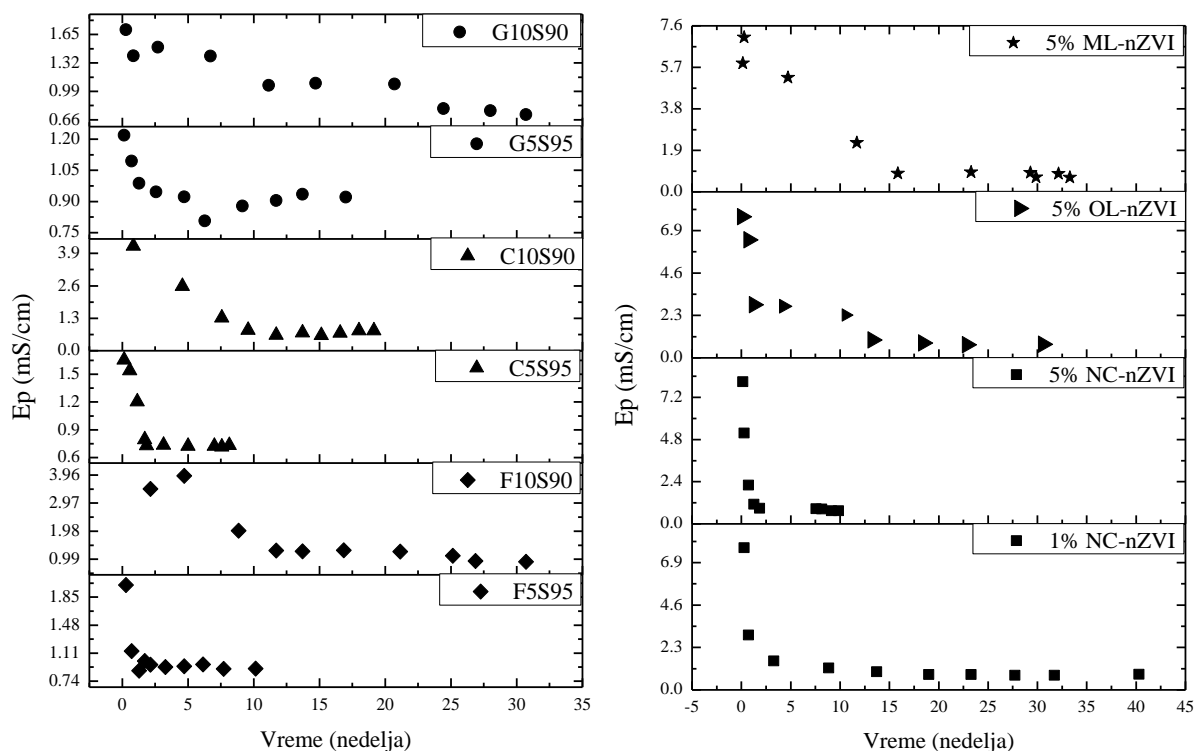
Dobijeni rezultati merenja elektroprovodljivosti procednih voda (Slika 49) pokazali su da je na početku pilot eksperimenta vrednost bila nešto viša za sve smeše, nego na kraju, gde tokom vremena dolazi do stabilizacije ovih vrednosti. Tokom trajanja eksperimenta i pri njegovom kraju, ove vrednosti elektroprovodljivosti se ustaljuju i poređenjem sa propisanim vrednostima („Sl. glasnik RS“, br. 50/2012) procedna voda iz svih smeša sedimenta i imobilizacionih agenasa pokazuje znatno niže vrednosti od 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pri čemu procedna voda spada u Klasu I. Redovnim merenjem elektroprovodljivosti, u slučaju većih varijacija u vrednostima, može se izvući zaključak o eventualnom uticaju drugih izvora zagađenja, koji negativno deluju na sredinu posmatranog lokaliteta. Prisustvo neorganskih soli kao što su hloridi, nitrati, sulfati, fosfati utiče na povećanje vrednosti provodljivosti u vodi, dok prisustvo organskih jedinjenja kao što su fenoli, alkoholi i šećeri smanjuju ove vrednosti.

Ukoliko detaljnije posmatramo smeše sa nanomaterijalima (slika 49, desno) možemo primetiti da takođe nema odstupanja kao i u slučaju pH vrednosti. Sve smeše zadovoljavaju propisane kriterijume već pomenute uredbe („Sl. glasnik RS“, br. 50/12).

Na slici 49 su prikazane vrednosti elektroprovodljivosti procedne vode iz smeše sa 1% NC-nZVI, 5% NC-nZVI, 5% OL-nZVI 5% ML-nZVI u periodu posmatranja eksperimenta, na osnovu čega se može videti da kod smeše sa:

- a) **1% NC-nZVI** - do pete nedelje vrednosti su se povećavale od 0,77 do 1,56 mS/cm, nakon čega dolazi do postepenog pada vrednosti, da bi se u dvadesetoj nedelji stabilizovale na vrednostima oko 0,78 mS/cm do kraja perioda posmatranja eksperimenta.

- b) **5% NC-nZVI** - u celokupnom periodu posmatranja eksperimenta vrednosti su se kretale između 0,2 i 1,12 mS/cm.
- d) **5% OL-nZVI** - u prvih deset nedelja posmatranja eksperimenta vrednosti su se kretale između 1,6 i 2,8 mS/cm, nakon čega dolazi do smanjenja vrednosti u trinaestoj nedelji na 0,973 mS/cm. Do kraja perioda posmatranja eksperimenta vrednosti električne provodljivosti su se kretale oko 0,8 mS/cm.
- c) **5% ML-nZVI** - u prvih pet nedelja posmatranja eksperimenta vrednosti su se kretale od 5,8 do 7,07 mS/cm, nakon čega dolazi do smanjenja u jedanaestoj nedelji na 2,25 mS/cm. Od šesnaeste nedelje posmatranja eksperimenta, vrednosti električne provodljivosti su stagnirale i kretale se oko 0,805 mS/cm.



Slika 49. Rezultati E_p vrednosti smeša tretiranih na pilot-skali

Određivanje sadržaja soli sulfata i hlorida u procednoj vodi

Pogledom na tabelu P-6 u Prilogu se može primetiti trend snižavanja vrednosti sadržaja soli sulfata, koje su na početku eksperimenta bile povećane, dok se sadržaj soli hlorida ne menja u velikoj meri i nema visokih varijacija menjanja sadržaja za sve smeše sedimenta i imobilizacionih agenasa. U određenom momentu eksperimenta dolazi do ustaljivanja vrednosti i snižavanja povećanih vrednosti soli sulfata. Na ovaj način su izmerene i dobijene približno iste vrednosti za oba sadržaja soli.

U smeši sa 5% cementa i 95% sedimenta sadržaj hlorida i sulfata na početku eksperimenta iznosio je 74 mg/l za hloride, odnosno, 365 mg/l za sulfate. Tokom trajanje eksperimenta ove vrednosti se smanjuju i za hloride iznose 46 mg/l, a za sulfate 120 mg/l.

U smeši sa 5% letećeg pepela i 95% sedimenta sadržaj hlorida i sulfata na početku eksperimenta iznosio je 89 mg/l za hloride, odnosno, 634 mg/l za sulfate. Tokom trajanje eksperimenta ove vrednosti se smanjuju i na kraju za hloride iznose 74 mg/l odnosno 239 mg/l za sulfate.

Sadržaj soli u smeši sa 5% gline kao imobilizacionog agensa sa stanovišta hlorida kroz eksperiment kretao se od 103 do 46 mg/l, a sadržaj sulfata u istom vremenskom periodu iznosio je od 349 do 171 mg/l. Primećene su varijacije u vrednostima koncentracije soli sulfata, za razliku od hlorida čije vrednosti su konstantnije.

Ako pogledamo vrednosti sa dodatih 10 wt% konvencionalnih imobilizacionih agenasa, primetan je manji uticaj soli i bolja stabilizacija/solidifikacija tretiranog sedimenta. Sadržaj hlorida i sulfata na početku eksperimenta za smešu C10S90 iznosio je 67 mg/l za hloride, odnosno, 1229 mg/l za sulfate. Tokom trajanje eksperimenta ove vrednosti se smanjuju i na kraju iznose 17,73 mg/l, odnosno 59 mg/l. Ukoliko posmatramo smešu F10S90, sadržaj hlorida i sulfata na početku eksperimenta iznosio je 173 mg/l za hloride, odnosno, 964 mg/l za sulfate. Takođe dolazi do smanjenja vrednosti koje na kraju skperimenta na pilot skali za hloride iznose 19 mg/l, a za sulfate 90 mg/l. Sadržaj soli u smeši sa 10% gline kao imobilizacionog agensa sa stanovišta hlorida kroz eksperiment kretao se od 138 do 34 mg/l, a sadržaj sulfata u istom vremenskom periodu iznosio je od 312 do 56 mg/l.

Dobijene vrednosti hlorida i sulfata iz posmatranih smeša upoređene su sa Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu („Sl. glasnik RS”, br. 50/2012). Nakon poređenja vrednosti dolazimo do zaključka da se sa aspekta sadržaja hlorida, procedna voda svih šest smeša sa konvencionalnim materijalima svrstava u vode Klase I, gde vode ovih klasa se smatraju vodama nenarušenog stanja, sa minimalnim odstupanjima, koje se uz pravilan predtretman mogu koristiti za snabdevanje vodom za piće, rekreaciju, navodnjavanje i mogu imati industrijsku upotrebu (rashladne i procesne vode) („Sl. glasnik RS”, br. 50/2012). Međutim sa aspekta sadržaja sulfata, procedna voda se svrstava u vode Klase III za smeše sa dodatkom 5% gline, letećeg pepela i cementa, odnosno nešto uspešniji je tretman prilikom dodatka 10% pomenutih imobilizacionih agenasa, gde dobijene rezultate za procedne vode možemo smatrati prihvatljivim i time svrstati u vode Klase II, prema datoj Uredbi („Sl. glasnik RS”, br. 50/2012).

Posmatrajući detaljnije smeše sa 1% NC-nZVI, 5% NC-nZVI, 5% OL-nZVI i 5% ML-nZVI možemo primetiti sledeće:

- a) **1% NC-nZVI** - na početku posmatranja eksperimenta, vrednosti sulfata i hlorida su se kretale oko 653 mg/l za sulfate i 322 mg/l za hloride. Nakon toga dolazi do smanjenja vrednosti, pa su na kraju perioda posmatranja eksperimenta vrednosti iznosile 58 mg/l za sulfate i 45 mg/l za hloride.
- b) **5% NC-nZVI** - na početku posmatranja eksperimenta, vrednosti sulfata i hlorida su se kretale oko 359 mg/l za sulfate i 2833 mg/l za hloride.

Nakon toga dolazi do smanjenja njihovih vrednosti. Na kraju perioda posmatranja eksperimenta vrednosti su iznosile 155 mg/l za sulfate i 67 mg/l za hloride.

c) 5% OL-nZVI - na početku posmatranja eksperimenta, vrednosti sulfata i hlorida su se kretale oko 249 mg/l za sulfate i 2421 mg/l za hloride. Nakon toga dolazi do smanjenja njihovih vrednosti. Na kraju perioda posmatranja eksperimenta vrednosti su iznosile 31 mg/l za sulfate i 42 mg/l za hloride.

d) 5% ML-nZVI - na početku posmatranja eksperimenta, vrednosti sulfata i hlorida su se kretale oko 275 mg/l za sulfate i 3116 mg/l za hloride. Na kraju perioda posmatranja eksperimenta vrednosti su iznosile 48 mg/l za sulfate i 21 mg/l za hloride.

Poređenjem dobijenih vrednosti sulfata i hlorida u procednoj vodi pilot eksperimenta sa graničnim vrednostima emisije koje propisuje Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje („*Sl. glasnik RS*”, br. 50/12) utvrđuju se da se prema sadržaju sulfata procedna voda smeše sa 1% NC-nZVI svrstava u II klasu površinskih voda. Procedna voda smeše sa 5% NC-nZVI se svrstava u III klasu, a sa 5% OL-nZVI i 5% ML-nZVI u I klasu površinskih voda. Takođe, se utvrđuje da su vrednosti hlorida niske te se procedna voda svih smeša svrstava u I klasu, dok je izuzetak smeša sa 5% NC-nZVI čija se procedna voda svrstava u II klasu površinskih voda prema datoj Uredbi („*Sl. glasnik RS*”, br. 50/2012). Različite koncentracije saliniteta mogu imati veoma veliki uticaj na izluživanje metala iz tertiranog sedimenta, odnosno čak povećati njihovo rastvaranje, samim tim i biodostupnost usled kompleksa sa hloridnim i sulfatnim jonima. Ovo je posebno specifično za kadmijum, bakar i cink, gde dolazi do njihove desorpcije sa sedimenta i hlorokompleksacije kako je i pokazano u istraživanjima autora (*Du Laing i sar.*, 2008) i (*Acosta i sar.*, 2011).

Određivanje sadržaja organske materije u procednoj vodi

U datoj tabeli 27 su prikazane vrednosti hemijske, biološke potrošnje kiseonika, i ukupnog organskog ugljenika u procednoj vodi na kraju eksperimenta na pilot skali.

Vrednosti na početku eksperimenta su bile veoma visoke i varirale su (Tabela P-7 i P-8), gde su nakon određenog perioda se ustalile i došle do konačnih vrednosti tabelarno prikazanih. Sa aspekta svih smeša, procedna voda zadovoljava propisane granične vrednosti prema Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje („*Sl. glasnik RS*”, br.67/11,48/12,1/16), a to su 200 mg O₂/l za HPK i 20 mgO₂/l za BPK₅. Jedino smeša sa 10% dodatog cementa kao imobilizacionog agensa, ne zadovoljava graničnu vrednost propisanu za hemijsku potrošnju kiseonika.

Pošto se na osnovu odnosa vrednosti biološke potrošnje kiseonika očitane nakon petog dana i određene hemijske potrošnje kiseonika (BPK₅/HPK) može proceniti kakvog su karaktera organska jedinjenja prisutna u uzorku, u zavisnosti od toga da li vrednost odnosa teži nuli ili jedinici, možemo definisati ove smeše kao otpad koji sadrži teško razgradljiva organska jedinjenja. Slično ponašanje primećujemo i u smešama sedimenta sa nanomaterijalima, gde je ovaj odnos tokom prvih nekoliko dana bio nešto viši, međutim nakon tog perioda vrednosti su se

smanjile i daljim posmatranjem eksperimenta kretale u približnim vrednostima. Sve dobijene vrednosti su znatno niže od propisanih graničnih vrednosti, odnosno dobijena procedna voda nije opterećena visokim sadržajem organskih materija, te ne predstavlja problem prilikom odlaganja tretiranih s/s smeša u životnu sredinu. Izuzetak je smeša C10S90.

Tabela 27. Vrednosti HPK, BPK₅ i TOC-a u procednoj vodi na kraju eksperimenta na pilot skali

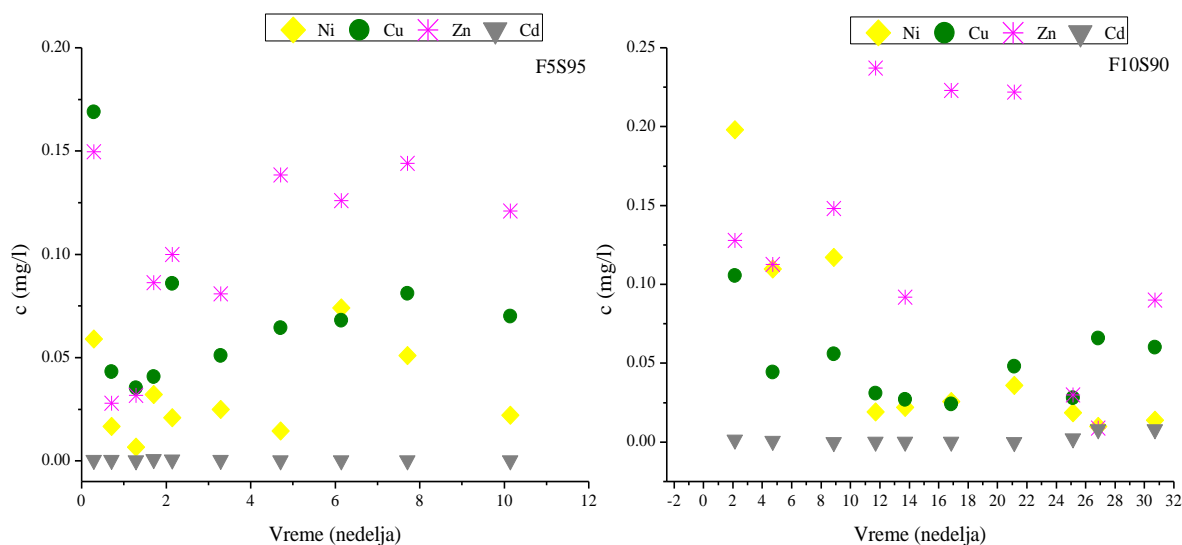
<i>Parametar/ Smeša</i>	<i>C5S95</i>	<i>G5S95</i>	<i>F5S95</i>	<i>C10S90</i>	<i>G10S90</i>	<i>F10S90</i>	<i>1% NC- nZVI</i>	<i>5% NC- nZVI</i>	<i>5% OL- nZVI</i>	<i>5% ML- nZVI</i>
<i>HPK (mgO₂/l)</i>	80,8	48,4	55,7	378,7	88,9	36,3	60,8	65,3	82,7	56,7
<i>BPK₅ (mgO₂/l)</i>	0,4	0,4	0,5	1	0,5	0,4	0,2	1	0,4	0,2
<i>TOC (mg TOC/l)</i>	13,4	38,2	14,05	75,4	25,1	28,4	35,4	14,3	14,8	36,8

Određivanjem sadržaja organski vezanog ugljenika u procednoj vodi, odnosno merenjem količine CO₂ nastalog oksidacijom organskog ugljenika dobijeni su rezultati koji pokazuju da, poređenjem sa tabelom graničnih vrednosti zagađujućih materija u površinskoj vodi („*Sl. glasnik RS*“, br. 50/2012) procedne vode smeša C5S95, F5S95, 5% NC-nZVI i 5% OL-nZVI spadaju u III klasu voda, dok preostale smeše pak spadaju u IV klasu. Vode koje pripadaju Klasi IV jesu vode koje pokazuju značajne promene bioloških faktora i obično se preporučuje korišćenje voda sa ovakvim kvalitetom u industrijske svrhe kao rashladne ili procesne vode, ili u svrhe navodnjavanja. Izuzetak je naravno smeša koju je činilo 10% cementa i 90% sedimenta gde su vrednosti ukupnog organskog ugljenika tokom čitavog eksperimenta bile izuzetno visoke. Ove vrednosti su se smanjivale tokom perioda posmatranja ali, poređenjem sa vrednostima datim u Uredbi („*Sl. glasnik RS*“, br. 50/12), svrstavaju procednu vodu ove smeše u vode Klase V, koja se ne može koristiti ni u jednu svrhu. Organska materija, kao što je humus, može usporiti hidrataciju cementa zbog delovanja fulvinske i karbonske kiseline (Tabela 27). Ovo takođe može imati negativan uticaj na karakteristike cementne matrice (Kogbara, 2014).

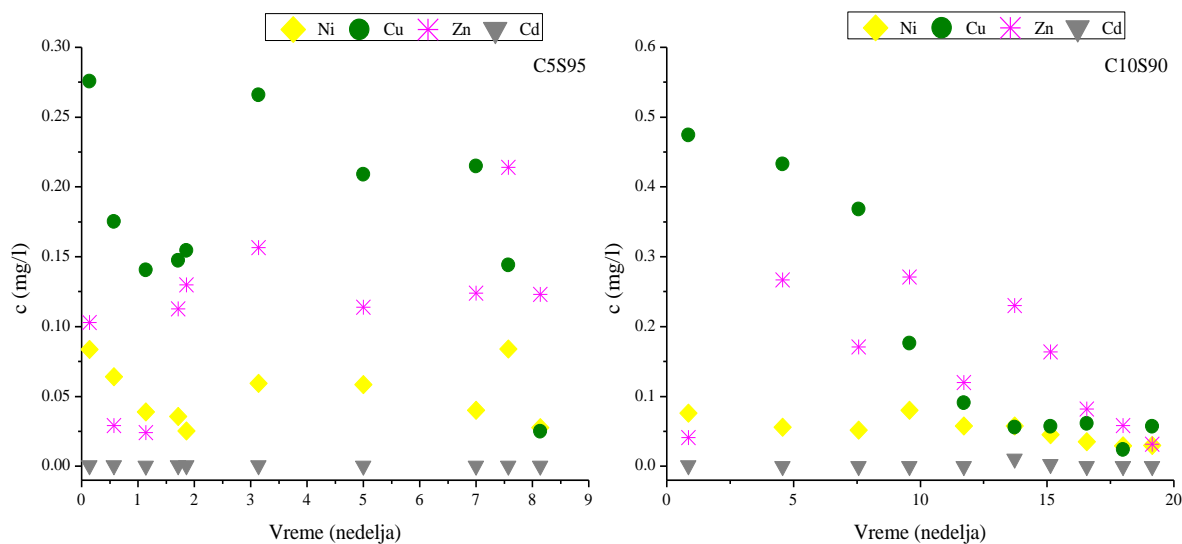
Vrednosti hemijske, biološke potrošnje kiseonika i ukupnog organskog ugljenika nam pomažu za proučavanje promena organskih materija u procednoj vodi, što nam je veoma važno sa aspekta daljeg eventualnog tretmana usled dospevanja procednih voda do podzemnih i površinskih voda, ukoliko ovako tretiran sediment odložimo/deponujemo u životnu sredinu.

Određivanje sadržaja metala u procednoj vodi

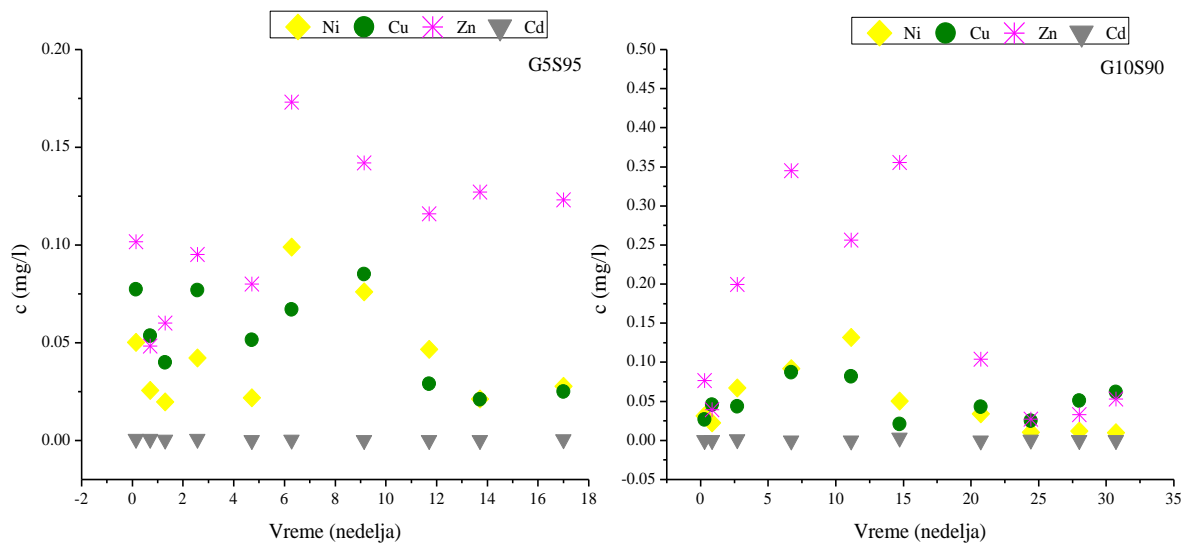
Na slikama 50-54 su prikazane izlužene koncentracije metala (*Ni*, *Cu*, *Zn*, *Cd*) u procednoj vodi iz smeša sa sedimentom i imobilizacionim agensima u funkciji vremena izluživanja.



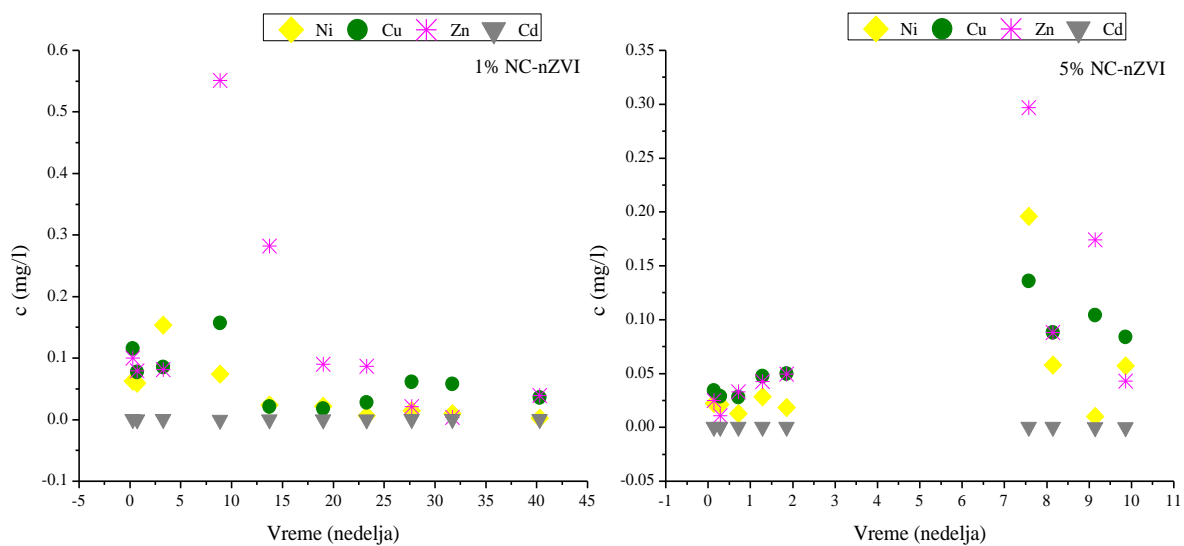
Slika 50. Izlužene koncentracije metala (*Cu*, *Ni*, *Zn*, *Cd*) u procednoj vodi smeša sa letećim pepelom



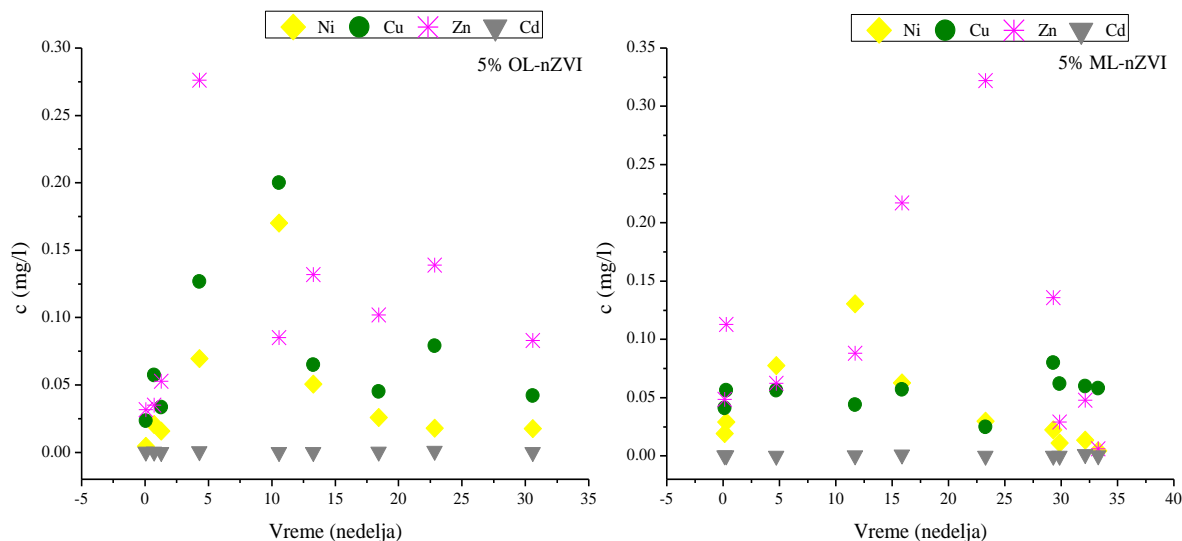
Slika 51. Izlužene koncentracije metala (*Cu*, *Ni*, *Zn*, *Cd*) u procednoj vodi smeša sa cementom



Slika 52. Izlužene koncentracije metala (Cu, Ni, Zn, Cd) u procednoj vodi smeša sa glinom



Slika 53. Izlužene koncentracije metala (Cu, Ni, Zn, Cd) u procednoj vodi smeša sa NC-nZVI



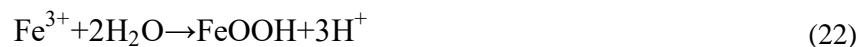
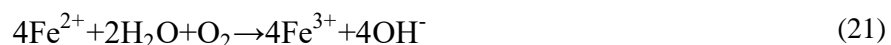
Slika 54. Izlužene koncentracije metala (Cu, Ni, Zn, Cd) u procednoj vodi smeša sa OL-nZVI i ML-nZVI

Ukoliko se vrednosti izluženih metala porede sa vrednostima graničnih koncentracija metala u površinskoj vodi, propisanim Uredbom o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu („Sl. glasnik RS“, br. 50/2012) primećuje se da su koncentracije izluženog bakra (Cu) i cinka (Zn) u procednoj vodi iz svih smeše sedimenta i imobilizacionih agenasa, daleko niže od $500\mu\text{g/l}$ koje propisuje III klasa voda, te se zbog toga svrstavaju u Klasu II, koja odgovara dobrom ekološkom statusu prema klasifikaciji iz pravilnika kojim se propisuju parametri ekološkog i hemijskog statusa za površinske vode i one koje pripadaju ovoj klasi mogu se koristiti u iste svrhe i pod istim uslovima kao i površinske vode koje pripadaju Klasi I. Uredba o graničnim vrednostima za prioritetne i prioritetne hazardne supstance koje zagađuju površinske vode i rokovi za njihovo dostizanje propisuje granične vrednosti („Sl. glasnik RS“, br. 24/2014) prema kojima je pokazano da nikl u svim pomenutim smešama nije prelazio propisane maksimalne dozvoljene vrednosti, dok se u smeši sa dodatih 1% NC-nZVI nalazi i u okviru prosečnih godišnjih koncentracija, sa vrednošću izluživanja od $2,5\mu\text{g/l}$.

Poređenjem vrednosti izluženih metala sa graničnim vrednostima emisije otpadnih voda od odlaganja na površini iz Uredbe o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS“, br.67/11, 48/12, 1/16) dolazi se do zaključka da svi metali u slučaju svih smeša sedimenta i imobilizacionog agensa zadovoljavaju kriterijume propisane ovom uredbom.

Metali prilikom stabilizacije/solidifikacije cementom i letećim pepelom pri visokim pH vrednostima bivaju imobilisani u obliku nerastvorljivih hidroksida ili karbonata, uz očvrslu strukturu zahvaljujući dobroj solidifikaciji cementa i stvaranju CSH gelova. Za razliku od cementa, u slučaju letećeg pepela gel nastaje u reakciji u kojoj se troši Ca(OH)_2 , što je korisno jer na taj način sprečava dodatno rastvaranje stabilizovanog otpada tokom vremena (Huseien i sar.,

2019.) Do hemijske stabilizacije prilikom korišćenja alumo-silikatnog agensa kao što je glina, dolazi usled pomenute adsorpcije, hemisorpcije, ili inkorporiranja u kristalnu rešetku minerala gline. Slično kao kod primene cementa, glina takođe ima sposobnost da vezuje vodu, i stvara čvrste strukturne oblike. Rezultati su pokazali veoma dobro ponašanje nanomaterijala kao imobilizacionih agenasa, zahvaljujući njihovoj maloj veoma reaktivnoj specifičnoj površini. Reakcija je uglavnom objašnjena reaktivnošću nastalih proizvoda korozije na površini nanočestice gvožđa. Naime kada se nano Fe(0) doda u sediment, dolazi do stvaranja amorfni/nezatno kristalnih gvožđe-oksida, i sledećih reakcija (20-22) čime je i pokazana njihova efikasnost u tretmanu imobilizacije metala iz zagađenog sedimenta. Slična zapažanja su primećena u istraživanjima autora Kumpiene i sar. 2008, Mamindy-Pajany i sar. 2013, prilikom primene nano Fe(0) u tretmanu zagađenog zemljišta.

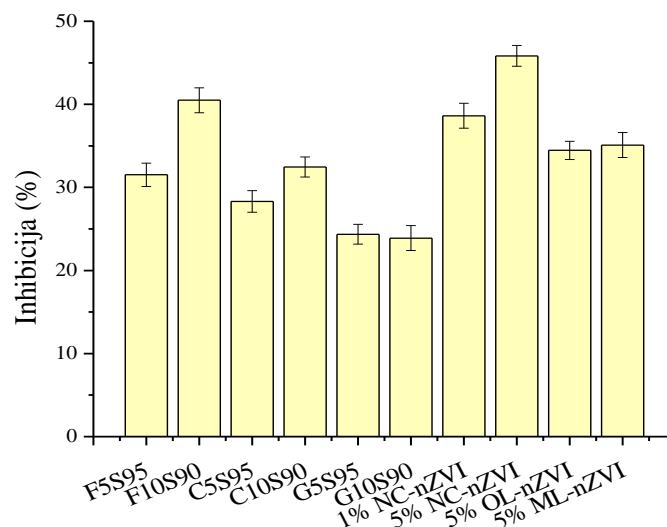


Tretman sedimenta sa 1% NC-nZVI, 5% NC-nZVI, 5% OL-nZVI i 5% ML-nZVI je najefikasniji za metale prema sledećem redosledu:

- a) 1% NC-nZVI: Ni > Cd > Zn > Cu
- b) 5% NC-nZVI: Ni > Cd > Zn > Cu
- d) 5% OL-nZVI: Ni > Cu > Cd > Zn
- c) 5% ML-nZVI: Ni > Cd > Zn > Cu

Test toksičnosti u procednoj vodi

Na slici 55 su prikazane vrednosti testa toksičnosti inhibicije bioluminiscencije marinskih gram negativnih bakterija, *Vibrio fischeri* (Parvez i sar., 2009) u procednoj tečnosti nakon pilot eksperimenta stabilizacije/solidifikacije sedimenta Velikog bačkog kanala. Naime, primenom metode ISO 11348 sve smeše zadovoljavaju kriterijum, i smatraju se netoksičnim s obzirom da je % inhibicije nakon 30 minuta bio manji od 50%. Najpribližniju vrednost je imala smeša sa 5% NC-nZVI (46%), gde ova povišena vrednost može biti delom usled primene natrijum-borhidrida za sintezu ovog nanomaterijala. Ovim je pokazana takođe dobra stabilizacija/solidifikacija sedimenta bez potencijalne toksičnosti usled odlaganja ovako tretiranog sedimenta u životnu sredinu.



Slika 55. Inhibicija luminiscencije *Vibrio fischeri* bakterija procednih voda sa pilota

4.4.3. Kontrola i karakterizacija smeša nakon eksperimenta na pilot skali

Vrednosti pH i elektroprovodljivosti

Na osnovu tabele 28 može se zaključiti da se pH vrednost smeša sedimenta i imobilizacionih agenasa nakon pilot tretmana uglavnom kreće u opsegu od 6,86 do 8,29 u zavisnosti od imobilizacionog agensa koji se koristi kao dodatak sedimentu, pri čemu su time smeše bile neutralnog do slabo baznog karaktera. Na ovaj način smo potvrdili da i same smeše nakon pilot tretmana zadržavaju sličnu pH vrednost, te na taj način dodatno pospešuju smanjenje rizika po životnu sredinu, ukoliko ovako tretiran sediment dospe na uređene deponije ili na predviđena mesta u životnoj sredini. pH vrednost utiče na efikasnost imobilizacije metala u zemljištu/sedimentu (Wang *i sar.*, 2014a) i ima važnu ulogu u reaktivnosti nano Fe(0), njegovoj postojanosti i selektivnosti za ciljane kontaminante. pH može imati uticaj na izoelektirčnu tačku nano Fe(0), koja dalje utiče na afinitet vezivanja jona metala na površinu nanočestice gvožđa (Zhao *i sar.*, 2016; Jianga *i sar.*, 2018). U prilog pomenutom, pH takođe utiče na interakciju između humusa i polutanata u zemljištu/sedimentu (Zhao *i sar.*, 2016).

Izmerene vrednosti elektroprovodljivosti za sve smeše su iznosile manje od 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, čime smo takođe pokazali da se sadržaj prisutnih rastvorenih soli i jona nije povećao tokom tretmana na pilot skali, već je održavan pod kontrolisanim uslovima.

Tabela 28. Rezultati pH i elektroprovodljivosti smeša nakon tretmana

<i>Smeša/Parametar</i>	<i>pH</i>	<i>Ep ($\mu\text{S/cm}$)</i>
<i>F5S95</i>	7,95	687
<i>F10S90</i>	8,09	293
<i>C5S95</i>	8,27	148
<i>C10S90</i>	8,29	207
<i>G5S95</i>	7,88	238
<i>G10S90</i>	7,71	168
<i>1% NC-nZVI</i>	7,73	720
<i>5% NC-nZVI</i>	7,72	391
<i>5% OL-nZVI</i>	7,44	338
<i>5% ML-nZVI</i>	6,86	584

Pseudo-ukupni sadržaj nakon tretmana na pilot skali

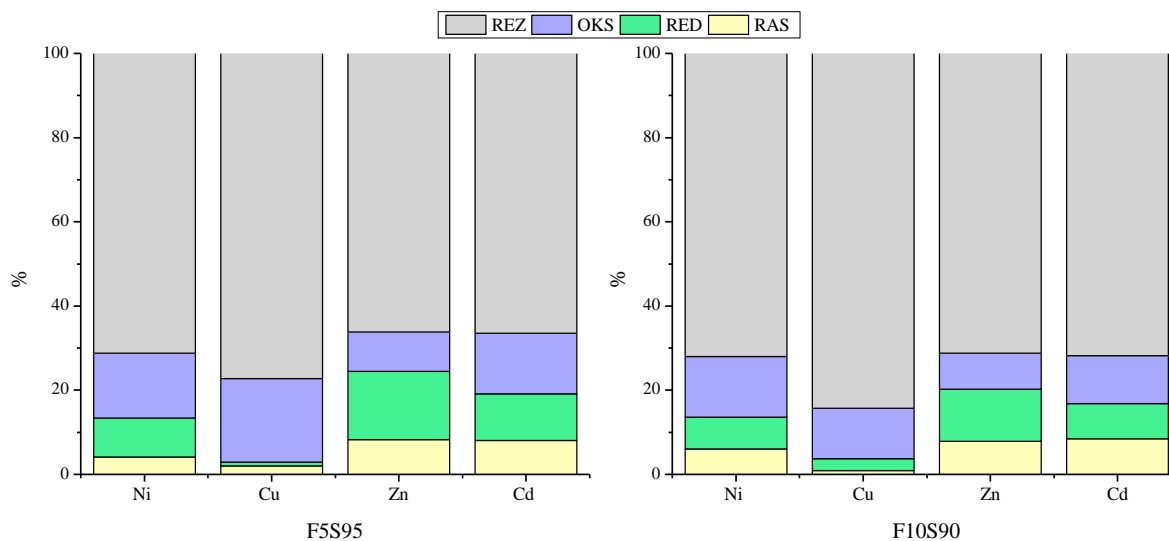
U tabeli 29 prikazani su rezultati analize pseudo-ukupnog sadržaja metala u smeši sedimenta i imobilizacionih agenasa u mg/kg. Analiziranjem ovih smeša utvrđeno je da svi tretirani uzorci pokazuju smanjenje koncentracije metala u odnosu na početni uzorak tretiranog sedimenta Velikog bačkog kanala, a približno vrednostima dobijenim pri laboratorijskim eksperimentima stabilizacije sedimenta (Tabela P-1). Pseudo-ukupni sadržaj nam je ovim takođe potvrdio da nije došlo do izluživanja metala, niti do destabilizacije smeša prilikom eksperimenta na pilot skali. Kako primenom pseudo-ukupnog sadržaja ne dobijamo dovoljno informacija o distribuciji metala, niti oblicima vezivanja za sediment, u cilju dalje potvrde efikasnosti tretmana urađena je karakterizacija smeša pomoću sekvencijalne ekstrakcione procedure.

Tabela 29. Rezultati analize pseudo-ukupnog sadržaja metala u mg/kg nakon tretmana na pilot skali

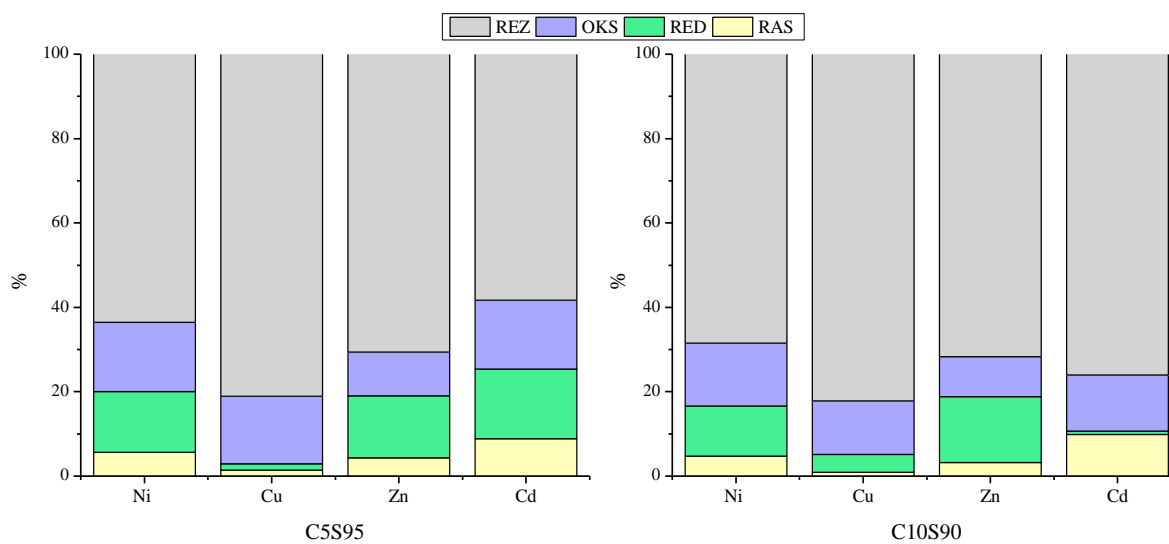
<i>Smeša</i>	<i>Cink</i> (mg/kg)	<i>Nikl</i> (mg/kg)	<i>Bakar</i> (mg/kg)	<i>Kadmijum</i> (mg/kg)
<i>VBK</i>	464	79,3	381	2,29
<i>F5S95</i>	236	49,9	121	1,46
<i>F10S90</i>	246	60,3	79,6	1,69
<i>C5S95</i>	215	46,4	80,5	2,04
<i>C10S90</i>	257	51,1	72,3	1,64
<i>G5S95</i>	254	43,9	100	1,74
<i>G10S90</i>	226	50,7	94,7	1,94
<i>1% NC-nZVI</i>	322	53,4	89,9	1,57
<i>5% NC-nZVI</i>	359	53,4	95,5	1,23
<i>5% OL-nZVI</i>	328	54,6	109,4	2,26
<i>5% ML-nZVI</i>	389	53,5	81,9	1,64

Sekvencijalna ekstrakcija nakon tretmana na pilot skali

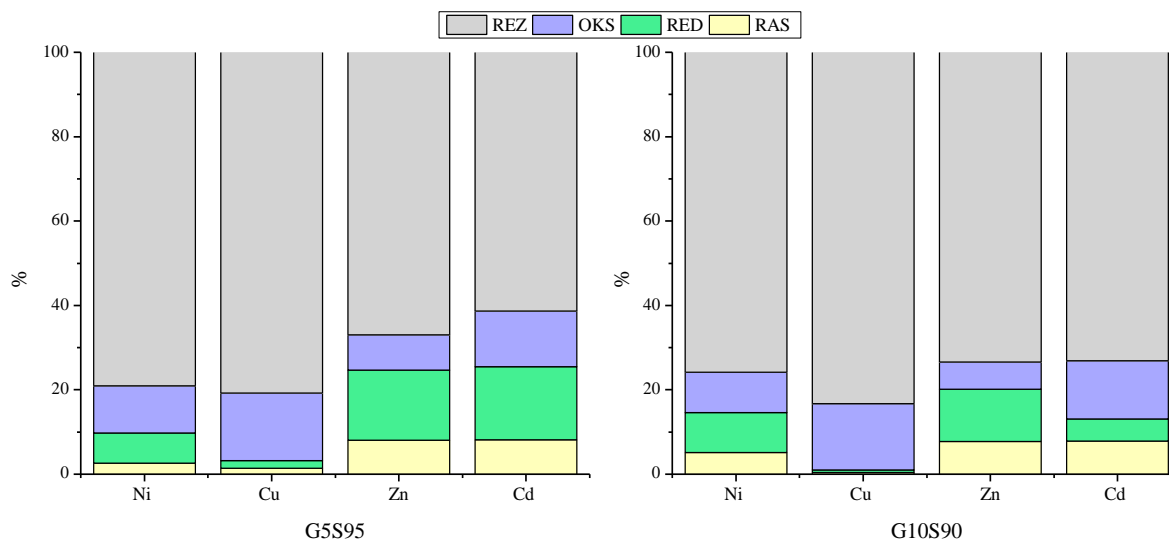
Prikazana je raspodela metala po fazama u smešama sedimenta i imobilizacionih agenasa nakon tretmana na pilot skali (Slike 56-60). Procenat svih metala u prvoj kiselo-rastvorljivoj frakciji u svim smešama je manji od 10%. Prema kodu procene rizika, ove smeše predstavljaju veoma nizak rizik po životnu sredinu. Metali su uglavnom čvrsto vezani za mineralnu kristalnu rešetku, čime je sprečeno njihovo potencijalno izluživanje/oslobađanje u životnu sredinu. Metali u ovoj fazi su najmanje mobilni i najmanje dostupni, te se očekuje i da su hemijski stabilni i biološki inaktivni. Generalno govoreći može se uočiti porast procenta metala u poslednjoj rezidualnoj frakciji i to po sledećem nizu: Cd < Zn < Ni < Cu.



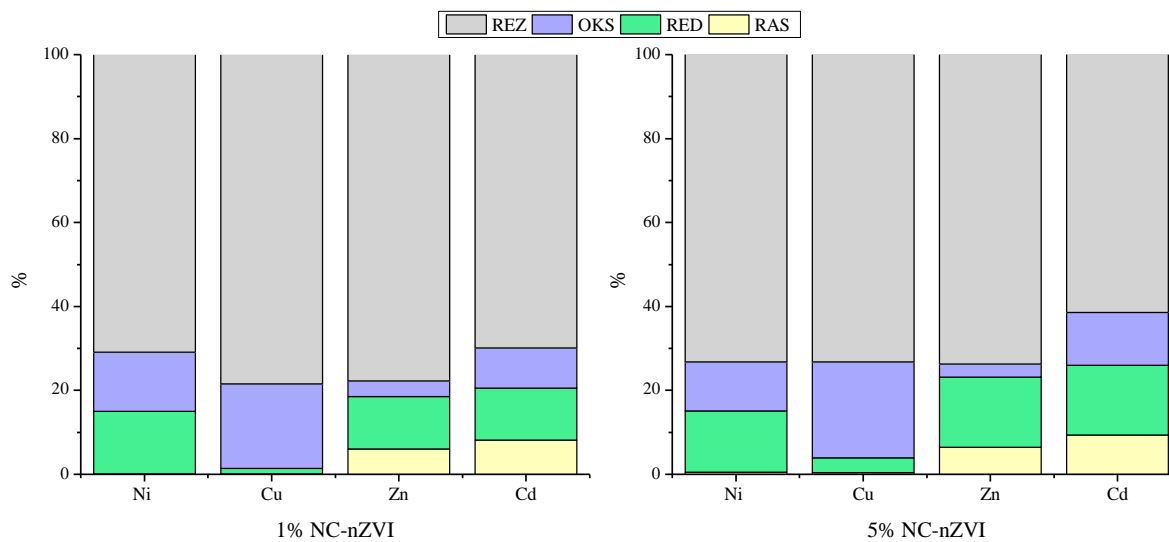
Slika 56. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeša sa letećim pepelom nakon tretmana na pilot-skali



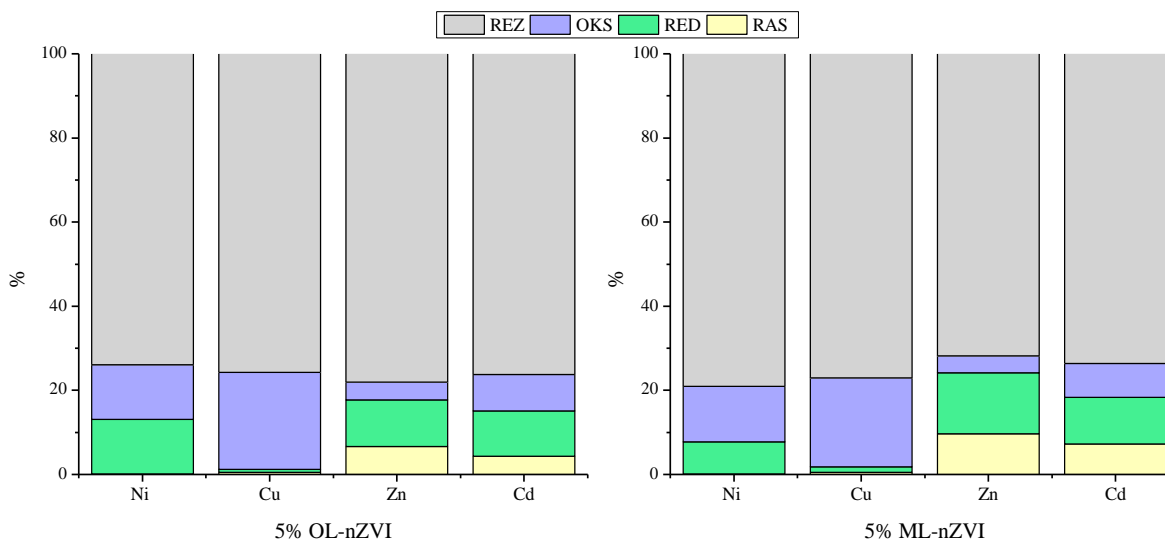
Slika 57. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeša sa cementom nakon tretmana na pilot-skali



Slika 58. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeša sa glinom nakon tretmana na pilot-skali



Slika 59. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeša sa NC-nZVI nakon tretmana na pilot-skali



Slika 60. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije smeša sa *Ol-nZVI* i *ML-nZVI* nakon tretmana na pilot-skali

Procentualni sastav četvrte faze smeša sedimenta i konvencionalnih imobilizacionih agenasa se kretao u opsegu od 58-84% od ukupnog sastava smeša. Na osnovu rezultata se takođe može primetiti da sa dodatkom letećeg pepela, cementa i gline kao imobilizacionog agenasa u većem procentu raste i procenat metala u rezidualnoj fazi, ali on ne utiče bitno na sam proces.

Sekvencijalna ekstrakcija u smešama sedimenta i nanomaterijala je pokazala sličan trend (slike 59 i 60) gde se metali prvenstveno najvećim udelom nalaze u poslednjoj rezidualnoj fazi (procentualnog opsega od 61-79%), gde su imobilisani unutar smeša, što je i u skladu sa gore pomenutim izluženim koncentracijama u procednoj vodi. Primećuje se bolji procenat metala u rezidualnoj fazi kada su korišteni konvencionalni materijali (slike 56-58) što je i u skladu sa dosadašnjom literaturom (*Suzuki i Ono, 2008; Dalmacija, 2010; Samuel Suman Raj i sar., 2005; Pesonen i sar., 2016; Rađenović i sar., 2019*), gde ovi materijali, osim stabilizacije, vrše i solidifikaciju metala pospešujući time efikasnost tretmana, dok kod nanomaterijala je poznata samo hemijska stabilizacija metala (*Kumpiene i sar., 2006; Mamindy-Pajany i sar., 2013; Tomašević i sar., 2014*).

Test toksičnosti na smešama nakon tretmana na pilot skali

Na kvalitet sedimenta utiče njegova toksičnost. Ispitivanje toksičnosti je od velikog značaja, jer kontaminirani sediment u slatkovodnim ekosistemima predstavlja potencijalnu opasnost kako za vodene organizme, tako i za ljudsko zdravlje. U radu je procenjena toksičnost na smešama sedimenta sa imobilizacionim agenasima i na slepoj probi tretmana na osnovu testa inhibicije bioluminiscencije marinskih gram negativnih bakterija, *Vibrio fischeri* (*Parvez i sar., 2009*). Bakterijski organizmi *Vibrio fischeri* su izuzetno pogodni za testove toksičnosti zbog izuzetno

visoke efikasnosti testova. Naime, testovi su brzi, što omogućava veliki broj ponavljanja u kratkom roku i veliki broj kombinacija pri formulaciji test smeša.

Merenjem slepe probe tretmana utvrđeno je da ovaj efluent nije toksičan za ispitivane organizme. U tabeli 30 prikazane su vrednosti inhibicije nakon 30 minuta na test organizmima (*Vibrio fischeri* bakterijama). Rezultati ukazuju da je vrednost inhibicije za svaku smešu manja od 50%, što znači da nijedan od uzoraka ne predstavlja rizik po akvatičnu sredinu i ljudsko zdravlje. Uzorak sa najvećom inhibicionom vrednošću, je smeša 95% sedimenta i 5,0% cementa i iznosi 39%. Svi ostali uzorci se kreću u opsegu od 4% do 23%, što je duplo manje od dozvoljenog limita od 50% (ISO 11348).

Tabela 30. Inhibicija bioluminiscencije (%) *Vibrio fischeri* nakon 30 minuta u smešama sedimenta i imobilizacionih agenasa nakon pilot tretmana

<i>Smeša</i>	<i>Inhibicija (%)</i>
<i>F5S95</i>	17,6
<i>F10S90</i>	8,86
<i>C5S95</i>	39,1
<i>C10S90</i>	14,1
<i>G5S95</i>	16,6
<i>G10S90</i>	11,8
<i>1% NC-nZVI</i>	22,5
<i>5% NC-nZVI</i>	18,1
<i>5% OL-nZVI</i>	7,48
<i>5% ML-nZVI</i>	3,72

SEM analiza

Mikro-strukturalna karakterizacija dobijenih smeša sedimenta i imobilizacionih agenasa nakon eksperimenta na pilot skali je prikazana na SEM mikrografijama 61-65, gde smo dobili važne podatke o obliku (izgledu), ali i hemijskom sastavu s/s smeša. Važne tehnike za određivanje fizičkih, strukturnih i hemijskih karakteristika jedinjenja su svakako skenirajuća elektronska mikroskopija sa energo-disperzivnom rendgenskom spektrometrijom (SEM/EDS) kao i rendgenska difrakciona analiza X zracima (XRD). Cilj dobijenih rezultata je svakako bila potvrda efikasnosti primenjenog tretmana nakon šest meseci od perioda ovlaživanja smeša, što je moglo dovesti do različitih promena u sastavu i mikro-strukturalnom izgledu stabilizovanih smeša.

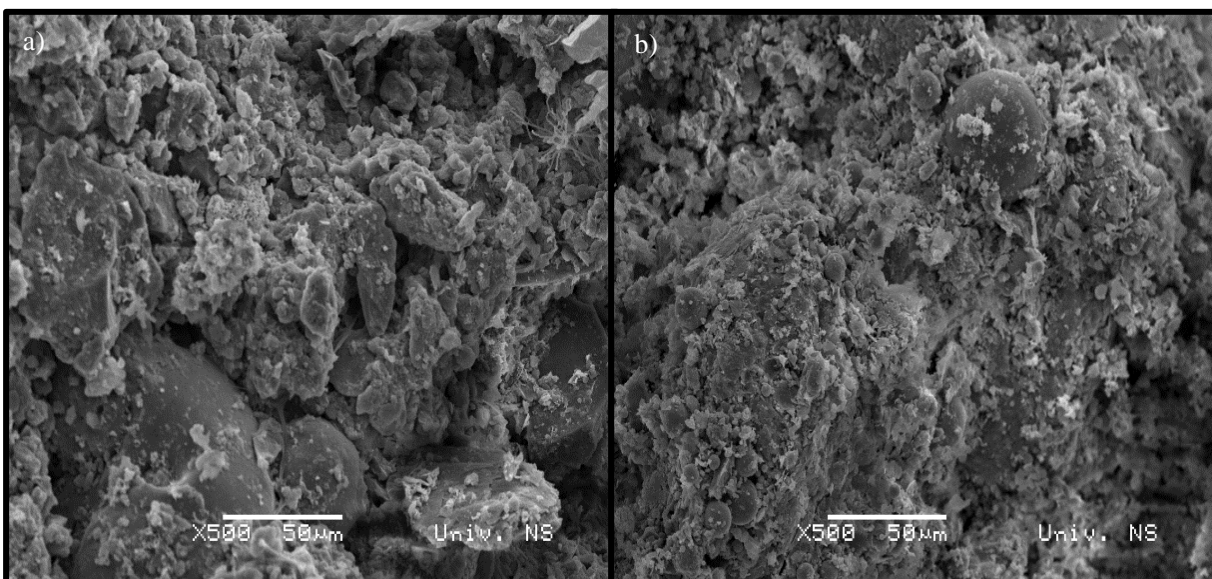
Pogledom na SEM mikrografije, dolazimo do zaključka da su sve smeše pokazale vrlo kompaktnu strukturu, pogodnu za “zarobljavanje” metala, odnosno njihovo vezivanje za sediment, i time sprečavanje njihovog daljeg izluživanja u životnu sredinu.

Primenom cementa, gline i letećeg pepela, odnosno pozolana generalno, SEM rezultati (Slike 61-63) ukazuju na gustu mikrostrukturu sa hidratacionim produktima, kalcijum aluminat hidratom (C-A-H) i kalcijum silikat hidratom (C-S-H), flokule nalik gelu, kao i kalcijum-hidroksidom (kristali vlaknastog oblika). Gline su poznate po svojoj kompaktnoj slojevitoj/lisnatnoj strukturi, poput TOT ploče (T označava tetraedarski sloj (Si), O označava oktaedarski sloj (Al)), koja je organizovana u agregatima nejednakih veličina čestica (*Mekewi i sar., 2016*), i koja je sposobna za adsorpciju, odnosno izmenu jona metala koji se nalaze u zagađenom sedimentu. Morfologija smeša sedimenta sa dodatkom 5% i 10% cementa (slika 62) se može uporediti sa umreženom i blago kristalnom strukturom, sa u pojedinim delovima prisutnim heksagonalno–prizmatičnim kristalima $\text{Ca}(\text{OH})_2$ koji su se mogli uočiti u lokalizovanim površinama, i prisustvom C-S-H fibroznog gela sa etringitom igličastog oblika u pojedinim delovima koji je obično prisutan pri hidrataciji cementa. Kristali etringita uglavnom distribuiraju u pukotinama i porama, stvarajući strukturu kompaktne paste (*Liu i sar., 2013*). C-S-H poseduje sorpcioni potencijal zbog svoje veoma velike specifične površine koja sa svojim nepravilnim vodoničnim vezama može olakšati i sorpciju vode i drugih “stranih” jona kao što su metalni joni (*Guo i sar., 2010*). Na slici 61 možemo primetiti jasne sferične strukture, koje pokazuju prisustvo letećeg pepela, u smešama F5S95 i F10S90. Obe smeše predstavljaju poroznu strukturu različitih veličina i distribucije, gde se vidi nekoliko izolovanih i plitkih pora nepravilnih veličina. *Liua i sar. (2016)* su došli do sličnih zapažanja, pri čemu su čak i pokazali da se sa povećanjem procenta letećeg pepela u uzorku, pokazuje mnogo jasnije SEM mikrograf kao i veće pore gde se mogu uočiti i staklaste glatke površine koje potiču od keramičkih materijala.

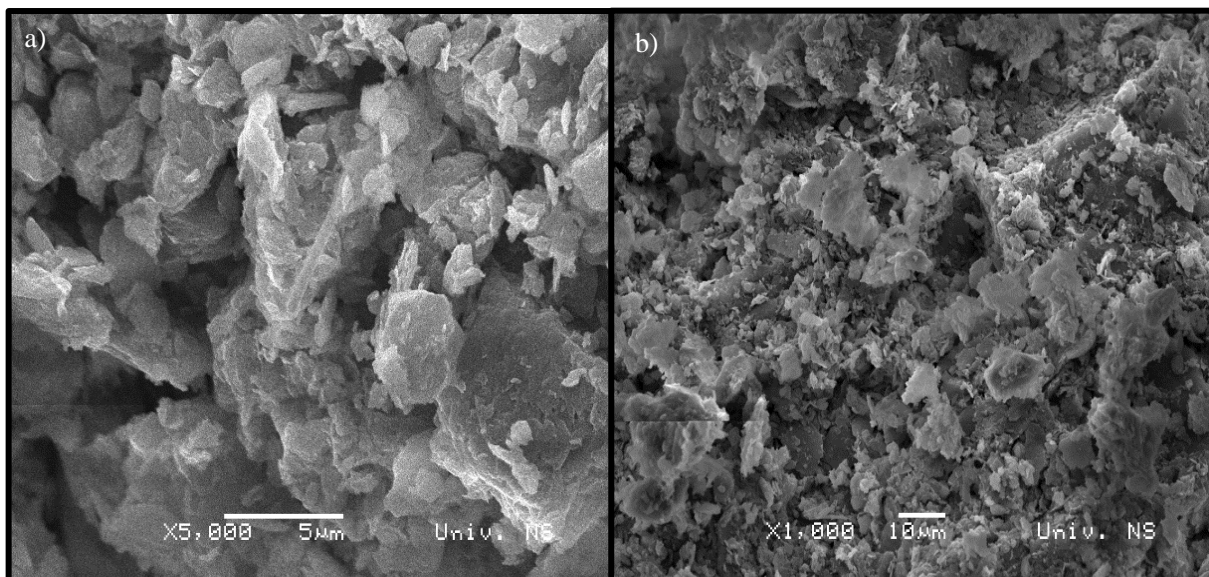
Pogledom na SEM mikrografije sa slike 64, smeša gde je nativna glina korišćena kao agens za stabilizaciju nano Fe(0) primetno je da dolazi do stvaranja pahuljasto-pločastih struktura kao i do ravnomerne/uniformne disperzije nano Fe(0) na površini gline, i time smanjene agregacije nanočestica. Ovo se može objasniti i time da Fe(0) obično biva imobilisan od strane/ili na površini stabilizujućih agenasa, čime dolazi do opadanja aglomeracije nanočestica, i bolje/veće mehaničke čvrstoće materijala sa sedimentom (*Zhang i sar., 2011*). EDS analiza (Slike P-9 i P-10) potvrđuje da su jedinjenja gvožđa ravnomerno distribuirana na površini uz identifikovane pikove Fe, koji su bili zastupljeni u iznosu od 8,05 i 10,95 procenata za 1% odnosno 5% NC-nZVI, respektivno.

“Zeleni” nanomaterijali su pokazali takođe dobru disperziju na površini polifenola kao stabilizujućih agenasa, kao i na površini sedimenta (Slika 65). U pojedinim delovima se mogu primetiti hrapave strukture koje su verovatno posledica formiranih gvožđe-oksida nastalih u reakciji nanomaterijala i sedimenta, kao i jedinjenja u ekstraktima crnog duda i hrasta koji bivaju adsorbovani od strane pomenutih oksida. Pojedini delovi su zadržali pravilan oblik, upravo zbog dvojake uloge polifenola u sintezi nanočestica, a to je kao stabilizujući i oblagajući agensi (*Shahwan i sar., 2011; Weng i sar., 2013*).

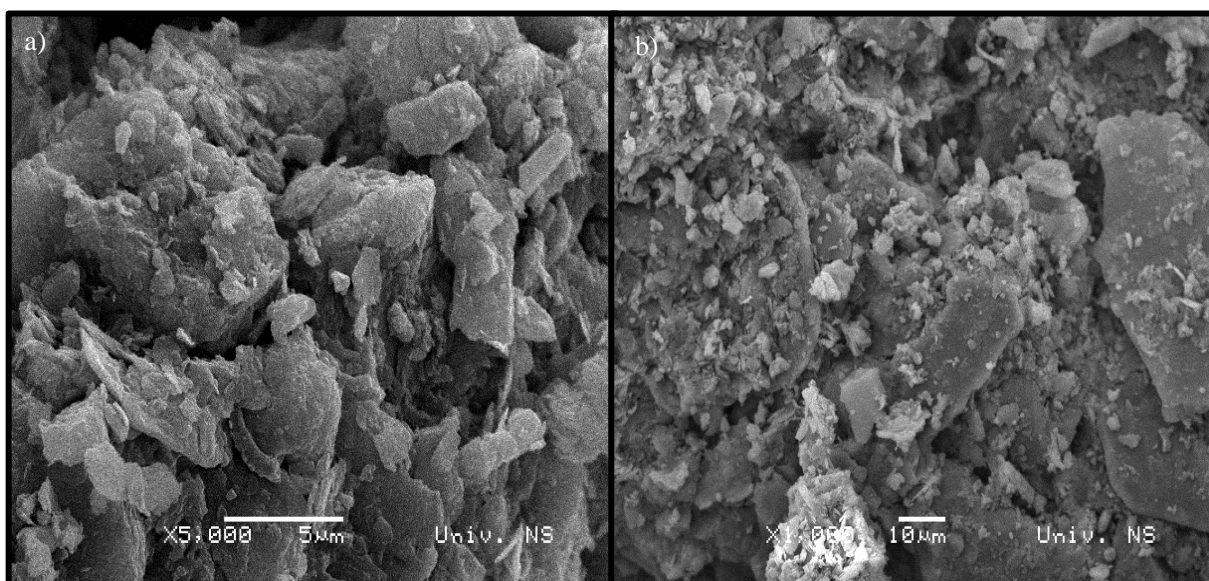
EDS analize konvencionalnih materijala (leteći pepeo (Slike P-3 i P-4), cement (Slike P-5 i P-6) i glina (Slike P-7 i P-8)) pokazuju prisustvo Ca, Al, O, Si koji učestvuju u formiranju gela kalcijum silikat hidrata (C-S-H) i kalcijum aluminat hidrata (C-A-H), što je u skladu i sa prikazanim XRD difraktogramima na slikama 66-68. Prisutvo Mg, Ca, Si, O, Al i Na dovode do formiranja, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , montmorilonita i kaolinita. Sličan trend je i kod smeša sedimenta sa NC-nZVI gde je primetno prisustvo i elemenata svojstvenim glinama. Kod “zelenih” nanomaterijala (Slike P-11 i P-12) primetno je prisustvo Fe, Cl, O, kao posledica soli FeCl_3 koja je korištena prilikom sinteze i eventualno nastalih gvožđe oksida, kao i povišen sadržaj elemenata C, O koji potiču od karbonilnih grupa koje ulaze u sastav polifenola i ostalih molekula koji se nalaze u ekstraktima lišća hrasta i crnog duda. Takođe se u određenom procentu na EDS spektrima nanomaterijala nalaze i Si, Al, Mg, kao elementi koji vode poreklo iz samog sedimenta, odnosno Ca i K, koji su delom ostatak od biljnog ekstrakta korišćenog u sintezi “zelenih” nanočestica. Ovim rezultatima smo potvrdili efikasnost tretmana. Rezultati EDS analize prikazani su u Prilogu na slikama od P-3 do P-12.



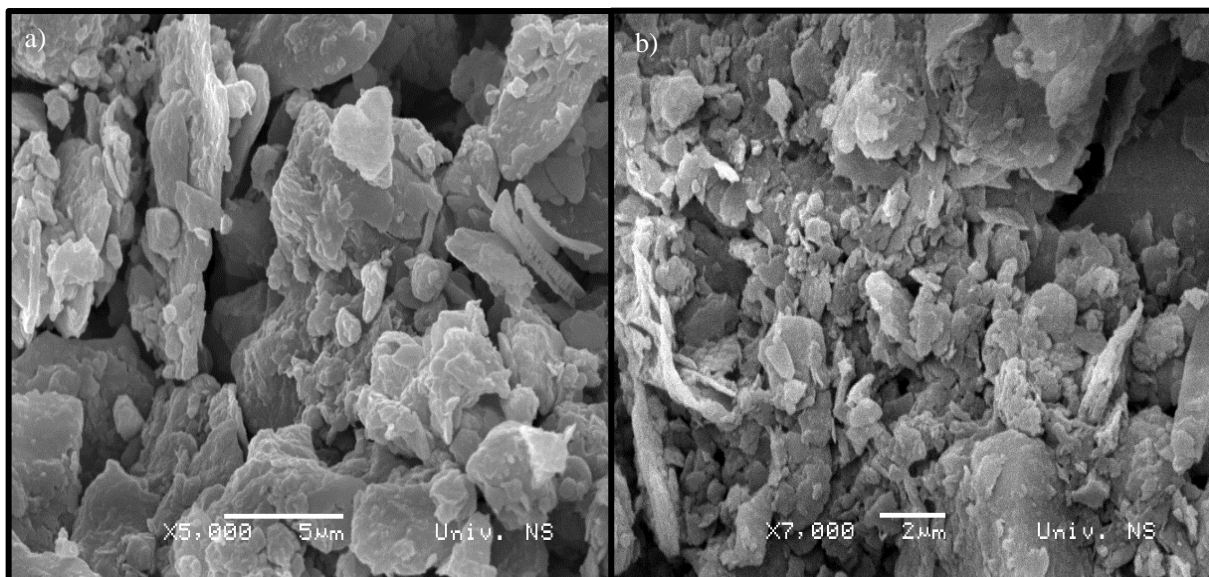
Slika 61. SEM slike smeša nakon pilot eksperimenta: a)F5S95, b)F10S90



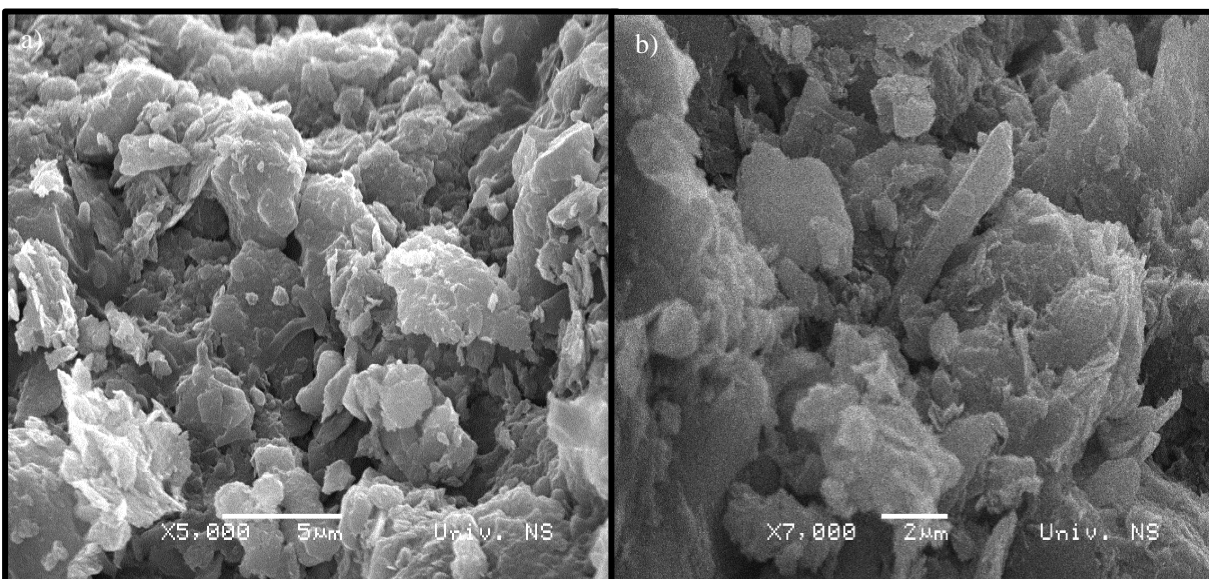
Slika 62. SEM slike smeša nakon pilot eksperimenta: a)C5S95, b)C10S90



Slika 63. SEM slike smeša nakon pilot eksperimenta: a)G5S95, b)G10S90



Slika 64. SEM slike smeša nakon pilot eksperimenta: a) 1% NC-nZVI, b) 5% NC-nZVI



Slika 65. SEM slike smeša nakon pilot eksperimenta: a) 5% OL-nZVI, b) 5% ML-nZVI

XRD analiza

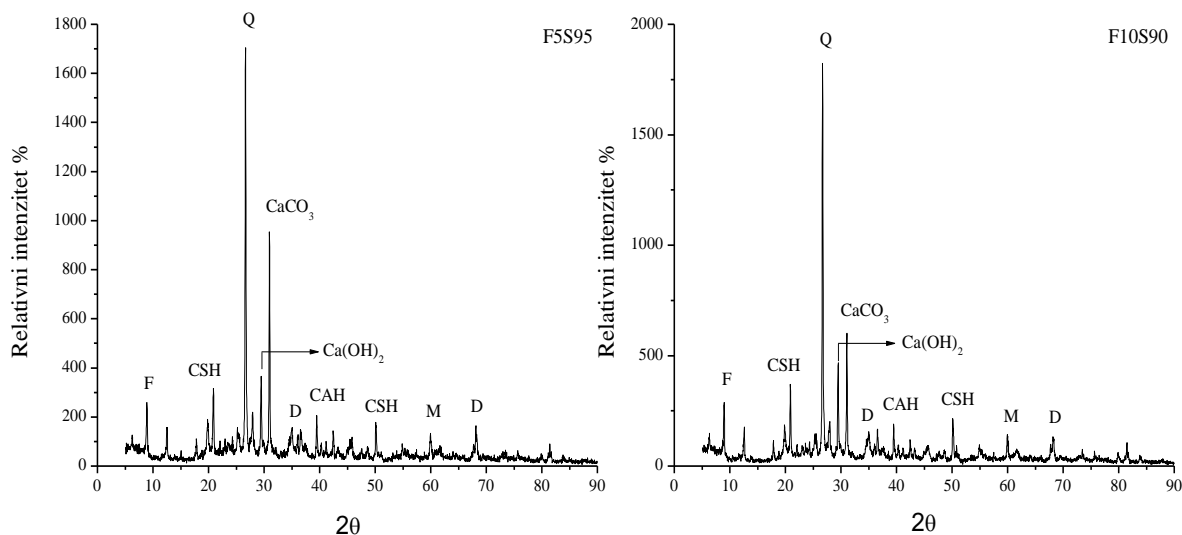
Kako bismo izvršili detaljniju karakterizaciju ispitivanih smeša uzorci su podvrgnuti XRD analizi nakon tretmana na pilot skali (Slike 66-70). Naime ovom analizom pokazano je prisustvo pozolanskih produkata u smešama sedimenta sa glinom i letećim pepelom, što ukazuje da se pozolanske reakcije (pristutni kalcit (CaCO_3) i portlandit (Ca(OH)_2)) još uvek odvijaju i nakon perioda od šest meseci. Ovakav rezultat će dovesti do još bolje imobilizacije metala i strukturalnog integriteta solidifikata. Uopšteno formiranje pozolanskih produkata, dalje potvrđuju

da ove smeše imaju dobar potencijal za “kontrolisanu” upotrebu, kao konstrukcioni materijal (Patel i Pandey, 2012). Takođe, pojava kalcita dokazuje da je s/s sediment bio pod uticajem karbonacije tokom vremena, odnosno, da je s/s sediment metastabilan (Wang i sar., 2014).

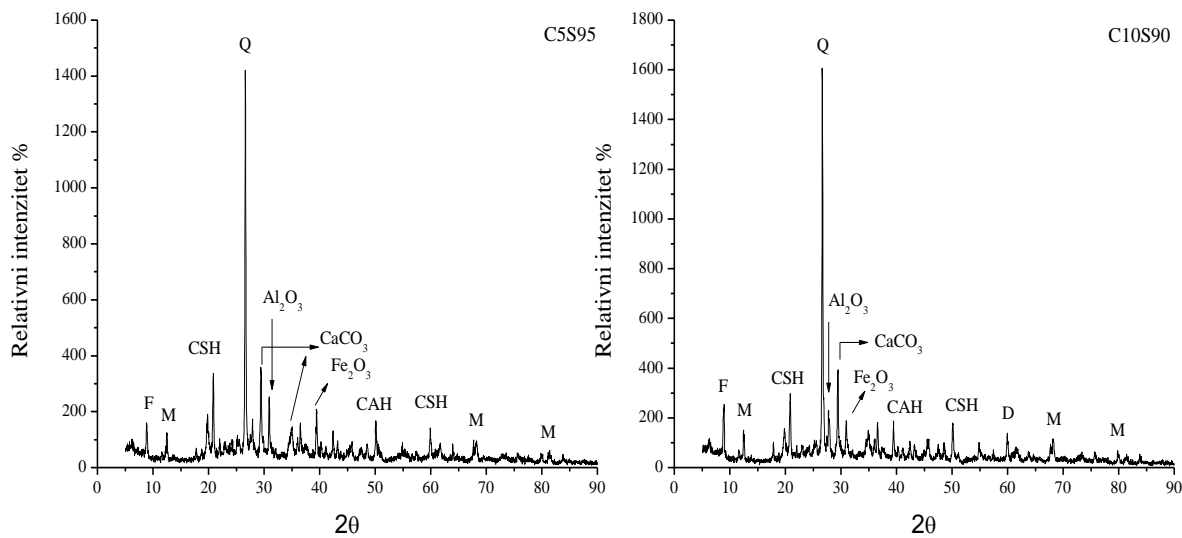
Analizom dobijenih XRD difraktograma (slike 66-68) identifikovana su C-S-H i C-A-H jedinjenja kod svih konvencionalnih materijala (glina, leteći pepeo, cement) koji su korišteni u tretmanu stabilizacije/solidifikacije (Tomasevic i sar., 2013) Takođe su identifikovani kvarc (Q), muskovit (M), dolomit (D) i fengit (F) koji potiču iz sedimenta Velikog bačkog kanala i javljaju se u svim analiziranim uzorcima. Dominantan mineral koji je preovladavao u svim smešama je kvarc, čiji su pikovi bili vrlo česti, jasni i oštri, što nam ukazuje na kristalnu strukturu sedimenta. Analizom smeša sedimenta sa dodatkom 5% odnosno 10% gline, identifikovani su pikovi kaolinita (K) i montmorilonita (Mo) (Slika 68).

Kada posmatramo nanočestice Fe(0) stabilisane sa 1% odnosno 5% native gline, na XRD graficima (Slika 69) identifikovani su pikovi oksida gvožđa: maghemetit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), vustit (FeO) (Kim i sar., 2008) koji na već opisane različite načine imobilizuju metale. U ovim smešama su takođe prepoznatljivi pikovi kaolinita i bentonita (montmorilonita) koji zbog velikog kapaciteta katjonske izmene, doprinose vezivanju metala za svoju površinu (Moon i Dermatas, 2006). Uočen je i prepoznatljiv pik Fe^0 koji ukazuje da su nanočestice gvožđa dispergovane i stabilne na površini native gline (Li i sar., 2007).

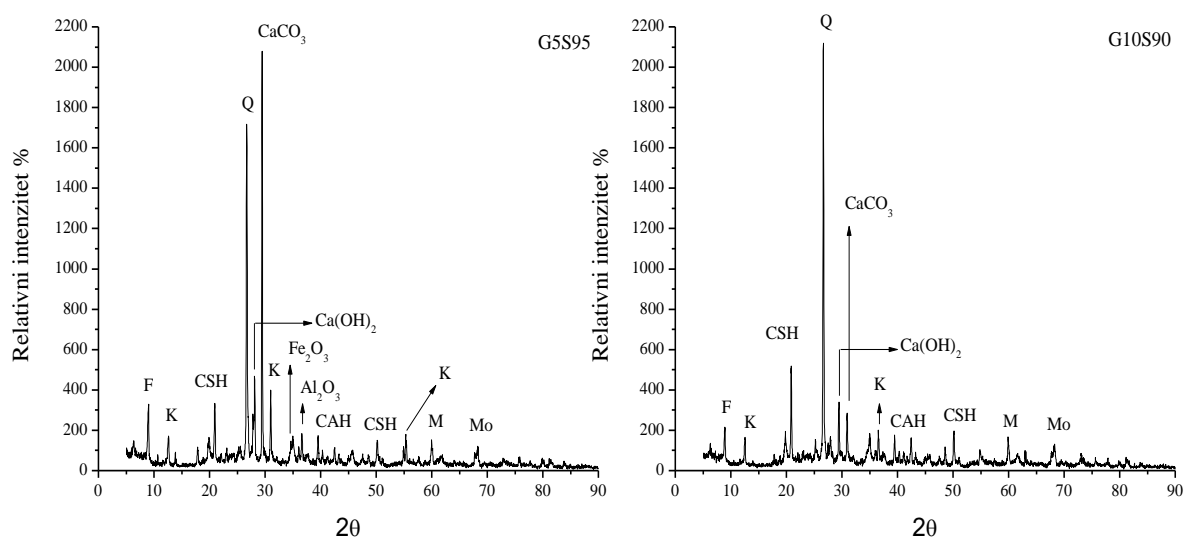
Smeše sedimenta i “zelenih” nanomaterijala (slika 70), pokazuju slične karakteristike, identifikacijom pomenutih oksida, koji nastaju pri dodatku nanomaterijala u sediment, pri čemu dalje pomenuti formirani oksidi gvožđa reaguju sa metalima, sprečavajući njihovo oslobađanje iz smeša. Pik Fe^0 nije identifikovan zbog prisustva polifenola u ekstraktima lišća hrasta i crnog duda, koji deluju kao oblagajući agensi nano Fe(0). Upravo zbog ovakvih osobina polifenola, bilo je teško detektovati pomenuti pik gvožđa. Prisustvo gvožđe-oksida usled parcijalne oksidacije nanomaterijala je pokazano i u drugim istraživanjima (Hoag i sar., 2009; Nadagouda i sar., 2010). Iako nanomaterijali nemaju sposobnost solidifikacije, pokazali su se kao efikasni za tretman zagađenog sedimenta, i njegovu dalju upotrebu nakon tretmana.



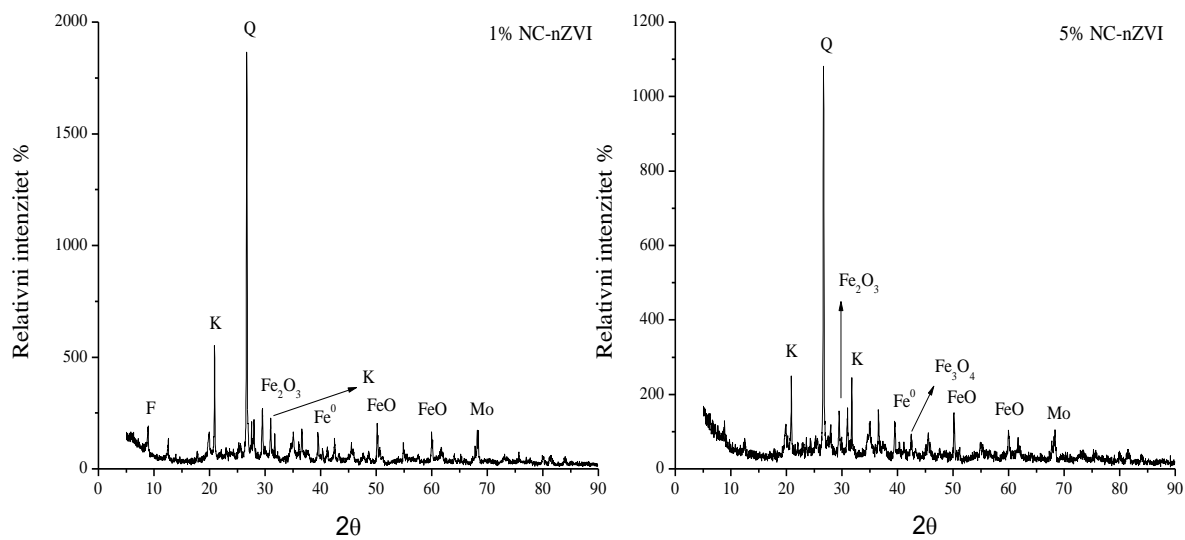
Slika 66. XRD grafici smeša sa letećim pepelom nakon pilot eksperimenta



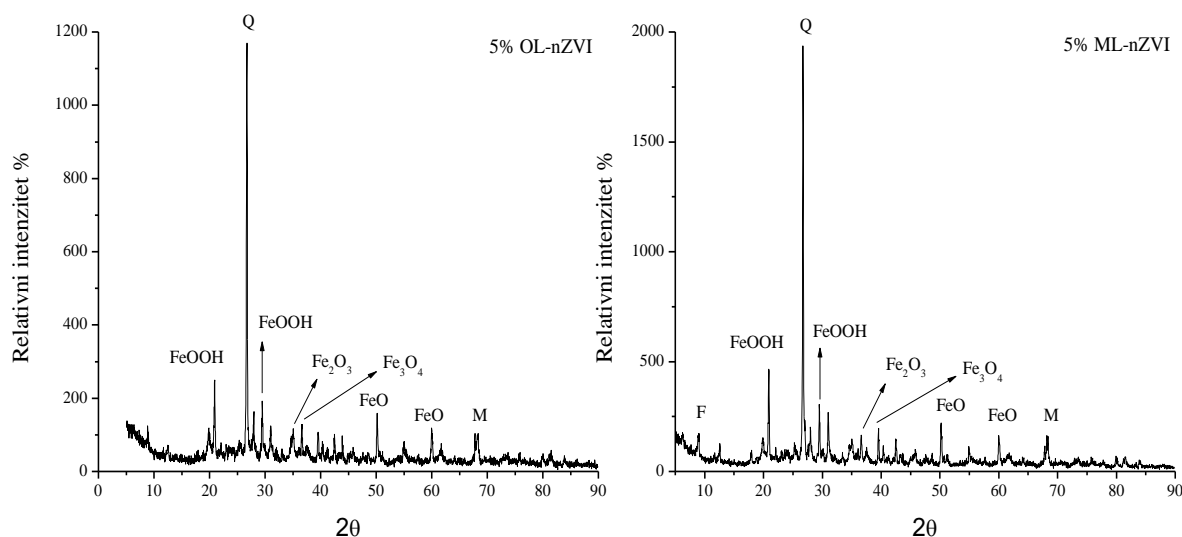
Slika 67. XRD grafici smeša sa cementom nakon pilot eksperimenta



Slika 68. XRD grafici smeša sa glinom nakon pilot eksperimenta



Slika 69. XRD grafici smeša sa NC-nZVI nakon pilot eksperimenta



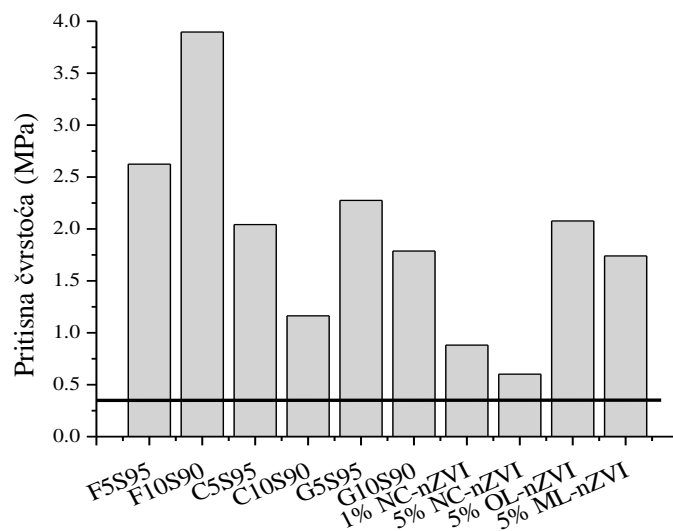
Slika 70. XRD grafici smeša sa OL-nZVI i ML-nZVI nakon pilot eksperimenta

Pritisna čvrstoća

Transformacija izmuljenih sedimenata u geomaterijal je jedna od atraktivnih tehnologija u cilju sve većeg iskorišćavanja i nedostatka visokokvalitetnih materijala u raznim projektima, kao što je npr. izgradnja autoputa. Ovakav pristup će svakako olakšati reciklažu izmuljenog materijala iz lokalnih izvora i uštedu prirodnih resursa za izgradnju građevinskih objekata i autoputeva (Wang i sar., 2013). Sa tim ciljem je u ovoj disertaciji i ispitana pritisna čvrstoća svih smeša nakon pilot eksperimenta, radi njihove mogućnosti korišćenja u građevinske svrhe i bezbednog odlaganja u životnu sredinu.

Rezultati merenja pritisne čvrstoće ispitivanih s/s smeša prikazani su na slici 71.

Prema EPA (EPA SW872, 1982), s/s materijali sa čvrstoćom većom od 0,35 MPa smatraju se da imaju zadovoljavajuću pritisnu čvrstoću. Ova minimalna vrednost je predložena kako bi se stvorila stabilna osnova za odlaganje ovakvih materijala na deponije. Pritisna čvrstoća zavisi od kvaliteta porne strukture i cementnih materijala, kao i prisustva gline i letećeg pepela. Ovo prvenstveno zavisi od vrste i kvantiteta konstituenata koji čine pornu strukturu (hidratacioni proizvodi) i pozolaničkih reakcija koje se odvijaju u s/s smešama između minerala gline i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Wang i sar., 2015). Nanomaterijali kao imobilizacioni agensi nemaju sposobnost solidifikacije sedimenta kao konvencionalni materijali. Pogledom na sliku 71 dobijene vrednosti pritisne čvrstoće za ove smeše sedimenta sa nanomaterijalima bile su u okviru granične vrednosti za dalju upotrebu kao što je izgradnja pregradnih zidova, pejzažnu arhitekturu, poravnjavanje tla do nivoa konstrukcije zgrada i sličnih objekata (Wang i sar., 2015).



Slika 71. Pritisna čvrstoća smeša nakon pilot eksperimenta

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitan je potencijal primene stabilisanog i zelenom sintezom produkovanog nano Fe(0) za remedijaciju sedimenta zagađenog teškim metalima. Kao remedijaciona tehnika odabrana je stabilizacija/solidifikacija, koja podrazumeva dodavanje agenasa za imobilizaciju metala u sedimentu sprečavajući time potencijalni rizik od izluživanja metala u životnu sredinu. Konvencionalni materijali poput letećeg pepela, cementa, gline se već odavno koriste u ovu svrhu. Kako u današnje vreme raste potražnja za novim, lako dostupnim agensima za stabilizaciju sedimenta, došlo se na ideju o primeni nanomaterijala na bazi gvožđa, tj. nano Fe(0) stabilisanog nativnom glinom i produkovanog redukcijom pomoću organskih molekula prirodno prisutnih u ekstraktu lišća hrasta i crnog duda. Nanomaterijali su sintetisani i karakterisani različitim metodama i tehnikama. U nastavku, u cilju efikasnosti njihove primene za stabilizaciju sedimenta, sprovedeni su ekstrakcioni i dinamički laboratorijski testovi izluživanja. Odabrane su smeše sedimenta i nanomaterijala koje su pokazale najbolju efikasnost tretmana. Nakon toga se ispitivanje nastavilo na pilot skali, gde se pratilo ponašanje nanomaterijala u zavisnosti od konvencionalnih materijala koji su već u literaturi dokumentovani kao efikasni imobilizacioni agensi. Dodatna potvrda uspešnosti tretmana data je analizom i karakterizacijom s/s smeša nakon pilot ispitivanja. Na osnovu rezultata sprovedenih istraživanja izvedeni su sledeći zaključci:

- Bottom up metodom su uspešno sintetisana tri nanomaterijala NC-nZVI, OL-nZVI i ML-nZVI. Kako je nano Fe(0) sklono procesima aglomeracije, cilj je bio sintetisati stabilnije nanočestice, gde se nativna glina pokazala kao dobro sredstvo za oblaganje i stabilizaciju. Usled primene toksičnih hemikalija konvencionalnom sintezom nano Fe(0), pristupilo se zelenijoj metodi redukcije primenom ekstrakata lišća hrasta i crnog duda (zeleni nanomaterijali). Karakterizacijom je utvrđeno da specifična površina zeleno produkovanih nanomaterijala je znatno manja, odnosno iznosi 1,45 m²/g za OL-nZVI i 1,30 za ML-nZVI, nego dobijenih u hemijskoj reakciji sa NaBH₄ (9,6 m²/g za NC-nZVI). Nanočestice stabilisane nativnom glinom su pokazale dobru disperziju na površini nativne gline, sferni oblik čestica, bez primetne aglomeracije. Prečnici nanočestica su se kretali od 20-80nm. XRD difraktogram je ukazao na prisustvo pika Fe(0) na 2θ ~40°, Fe₂O₃ na 2θ ~30°, odnosno FeO na 2θ ~ 50° i 60° stepeni. Prisustvo ovih pikova je posledica formiranja “ljuska” strukture oko jezgra nanočestice gvožđa, pri čemu ovi oksidi učestvuju i doprinose mehanizmu uklanjanja različitih polutanata. Ukoliko posmatramo zelene nanomaterijale primećeno je da nanočestice hrasta imaju ravnomerniju distribuciju, dok je kod nanočestica sintetizovanih pomoću ekstrakta lišća crnog duda ipak primećena blaga aglomeracija. Dobijeni rezultati mogu se objasniti činjenicom da koncentracije polifenola u ekstraktima lišća igraju ključnu ulogu u formiranju konačnih struktura i veličina nanočestica gvožđa. Prečnik čestica se okvirno kretao od 10-30 nm. EDS spektri su na površini zelenih nano Fe(0) pored gvožđa, identifikovali i pikove ugljenika, kiseonika, hlora, kalcijuma i kalijuma. Difraktogrami dobijeni za OL-nZVI i ML-nZVI

pokazuju karakterističan pik na približno 45° i 65° stepenu 2θ difrakcionog ugla, ukazujući na to da Fe^0 predstavlja glavnu strukturnu komponentu ispitivanih nanomaterijala. Međutim, primećen je izuzetno slab signal u preostalom području grafika, potvrđujući da se zelenom metodom produkuju amorfne nanočestice gvožđa. Analiza FTIR spektra potvrdila je prisustvo funkcionalnih grupa izvedenih iz polifenola, što opravdava njihovu ulogu kao stabilizacionih agenasa nanočestica. Evaluacijom toksičnosti OL-nZVI i ML-nZVI uzorka, pokazana je inhibicija dejstva *Vibrio fischeri* bakterija od 33%, odnosno 42%, respektivno. Budući da je utvrđen procenat inhibicije bio niži od 50%, potvrđeno je da su zeleni nanomaterijali netoksični i primenljivi za dalju remedijaciju medijuma životne sredine.

- Rezultati kvaliteta sedimenta ukazuju da je, u odnosu na ispitivane metale zagađeni sediment 4 klase sa aspekta koncentracije bakra, 3 odnosno 2 klase sa aspekta nikla, kadmijuma i cinka, respektivno. Sediment koji je klasifikovan u četvrtu i treću klasu smatra se zagađenim, pri čemu je neophodan tretman takvog sedimenta pre daljeg odlaganja u životnu sredinu. Primenom koda procene rizika primećeno je da je 61% bakra i 34% nikla prisutno u kiselo/rastvornoj i karbonatnoj frakciji početnog uzorka sedimenta Velikog bačkog kanala i time klasifikovano kao visoko rizična kategorija po životnu sredinu. Bakar se pored pomenute frakcije nalazio i u oksidabilnoj frakciji vezan za organsku materiju i sulfide, za razliku od Ni koji je distribuiran u svim frakcijama sedimentne faze. Primenom testa toksičnosti na početni uzorak sedimenta Velikog bačkog kanala, pokazana je inhibicija dejstva *Vibrio fischeri* bakterija od 39%, pri čemu se sediment sa ovog aspekta smatra netoksičnim.
- Procena toksičnosti kao i raspodela metala na osnovu sekvencijalne ekstrakcione procedure primenjena je nakon stabilizacije sedimenta nanomaterijalima. Kao najefikasnija se pokazala smeša 1% NC-nZVI, gde su procenti Cu, odnosno Ni u poslednjoj/rezidualnoj fazi veoma značajni od 87,5%, odnosno 93%, zatim smeša sedimenta sa 5% OL-nZVI i 5% ML-nZVI sa procentom Cu u rezidualnoj frakciji od 76% i 73%, respektivno. U slučaju nikla, pokazana je slična situacija za obe pomenute smeše, sa procentom nikla u rezidualnoj frakciji od 81% i 80%, respektivno.
- Ukoliko se kao kriterijum efikasnosti tretmana posmatra procenat izluženih metala onda se tretman sedimenta sa NC-nZVI pokazao vrlo efikasan, s obzirom da procenat izluživanja oba metala u svim smešama nije prelazio 3%, dok su procenti bili nešto viši u slučaju OL-nZVI (6%) i ML-nZVI (8%). Sve smeše sa aspekta koncentracije oba metala se smatraju neopasnim otpadom. Ako posmatramo srednje vrednosti koeficijenta difuzije možemo zaključiti da su metali (bakar i nikel) umereno mobilni. Na osnovu dobijenih vrednosti srednjeg indeksa izluživanja sve smeše zadovoljavaju kriterijum za bezbedno odlaganje na sanitarne deponije. Glavni mehanizam izluživanja je difuzija sa aspekta bakra, dok su vrednosti za nikel dosta niže od 0,4, pri čemu je mehanizam površinskog spiranja karakterističniji za ove smeše sedimenta sa NC-nZVI. U većini slučajeva, nakon površinskog spiranja, dalji mehanizam izluživanja kontaminanata je pod kontrolom

difuzije. Na osnovu primenjenih ekstrakcionih testova izluživanja sve smeše zadovoljavaju kriterijume u pogledu koncentracije metala regulisanih TCLP i WET procedurom i nalaze se ispod propisanih graničnih vrednosti, dok poređenjem sa graničnim vrednostima DIN 38414-4 testa smatraju neopasnim otpadom.

- Na osnovu rezultata hidrauličke provodljivosti možemo zaključiti da su sve smeše sedimenta i imobilizacionih agenasa praćenih na pilot skali slabo propusni materijali, osim u slučaju C10S90, F10S90 i 5% OL-nZVI, koje predstavljaju vrlo slabo propusne smeše.
- Pored hidrauličke propustljivosti, vršena je kontrola i karakterizacija procednih voda, tokom ciklusa ovlaživanja s/s smeša na pilot skali. pH vrednosti procednih voda uglavnom su se kretale od 6,12 do 8,65. U početku eksperimenta pH vrednost se kretala oko 7, međutim u toku ekperimenta vrednost se stabilizovala oko pH 8-8,5 pri kraju eksperimenta. Slično ponašanje primetno je i prilikom praćenja elektroprovodljivosti, gde se vrednosti na kraju eksperimenta ustaljuju i iznose znatno niže od $1000\mu\text{S}/\text{cm}$. Koncentracije soli (sulfata i hlorida) u procednoj vodi svih posmatranih smeša su varilale na početku eksperimenta na pilot skali, pri čemu su vrednosti na kraju ciklusa ovlaživanja bile niže i ustaljenih vrednosti. Različite koncentracije saliniteta mogu imati veoma veliki uticaj na izluživanje metala iz tertiranog sedimenta, odnosno čak povećati njihovo rastvaranje, samim tim i biodostupnost usled kompleksa sa hloridnim i sulfatnim jonima. Vrednosti hemijske, biološke potrošnje kiseonika i ukupnog organskog ugljenika su nam pomogle u cilju proučavanje promena organskih materija u procednoj vodi. Sa aspekta svih smeša, procedna voda zadovoljava propisane granične vrednosti za hemijsku i biohemijsku potrošnju kiseonika prema Uredbi o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje. Jedino pak smeša sa 10% dodatog cementa kao imobilizacionog agenasa, ne zadovoljava graničnu vrednost propisanu za hemijsku potrošnju kiseonika. Prema graničnim vrednostima Uredbe o površinskim i podzemnim vodama i sedimentu, poređenjem sa vrednostima dobijenim za ukupan organski ugljenik, možemo zaključiti da se smeše svrstavaju u III i IV klasu voda, koje se mogu prethodno prečistiti, ili koristiti za rekreaciju i navodnjavanje bez tretmana. Ukoliko se vrednosti izluženih metala porede sa vrednostima graničnih koncentracija metala u površinskoj vodi, primećuje se da su koncentracije izluženog bakra (Cu) i cinka (Zn) u procednoj vodi iz svih smeše sedimenta i imobilizacionih agenasa, daleko niže od $500\mu\text{g}/\text{l}$ koje propisuje III klasa voda, te se zbog toga svrstavaju u Klasu II, koja odgovara dobrom ekološkom statusu prema klasifikaciji iz pravilnika. Uredba o graničnim vrednostima za prioritetne i prioritetne hazardne supstance koje zagađuju površinske vode i rokovi za njihovo dostizanje propisuje granične vrednosti prema kojima je pokazano da nikl u svim pomenutim smešama nije prelazio propisane maksimalne dozvoljene vrednosti, dok se u smeši sa dodatih 1% NC-nZVI nalazi i u okviru prosečnih godišnjih koncentracija, sa vrednošću izluživanja od $2,5\mu\text{g}/\text{l}$. Poređenjem vrednosti izluženih metala sa graničnim vrednostima emisije otpadnih voda od odlaganja na površini iz

Uredbe o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje dolazi se do zaključka da svi metali u slučaju svih smeša sedimenta i imobilizacionih agenasa zadovoljavaju kriterijume propisane ovom uredbom. Vrednosti testa toksičnosti inhibicije bioluminiscencije marinskih gram negativnih bakterija, *Vibrio fischeri* u procednoj tečnosti nakon pilot eksperimenta stabilizacije/solidifikacije sedimenta Velikog bačkog kanala za sve smeše zadovoljavaju kriterijum, i smatraju se netoksičnim s obzirom da je % inhibicije nakon 30 minuta bio manji od 50%.

- Nakon tretmana na pilot skali, vršilo se ispitivanje s/s smeša u cilju dodatne potvrde efikasnosti tretmana i potencijalnog izluživanja metala. pH vrednost smeša sedimenta i imobilizacionih agenasa nakon pilot tretmana se uglavnom kretala u opsegu od 6,86 do 8,29 u zavisnosti od imobilizacionog agensa koji se koristi kao dodatak sedimentu, pri čemu su time smeše bile neutralnog do slabo baznog karaktera. Izmerene vrednosti elektroprovodljivosti za sve smeše su iznosile manje od 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, čime smo takođe pokazali da se sadržaj prisutnih rastvorenih soli i jona nije povećao tokom tretmana na pilot skali, već je održavan pod kontrolisanim uslovima. Na ovaj način smo potvrdili da i same smeše nakon pilot tretmana zadržavaju sličan trend ponašanja. Analiziranjem pseudo-ukupnog sadržaja utvrđeno je da svi tretirani uzorci pokazuju smanjenje koncentracije metala u odnosu na početni uzorak tretiranog sedimenta Velikog bačkog kanala, a približno vrednostima dobijenim pri laboratorijskim eksperimentima stabilizacije sedimenta. Pseudo-ukupni sadržaj nam je ovim takođe potvrdio da nije došlo do izluživanja metala, niti do destabilizacije smeša prilikom eksperimenta na pilot skali. Kako primenom pseudo-ukupnog sadržaja ne dobijamo dovoljno informacija o distribuciji metala u s/s smešama, sprovedena je metoda sekvencijalne ekstrakcije, gde je procenat svih metala u prvoj kiselo-rastvorljivoj frakciji u svim smešama bio manji od 10%. Možemo zaključiti prema kodu procene rizika da ove smeše predstavljaju veoma nizak rizik po životnu sredinu. Rezultati testa toksičnosti ukazuju da vrednost inhibicije za svaku pojedinačnu smešu nije prelazila 50%, što znači da nijedan od uzoraka ne predstavlja rizik po akvatičnu sredinu i ljudsko zdravlje. Na osnovu SEM mikrofografija, dolazimo do zaključka da su sve smeše pokazale vrlo kompaktnu strukturu, pogodnu za “zarobljavanje” metala, odnosno njihovo vezivanje za sediment, i time sprečavanje njihovog daljeg izluživanja u životnu sredinu. Primenom cementa, gline i letećeg pepela, odnosno pozolana generalno, SEM rezultati ukazuju na gustu mikrostrukturu sa hidratacionim produktima, kalcijum aluminat hidratom (C-A-H) i kalcijum silikat hidratom (C-S-H), flokule nalik gelu, kao i kalcijum-hidroksidom (kristali vlaknastog oblika). Kod smeša sedimenta gde je nativna glina korišćena kao agens za stabilizaciju nano Fe(0) primetno je da dolazi do stvaranja pahuljasto-pločastih struktura kao i do ravnomerne/uniformne disperzije nano Fe(0) na površini gline, i time smanjene agregacije nanočestica. “Zeleni” nanomaterijali su pokazali takođe dobru disperziju na površini polifenola kao stabilizujućih agenasa, kao i na površini sedimenta. EDS analize konvencionalnih materijala (gline, leteći pepeo i cement) pokazuju prisustvo Ca, Al, O, Si

koji učestvuju u formiranju gela kalcijum silikat hidrata (C-S-H) i kalcijum aluminat hidrata (C-A-H). Prisutvo Mg, Ca, Si, O, Al i Na dovodi do formiranja, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , montmorilonita i kaolinita. Sličan trend je i kod smeša sedimenta sa NC-nZVI gde je primetno prisustvo i elemenata svojstvenim glinama. Kod “zelenih” nanomaterijala primetno je prisustvo Fe, Cl, O, kao posledica soli FeCl_3 koja je korištena prilikom sinteze i eventualno nastalih gvožđe oksida, kao i povišen sadržaj elemenata C, O koji potiču od karbonilnih grupa koje ulaze u sastav polifenola i ostalih molekula koji se nalaze u ekstraktima lišća hrasta i crnog dudu. Takođe se u određenom procentu na EDS spektrima nanomaterijala nalaze i Si, Al, Mg, kao elementi koji vode poreklo iz samog sedimenta, odnosno Ca i K, koji su delom ostatak od biljnog ekstrakta korišćenog u sintezi “zelenih” nanočestica. Kako bismo izvršili detaljniju karakterizaciju ispitivanih smeša uzorci su podvrgnuti XRD analizi nakon tretmana na pilot skali. Naime ovom analizom pokazano je prisustvo pozolanskih produkata (u smešama sa letećim pepelom i glinom), što ukazuje da se pozolanske reakcije (pristupni kalcit (CaCO_3) i portlandit (Ca(OH)_2)) još uvek odvijaju i nakon perioda od šest meseci. Ovakav rezultat će dovesti do još bolje imobilizacije metala i strukturalnog integriteta solidifikata. Uopšteno formiranje pozolanskih produkata, dalje potvrđuju da ove smeše imaju dobar potencijal za “kontrolisanu” upotrebu, kao konstrukcioni materijal. Takođe, pojava kalcita dokazuje da je s/s sediment bio pod uticajem karbonacije tokom vremena, odnosno, da je s/s sediment metastabilan. Analizom dobijenih XRD difraktograma identifikovana su C-S-H i C-A-H jedinjenja kod svih konvencionalnih materijala (glina, leteći pepeo, cement) koji su korišteni u tretmanu stabilizacije/solidifikacije. Takođe su identifikovani kvarc (Q), muskovit (M), dolomit (D) i fengit (F) koji potiču iz sedimenta Velikog bačkog kanala i javljaju se u svim analiziranim uzorcima. Dominantan mineral koji je preovladavao u svim smešama je kvarc, čiji su pikovi bili vrlo česti, jasni i oštri, što nam ukazuje na kristalnu strukturu sedimenta. Ukoliko posmatramo nanočestice $\text{Fe}(0)$ stabilisane sa 1% odnosno 5% native gline, možemo zaključiti da su prisutni pikovi oksida gvožđa: maghemit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), vustit (FeO). U ovim smešama su takođe prepoznatljivi pikovi kaolinita i bentonita (montmorilonita) koji zbog velikog kapaciteta katjonske izmene, doprinose vezivanju metala za svoju površinu. Uočen je i prepoznatljiv pik Fe^0 koji ukazuje da su nanočestice gvožđa dispergovane i stabilne na površini native gline. Smeše sedimenta i “zelenih” nanomaterijala pokazuju slične karakteristike, identifikacijom pomenutih oksida, koji nastaju pri dodatku nanomaterijala u sediment, pri čemu dalje pomenuti formirani oksidi gvožđa reaguju sa metalima, sprečavajući njihovo oslobađanje iz smeša. Pik Fe^0 nije identifikovan zbog prisustva polifenola u ekstraktima lišća hrasta i crnog dudu, koji deluju kao oblagajući agensi nano $\text{Fe}(0)$. Materijali sa čvrstoćom većom od 0,35 MPa smatraju se da imaju zadovoljavajuću pritisnu čvrstoću. Ova minimalna vrednost je predložena kako bi se stvorila stabilna osnova za odlaganje ovakvih materijala na deponije. Dobijene vrednosti za sve s/s smeše nakon tretmana na pilot skali su bile iznad dozvoljenog kriterijuma.

Kao generalni zaključak ove doktorske disertacije treba istaći da se nanomaterijali stabilisani nativnom glinom i produkovani zelenom sintezom pored već dokazano konvencionalnih materijala, mogu uspešno koristiti za stabilizaciju sedimenta zagađenog teškim metalima. Proces se uspešno pokazao pri laboratorijskim uslovima, a takođe i prilikom pilot tretmana, odnosno nakon pilot tretmana nije došlo do povećanih koncentracija izluživanja metala iz s/s smeša, kao ni degradacije smeša nakon procesa ovlaživanja tokom šest meseci. Na osnovu svega navedenog, ovako tretirani sediment se može bezbedno odlagati na deponije, ili pak iskoristiti za „kontrolisanu“ upotrebu, izgradnju puteva, kamenoloma, pomoćnih objekata i slično. Rezultati su doprineli u cilju trajnijeg rešavanja pitanja odlaganja zagađenog (izmuljenog) rečnog sedimenta, pri čemu se u procesu stabilizacije/solidifikacije dobijaju proizvodi sa dodatom vrednošću neumanjenog kvaliteta. Nanomaterijali sintetisani u ovom radu na bazi ekstrakta lišća biljaka doprinose kako očuvanju životne sredine, tako i ekonomičnosti primene remedijacione tehnike. Zahvaljujući velikoj specifičnoj površini, malim dimenzijama čestica i velikom kapacitetu za imobilizaciju teških metala predstavljaju efikasnu alternativu komercijalno dostupnim materijalima, što ih čini veoma atraktivnim i obećavajućim u budućnosti pri tretmanu rečnog sedimenta zagađenog teškim metalima. Stabilizacijom nanočestica gvožđa produžava se reaktivnost i vek trajanja njihove potencijalne primene u tretmanu remedijacije sedimenta.

Kako bi se u potpunosti sagledao potencijal primene ovih nanomaterijala za stabilizaciju sedimenta, neophodno je sprovesti dalja istraživanja u cilju upravljanja i regeneracije nanomaterijala, procene negativnih efekata nanomaterijala na bentosku zajednicu mikroba i vodenih organizama, praćenje starenja nanomaterijala, kao i s/s smeša tokom godina kao i praćenje bioloških i geoloških promena nakon decenije primenjenog tretmana

6. LITERATURA

1. Acosta, J.A., Jansen, B., Kalbitz, K., Faz, A., Martínez-Martínez, S. (2011) Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere* **85**, 1318–1324.
2. Algeo, T.J., Maynard, J.B. (2004) Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* **206** (34), 289-318.
3. Al-Kindi, G.Y. (2019) Evaluation the Solidification/Stabilization of Heavy Metals by Portland Cement. *Journal of Ecological Engineering* **20**(3), 91-100.
4. ANS (American National Standard) ANSI/ANS 16.1 (1986), American National Standard for the measurement of the leachability of solidified low level radioactive wastes by short-term tests procedures. American National Standards Institute, New York.
5. Arain, M.B., Kazi, Jamali T.G., Afridi, H.I., Jalbani, N., Sarfaraz, R.A., Baig, J.A., Kandhro, G.A., Memon, M.A. (2008) The saving modied BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake. *Journal of Hazardous Materials* **160**, 235-239.
6. Aranda, C.B.A. (2008) Leaching tests comparison for solidified and stabiliyed contaminated sediments, Master thesis, *Faculty of Mathematics and natural Sciences, University of Oslo*.
7. ASTM D1557-00 Standard test method for laboratory compaction characteristics of soil using modified effort American Society for Testing Materials. Annual book of ASTM standards: ASTM D1557-91, vol 4.08. ASTM, Philadelphia.
8. Ayodele, O.B., Hameed, B.H. (2013) Development of kaolinite supported ferric oxalate heterogeneous catalyst for degradation of 4-nitrophenol in photo-Fenton process. *Applied Clay Science* **83–84**:171–81.
9. Balachandramohan, J., Sivasankar, T. (2018) Ultrasound assisted synthesis of guar gum-zero valent iron nanocomposites as a novel catalyst for the treatment of pollutants. *Carbohydrate Polymers* **199**, 41-50
10. Bao, T., Jin, J., Dantie, M.M., Wu, K., Yu, Z.M., Wang, L., Chen, J., Zhang, Y., Frost, R.L. (2019) Green synthesis and application of nanoscale zero-valent iron/rectorite composite material for P-chlorophenol degradation via heterogeneous Fenton reaction. *Journal of Saudi Chemical Society* **23**, 864-878.
11. Barrajon-Catalan, E., Fernandez-Arroyo, S., Saura, D., Guillen, E., Fernandez-Gutierrez, A., Segura-Carretero, A., i sar. (2010) Cistaceae aqueous extracts containing ellagitannins show antioxidant and antimicrobial capacity, and cytotoxic activity against human cancer cells. *Food and Chemical Toxicology* **48**, 2273-2282.
12. Benzie, I.F.F., Szeto, Y.T. (1999) Total antioxidant capacity of teas by the ferric reducing/antioxidant power assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **47**, 633–6.
13. Bone, B.D., Barnard, L.H., Boardman, D.I., Carey, P.J., Hills, C.D., Jones, H.M., MacLeod, C.L. i Tryer, M. (2004) Rewiew of scientific literature on the use of

- stabilisation/solidication for treatment of contaminated soil, solid waste and sludges, *Science Report, Environment Agency, Bristol*.
14. Borja, J.Q., Ngo, M.A.S., Saranglao, C.C., Tiongco, R.P.M., Roque, E.C., Dugos, N.P. (2015) Synthesis of green zero-valent iron using polyphenols from dried green tea extract. School of Engineering, Taylor's University.
 15. Bose, R.S., Dey, S., Saha, S., Ghosh, C.K., Chaudhuri, M.G. (2016) Enhanced removal of dissolved aniline from water under combined system of nano zero-valent iron and *Pseudomonas putida*. *Sustainable Water Resources Management* **2**(2), 143-159.
 16. Bullard, J.W., Jennings, H.M., Livingston, R.A., Nonat, A.G., W.Scherer, J., S.Schweitzer, K. L., Scrivener, Thomas, J.J. (2011) Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research* **41**, 1208-1223.
 17. Bureau of Indian Standard (BIS) IS 4031: Part 6: 1988, Methods of physical test for hydraulic cement—determination of compressive strength of hydraulic cement, 1988. IS: 4031 (Part 6) – 1988 (Reaffirmed 2000) Edition 2.3 (2003-02) Indian Standard
 18. Cai, C., Zhao, M., Yu, Z., Rong, H., Zhang, C. (2019) Utilization of nanomaterials for in-situ remediation of heavy metal(loid) contaminated sediments: A review. *Science of The Total Environment* **662**, 205-217.
 19. Calderón Roca, B. (2017) Application of iron-based nanostructures to contaminant remediation.
 20. Caplat, C., Texier, H., Barillier, D., Lelievre, C. (2005) Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: the case of Port-en-Bessin. *Marine Pollution Bulletin* **50**, 504–511.
 21. Chang, D., Chen, T., Liu, H., Xi, Y., Qing, C., Xie, Q., Frost, R.A. (2014) A new approach to prepare ZVI and its application in removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* **244**, 264-272.
 22. Chen, Q., Zhang, L., Ke, Y., Hills, C., and Kang, Y. (2009) “Influence of Carbonation on the Acid Neutralization Capacity of Cements and Cement-Solidified/Stabilized Electroplating Sludge,” *Chemosphere* **74**(6): 758–64.
 23. Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D., Yang, X.M., Carey, P. (2008) Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: *A review*. *Waste Management* **29**, 390-403.
 24. Chen, Z., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. (2011) Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Colloid and Interface Science* **363**, 601–7.
 25. Dalmacija, B. i Agbaba, J., (Ed.) (2008) Zagađujuće materije u vodenim ekosistemima i remedijacioni procesi, ISBN: 978-86-7031-177-0, Prirodno-matematički fakultet – Departman za hemiju, Novi Sad.
 26. Dalmacija, B. i Rončević, S., (urednici) (2013) Kvalitet površinskih voda i sedimenta-procena i upravljanje rizikom, ISBN: 978-86-7031-306-4, Univerzitet u Novom Sadu,

- Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Novi Sad.
27. Dalmacija, M. (2010) Procena potencijala remedijacije sedimenta kontaminiranog metalima primenom imobilizacionih agenasa, Doktorska disertacija, Prirodno – matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad
 28. Dalmacija, M.B., Prica, M.D.J., Dalmacija, B.D., Rončević, S.D., Rajić, L.M. (2010) Correlation between the results of sequential extraction and effectiveness of immobilization treatment of lead- and cadmium-contaminated sediment. *The Scientific World Journal* **10**, 1–19.
 29. Dalmacija, M., Dalmacija, B., Tomašević, D., Krčmar, D., Tričković, J., Watson, M.A. (2011) Remediation of Nadela River (Serbia) Sediment - A Case Study, 13th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment, ETH Zurich, Switzerland, 11-15 September.
 30. De Groot, G.J. and van der Sloot, H.A. (1992) Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification, in: Gilliam, T.M., Wiles, C.C. (Eds.) *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*, ASTMSTP 1123, vol. 2, *American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA* 149–170.
 31. del Valle-Zermeño, R., Formosa, J., Chimenos, J.M., Martínez, M., Fernández, A.I. (2013) Aggregate material formulated with MSWI bottom ash and APC fly ash for use as secondary building material, *Waste Management* **33**, 621–627.
 32. Demirezen, D.A., Yildiz, Y.S., Yilmaz, D.D. (2019) Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, **11**, 100219
 33. Dimitrijević, D. (2014) Analiza hemijskog sastava i antioksidativne aktivnosti Ekstrakata duda (*Morus spp.*, *Moraceae*), Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, Niš.
 34. DIN 38414-4 Teil 4: Schlamm und Sedimente, Gruppe S., Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser S4, Beuth Verlag, Berlin, 1984.
 35. Dongsheng, Z., Wenqiang, G., Guozhang, C., Shuai, L., Weizhou, J., Youzhi, L. (2019) Removal of heavy metal lead(II) using nanoscale zero-valent iron with different preservation methods. *Advanced Powder Technology* **30**, 581-589
 36. Du Laing, G., De Vos, R., Vandecasteele, B., Lesage, E., Tack, F.M.G., Verloo, M.G. (2008) Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **77**, 589–602.
 37. Duncan, A.E., de Vries, N., Nyarko, K.B. (2018) Assessment of Heavy Metal Pollution in the Sediments of the River Pra and Its Tributaries. *Water, Air and Soil Pollution* **229**(8), 272.
 38. Environment Canada, (1991) Proposed Evaluation Protocol for Cement-Based Solidified Wastes, Environmental Protection Series, Report No. EPS 3/HA/9.

39. Ezzatahmadi, N., Ayoko, G.A., Millar, G.J., Speight, R.S., Yan, C., Li, J., Li, S., Zhu, J., Xi, Y. (2017) Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review. *Chemical Engineering Journal* **312**, 336-350
40. Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K., Wood, W. (2007) Framework for Metals Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **68**, 145-227.
41. Fan, X., Wang, P., Wang, C., Hu, B., Wang, X. (2017) Lead accumulation (adsorption and absorption) by the freshwater bivalve *Corbicula fluminea* in sediments contaminated by TiO₂ nanoparticles. *Environmental Pollution* **231**, 712–721.
42. Fang, W., Wei, Y., Liu, J., Kosson, D.S., van der Sloot, H.A., Zhang, P. (2016) Effects of aerobic and anaerobic biological processes on leaching of heavy metals from soil amended with sewage sludge compost. *Waste Management* **58**, 324-334.
43. Gong Li, H.Y., Huang, Q., Zhang, H. (2013) Degradation of Orange II by UV-Assisted Advanced Fenton Process: Response Surface Approach, Degradation Pathway, and Biodegradability. *Industrial and Engineering Chemical Research* **52**, 15560-15567
44. Gong, Y., Zhao, D., Wang, Q. (2018) An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade. *Water Research* **147**, 440-460.
45. Guide to disposal of chemically stabilized and solidified wastes, U.S. EPA SW872, 1982.
46. Guo, X., Shi, H., Dick, W.A. (2010) Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer. *Cement and Concrete Composites* **32**, 142–147.
47. Habish, A.J. (2017) Influence of synthesis parameters on the properties of the composite adsorbents based on sepiolite and nano-zerovalent iron, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet, pp. 1-149
48. Hamdoun, H., Leleyter, L., Van-Veen, E., Coggan, J., Basset, B., Lemoine, M., Baraud, F. (2015) Comparison of three procedures (single, sequential and kinetic extractions) for mobility assessment of Cu, Pb and Zn in harbor sediments. *Comptes Rendus Geoscience* **34**, 4-102.
49. Hassan, A., Arif, M., Shariq, M. (2019) Use of geopolymer concrete for a cleaner and sustainable environment - a review of mechanical properties and microstructure. *Journal of Cleaner Production* **223**, 704-728.
50. Hasti, D., Abdeltif, A., Hossein, K. (2017) Assessment of Phenol Removal Efficiency by Synthesized Zero Iron Nanoparticles and Fe Powder Using the Response Surface Methodology. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **36**(3), 137-146.
51. Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F., Szymczak, R. (2003) Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity and particles loading. *Environment International* **1058**, 1-11.

52. He, W., Chen, K., Hayatdavoudi, A., Sawant, K., Lomas, M. (2019) Effects of clay content, cement and mineral composition characteristics on sandstone rock strength and deformability behaviors. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **176**, 962-969.
53. Hoag, G.E., Collins, J.B., Holcomb, J.L., Hoag, J.R., Nadagouda, M.N., Varma, R.S. (2009) Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *Journal of Materials Chemistry* **19**, 8671-7.
54. Hou, D., He, J., Lu, C., Ren, L., Fan, Q., Wang, J. (2013) Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) in water and sediments from Lake Dalinouer, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **93**, 135-44.
55. Huang, D., Hu, Z., Peng, Z., Zeng, G., Chen, G., Zhang, C., Cheng, M., Wan, J., Wang, X., Qin, X. (2018) Cadmium immobilization in river sediment using stabilized nanoscale zero-valent iron with enhanced transport by polysaccharide coating. *Journal of Environmental Economics and Management* **210**, 191-200.
56. Huang, L., Weng, X., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. (2014) Green synthesis of iron nanoparticles by various tea extracts: Comparative study of the reactivity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **130**, 295-301.
57. Huang, L., Weng, X., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. (2014) Synthesis of iron-based nanoparticles using oolong tea for the degradation of malachite green. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **117**, 801-804.
58. Huseien, G.F., Shah, K.W., Sam, A.R.M. (2019) Sustainability of nanomaterials based self-healing concrete: An all-inclusive insight. *Journal of Building Engineering* **23**, 155-171
59. Imada, S., Yamanaka, N., Tamai, S. (2008) Water table depth affects *Populus alba* fine root growth and whole plant biomass. *Functional Ecology* **22**, 1018-1026.
60. Iravani, S. (2011) Green Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants, *Green Chemistry* **13**, 2638-2650
61. ISO 11277:2009- Soil quality -- Determination of particle size distribution in mineral soil material -- Method by sieving and sedimentation
62. ISO 11348-1: 2008 Water Quality—Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio fischeri* (Luminiscent Bacteria Test); British Standards Institution: London, UK, 2008.
63. ISO. International Organization for Standardization, ISO 14502-1 (2005). Determination of substances characteristics of green and black tea- part 1: content of total polyphenols in tea-colorimetric method using Folin- Ciocalteu reagent. p. 14.
64. Jain, C. K. (2004) Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Research* **38**, 569-578.
65. Jianga, D., Zeng, G., Huang, D., Chen, M., Zhang, C., Huang, C., Wan, J. (2018) Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron. *Environmental Research* **163**, 217-227.

66. John, E., Matschei, T., Stephan, D. (2018) Nucleation seeding with calcium silicate hydrate - A review. *Cement and Concrete Research* **113**, 74-85.
67. JUS ISO 9297: 1997, SRPS ISO 9297-1:2007 - Kvalitet vode -Određivanje sadržaja hlorida – titracija srebro-nitratom uz hromatni indikator (Metoda po Moru)
68. Gvoić, V. (2019) Ispitivanje mogućnosti primene fenton-procesa u tretmanu obojenih otpadnih voda grafičke industrije, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
69. Kecić, V., Kerkez, Đ., Prica, M., Luzanin, O., Bečelić-Tomin, M., Tomasević Pilipović, D., Dalmacija, B. (2018) Optimization of azo printing dye removal with oak leaves nZVI/H₂O₂ system using statistically designed experiment. *Journal of Cleaner Production* **202**, 65-80.
70. Kerkez, Đ., Tomašević, D., Kozma, G., Bečelić-Tomin, M., Prica, M., Rončević, S., Kukovec, A., Dalmacija, B., Konya, Z. (2014) Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: a comparative study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **45**, 2451-2461.
71. Kim, R.Y., Yoon, J.K., Kim, T.S., Yang, J.E., Owens, G., Kim, K.R. (2015) Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation – a critical review. *Environmental Geochemistry and Health* **37**, 1041-1061.
72. Kiventerä, J., Sreenivasan, H., Cheeseman, C., Kinnunen, P., Illikainen, M. (2018) Immobilization of sulfates and heavy metals in gold mine tailings by sodium silicate and hydrated lime. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6**, 6530-6536.
73. Kogbara, R. (2014) A review of the mechanical and leaching performance of stabilized/solidified contaminated soils. *Environmental Reviews* **22**(1), 66-86.
74. Kuang, Y., Wang, Q., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. (2013) Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **410**, 67-73.
75. Kumar, K.M., Mandal, B.K., Kumar, K.S., Reddy, P.S., Sreedhar, B. (2013) Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using terminalia chebula aqueous extract. *Spectrochimica Acta Part A* **102**, 128-133
76. Kumpiene, J., Lagerkvist, A., Maurice, C. (2008) Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – a review. *Waste Management* **28** (1), 215–225.
77. Kundu, S., Gupta, A.K. (2008) Immobilization and leaching characteristics of arsenic from cement and/or lime solidified/stabilized spent adsorbent containing arsenic. *Journal of Hazardous Materials* **153**, 434–443.
78. Langton, C.A. (2001) Chemical Fixation and Stabilization, in: Oh, Chang H., Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook, *CRC Press*.
79. Leili, M., Fazlzadeh, M., Bhatnagar, A. (2018) Green synthesis of nano-zero-valent iron from Nettle and Thyme leaf extracts and their application for the removal of cephalexin antibiotic from aqueous solutions. *Environmental Technology* **39**, pp. 1158-1172.

80. Leleyter, L., Rousseau, C., Biree, L., Baraud, F. (2012) Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments. *Journal of Geochemical Exploration* **116-117**, 51-59.
81. Li, H., Shi, A., Li, M., Zhang, X. (2013) Effect of pH, temperature, dissolved oxygen, and flow rate of overlying water on heavy metals release from storm sewer sediments. *Journal of Chemistry* **2013**, 1-11.
82. Li, S., Wang, W., Liang, F., Zhang, W.X. (2017) Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. *Journal of Hazardous Materials* **322** (A) 163-171.
83. Li, X.Q., Elliot, D.W., Zhang, W.X. (2006) Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **31**, 111–22.
84. Li, X.Q., Zhang, W.X. (2007) Sequestration of metal cations with zerovalent iron nanoparticles – a study with high resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HRXPS). *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 6939–46.
85. Lin, Yung Chang, Chang-Chien, G.P., Chiang, P.C., Chen, W.H., Lin, Yuan Chung (2013) Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan. *Marine Pollution Bulletin* **76**, 266–275.
86. Liu, X., Zhang, N., Yao, Y., Sun, H., Feng, H. (2013) Micro-structural characterization of the hydration products of bauxite-calcination-method red mud-coal gangue based cementitious materials. *Journal of Hazardous Materials* **262**, 428-438.
87. Liu, Y., Lowry, G.V. (2006) Effect of particle age (Fe^0 content) and solution pH on nZVI reactivity: H_2 evolution and TCE dechlorination. *Environmental Science & Technology* **40**(19), 6085-6090.
88. Liu, L., Li, W., Song, W., Guo, M. (2018) Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment* **633**, 206–219.
89. Machado, S., Pacheco, J.G., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue-Matos, C. (2015) Characterization of green zero-valent iron nanoparticles produced with tree leaf extracts. *Science of the Total Environment* **533**, 76-81.
90. Machado, S., Pinto, S.L., Grosso, J.P., Nouws, H.P.A., Albergaria, J.T., Delerue- Matos, C. (2013) Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment* **445-446**, 1-8.
91. Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Geret, F., Roméo, M., Marmier, N. (2013) Comparison of mineral-based amendments for ex-situ stabilization of trace elements (As, Cd, Cu, Mo, Ni, Zn) in marine dredged sediments: A pilot-scale experiment. *Journal of Hazardous Materials* **252–253**, 213–219.
92. Mana, S.C.A., Hanafiah, M.M., Chowdhury, A.J.K. (2017) Environmental characteristics of clay and clay-based minerals. *Geology, Ecology, and Landscapes* **1**(3), 155-161.

93. Markova, Z., Novak, P., Kaslik, J., Plachtova, P., Brazdova, M., Jancula, D., Machalova Siskova, K., Machala, L., Marsalek, B., Zboril, R., Varma, R. (2014) Iron(II, III)-Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2**, 1674-1680.
94. Mu, Y., Jia, F., Ai, Z., Zhang, L. (2017) Iron oxide shell mediated environmental remediation properties of nano zero-valent iron. *Environmental Science: Nano* **4**, 27-45.
95. Mukherjee, R., Kumar, A., Sinha, A., Lama, Y., Saha, A.K. (2016) Review on Synthesis, Characterization and Applications of nano-Zero Valent Iron (nZVI) for Environmental Remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **46**(5), 443-466
96. Nadagouda, M.N., Castle, A.B., Murdock, R.C., Hussain, S.M., Varma, R.S. (2010) In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (NZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chemistry* **12**, 114-22.
97. Nathwani, J.S., Phillips, C.R. (1980) Leachability of Ra-226 from uranium mill tailings consolidated with naturally occurring materials and/or cement: II. Analysis based on mass transport equation. *Water, Air and Soil Pollution* **14**, 389-402.
98. Ndlovu, B., Farrokhpay, S., Bradshaw, D. (2013) The effect of phyllosilicate minerals on mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing* **125**, 149-156
99. Nemati, K., Abu Bakar, N.K., Abas, M.R., Sobhanzadeh, E. (2011) Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of Hazardous Materials* **192**, 402-410.
100. Nemati, K., Kartini, N., Bakar, A., Abas, M. R. (2009) Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge -Comparison of two sequential extraction procedures. *Microchemical Journal* **91**, 227-231.
101. NEN 7341:1992 - Leaching characteristics of building and solid waste materials - Leaching tests - Determination of inorganic components for leaching (Availability test).
102. NEN 7345:1994 - Leaching characteristics of soil, construction materials and wastes - Leaching tests - Determination of the release of inorganic constituents from construction materials, monolithic wastes and stabilized wastes.
103. Noël, V., Juillot, F., Morin, G., Marchand, C., Ona-Nguema, G., Viollier, E., Prévot, F., Dublet, G., Maillot, F., Delbes, L., Marakovic, G., Bargar, J.R., Brown, G.E. (2017) Oxidation of Ni-Rich Mangrove Sediments after Isolation from the Sea (Dumbea Bay, New Caledonia): Fe and Ni Behavior and Environmental Implications. *ACS Earth and Space Chemistry* **1**, 455-464.
104. Njaggi, E.C., Huang, H., Stafford, L., Genuino, H., Galindo, H.M., Collins, J.B., i sar. (2011) Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous Sorghum bran extracts. *Langmuir* **27**, 264-271.
105. Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J.C., Matson, D.W., Penn, R.L., Driessen, M.D. (2005) Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. *Environmental Science Technology* **39** (5), 1221-1230.

106. O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C. (2013) Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources* **51**, 104-122.
107. Okoronkwo, M.U., Balonis, M., Katz, L., Sant, M.J.G. (2018) A thermodynamics-based approach for examining the suitability of cementitious formulations for solidifying and stabilizing coal-combustion wastes. *Journal of Environmental Management* **217**, 278-287.
108. Parvez, S, Venkataraman, C, Mukherji, S. (2006) A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. *Environment International* **32**, 265–268.
109. Passos, E.A., Alves, C.J., Santos, S.I., Alves, H.J.P., Garcia, B.C.A., Costa, A.C.S. (2010) Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal*. **96**, 50-57.
110. Patel, H., Pandey, S. (2012) Evaluation of physical stability and leachability of Portland Pozzolona Cement (PPC) solidified chemical sludge generated from textile wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials* **207–208**, 56–64.
111. Peng, J. feng, Song, Y. hui, Yuan, P., Cui, X. yu, Qiu, G. lei (2009) The remediation of heavy metals contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* **161**, 633–640.
112. Perez-Lopez, R., Alvarez-Valero, A.M., Nieto, J.M., Saez, R., Matos, J.X. (2008) Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at regional scale of the Sao Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt). *Applied Geochemistry* **23**, 3452-3463.
113. Pertsemli, E., Voutsas, D. (2007) Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *Journal of Hazardous Materials* **148**, 529–537.
114. Pesonen, J., Yliniemi, J., Illikainen, M., Kuokkanen, T., Lassi, U. (2016) Stabilization/solidification of fly ash from fluidized bed combustion of recovered fuel and biofuel using alkali activation and cement addition. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **4**, 1759–1768.
115. Pfenndt, P. (2002) Interakcije prirodnih organskih materija u ekosistemu, Prirodne organske materije u vodi (Urednici: Dalmacija, B. i Ivančev-Tumbas, I.), Prirodno-matematički fakultet, Institut za hemiju, Novi Sad, 51-73
116. Phenrat, T., Le, T.S.T., Naknakorn, B., Lowry, G.V. (2019) Chapter 3 - Chemical Reduction and Oxidation of Organic Contaminants by Nanoscale Zerovalent. *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*, 97-155.
117. Phenrat, T., Lowry, V. G. (editors) (2019) *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*. Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2019, e book. ISBN 9783319953380
118. Pirsahab, M., Moradi, S., Shahlaei, M., Wang, X., Farhadian, N. (2019) A new composite of nano zero-valent iron encapsulated in carbon dots for oxidative removal of bio-refractory antibiotics from water. *Journal of Cleaner Production* **209**, 1523-1532.

119. Poguberović, S. (2016) Uklanjanje metala iz vode primenom stabilisanog i „zelenom” sintezom produkovanog nano gvožđa (0), Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, 1-206
120. Poguberović, S., Krčmar, D., Maletić, S., Konya, Z., Tomašević Pilipović, D., Kerkez, Đ., Rončević, S. (2016) Removal of As(III) and Cr(VI) from aqueous solutions using “green” zero-valent iron nanoparticles produced by oak, mulberry and cherry leaf extracts. *Ecological Engineering* **90**, 42-49.
121. Pravilnik o kategorijama, ispitivanju i klasifikaciji otpada, Službeni glasnik RS, br. 56/2010.
122. Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J.F., Rauret, G. (2008) Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution* **152**(2), 330-341
123. Pulido, R., Bravo, L., Sauro-Calixto, F. (2000) Antioxidant activity of dietary polyphenols as determined by a modified ferric reducing/antioxidant power assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**, 3396-3402.
124. Rađenović, D., Kerkez, Đ., Tomašević Pilipović, D., Dubovina, M., Grba, N., Krčmar, D., Dalmacija, B. (2019) Long-term application of stabilization/solidification technique on highly contaminated sediments with environment risk assessment. *Science of the Total Environment* **684**, 186-195.
125. Raj, D.S.S., Aparna, C., Rekha, P., Bindhu, V.H., Anjaneyulu, Y. (2005) Stabilisation and solidification technologies for the remediation of contaminated soils and sediments: An overview. *Land Contamination and Reclamation* **13**, 23–48.
126. Ramachandra, T. V., Sudarshan, P.B., Mahesh, M.K., Vinay, S. (2018) Spatial patterns of heavy metal accumulation in sediments and macrophytes of Bellandur wetland, Bangalore. *Journal of Environmental Management* **206**, 1204–1210.
127. Raman, C.D., Kanmani, S. (2016) Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. *Journal of Environmental Management* **117**, 341-355.
128. Ramirez-Corredores, M.M. (2017) Chapter 3 - Metal Compounds. *The Science and Technology of Unconventional Oils-Finding Refining Opportunities* 223-294.
129. Ratnayake, S.Y., Ratnayake, A.K., Schild, D., Maczka, E., Jartych, E., Luetzenkirchen J., Kosmulski, M., Weerasooriya, R. (2017) Chemical reduction of nitrate by zerovalent iron nanoparticles adsorbed radiation-grafted copolymer matrix. *Nukleonika* **62**(4) 269-275.
130. Reis, E., Lodolo A., Miertus S. (2007) Survey Of Sediment Remediation Technologies. *International Centre for Science and High Technology*.
131. Relić, D. (2012) Novi pristup u ispitivanju mobilnosti metala i metaloida u sedimentima primenom sekvencijalne ekstrakcije, Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.
132. Rezaeimalek, S., Nasouri, A., Huang, J., Bin-Shafique, S., Gilazghi, S.T. (2017) Comparison of short-term and long-term performances for polymer-stabilized sand and clay. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)* **4**(2), 145-155.

133. Ribas, D., Pešková, K., Jubany, I., Parma, P., Černik, M., Benito, J.A., Martí, V. (2019) High reactive nano zero-valent iron produced via wet milling through abrasion by alumina. *Chemical Engineering Journal* **366**, 235-245.
134. Richardson, I.G. (1999) The nature of C–S–H in hardened cements. *Cement and Concrete Research* **29** (8), 1131–1147.
135. Richardson, I.G. (2000) The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement Concrete Composite* **22** (2), 97–113.
136. Richardson, I.G., Groves, G.W. (1993) The incorporation of minor trace elements into calcium silicate hydrate gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research* **23**, 131–138.
137. Richardson, I.G., Groves, G.W. (1997) The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement blast-furnace slag blends. *Journal of Material Science* **32** (18), 4793–4802.
138. Richardson, J.M., Biernacki, J.J., Stutzman, P.E. (2002) Stoichiometry of slag hydration with calcium hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society* **85** (4), 947–953.
139. Saeedi, M., Li, L.Y., Karbassi, A.R., Zanjani, A.J. (2013) Sorbed metals fractionation and risk assessment of release in river sediment and particulate matter. *Environmental Monitoring and Assessment* **185**, 1737–54.
140. Sanalkumar, K.U.A., Lahoti, M., Yang, E.H. (2019) Investigating the potential reactivity of fly ash for geopolymerization. *Construction and Building Materials* **225**, 283-291.
141. Sangami, S., Manu, B. (2017) Synthesis of Green Iron Nanoparticles using Laterite and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of herbicide Ametryn in water. *Environmental Technology and Innovation* **8**, 150-163.
142. Santanu, P., Pak, K., Yuet, N. (2006) Solidification/Stabilization of Organic and Inorganic Contaminants using Portland Cement: A Literature Review. *Environmental Reviews* **14**, 217-255.
143. Shahwan, T., AbuSirriah, S., Nairat, M., Boyac, E., Eroglu, A.E., Scott, T.B., Hallam, K.R. (2011) Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal* **172**, 258–266.
144. Sajjad, S., Sajjad, A.K.L., Ryma, N.A., Farooqi, S.A., Jabeen, N., Majeed, S., Farooq, I. (2016) Advancements in nanoparticle fabrication by hazard free eco-friendly green routes. *Applied Materials Today* **5**, 150-199.
145. Shen, F., Mao, L., Sun, R., Du, J., Tan, Z., Ding, M. (2019) Contamination Evaluation and Source Identification of Heavy Metals in the Sediments from the Lishui River Watershed, Southern China. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **16**(3), 336.
146. Shi, L., Lin, Y., Zhang, X., Chen, Z. (2011) Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* **171**, 612– 617.

147. Shubair, T., Eljamal, O., Khalil, A.M.E., Tahara, A., Matsunag, N. (2018) Novel application of nanoscale zero valent iron and bimetallic nano-Fe/Cu particles for the treatment of cesium contaminated water. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6**, 4253–4264.
148. Stojković, M.B. (2014) Antioksidativna aktivnost, fenolni i mineralni sastav biljnih vrsta: *Geranium macrorrhizum L., Allium ursinum L., Stachys germanica L. I Primula veris L.* Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, 1–221.
149. Šimkovič, K., Derco, J., Valičkova, M. (2015) Removal of selected pesticides by nano zero-valent iron. *Acta Chimica Slovaca* **8**(2), 152-155
150. Škunca-Milovanović, S., Feliks, R., Đurović, B. (1990) Voda za piće, Standardne metode za ispitivanje hemijske ispravnosti, Savezni zavod za zdravstvenu zaštitu, *NIP "Privredni pregled"*, Beograd.
151. Slijepčević, N., Kerkez, Đ., Tomašević Pilipović, D., Bečelić-Tomin, M., Krčmar, D. (2018) Use of two different approaches to the synthesis of nano zero valent iron for sediment remediation. *Global NEST Journal*, **21**(4), 455-460.
152. Smuleac, V., Varma, R., Sikdar, S., Bhattacharyya, D. (2011) Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics. *Journal of Membrane Science* **379**, 131–137.
153. Sohrabi, M.R., Moghri, M., Masoumi, H.R., Amiri, S., Moosavi, N. (2016) Optimization of Reactive Blue 21 removal by Nanoscale Zero-Valent Iron using response surface methodology. *Arabian Journal of Chemistry* **9**, 518-525
154. Soliemanzadeh, A., Fekri, M. (2017) Synthesis of clay-supported nanoscale zero-valent iron using green tea extract for the removal of phosphorus from aqueous solutions. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **25**, 924–930.
155. Son, Y.H., Lee, J.K., Soong, Y., Martello, D., Chyu, M.K. (2012) Heterostructured zero valent iron–montmorillonite nanohybrid and their catalytic efficacy. *Applied Clay Science* **62–63**, 21–6.
156. Song, B., Zeng, G., Gong, J., Zhang, P., Deng, J., Deng, C., Yan, J., Xu, P., Lai, C., Zhang, C., Cheng, M. (2017) Effect of multi-walled carbon nanotubes on phytotoxicity of sediments contaminated by phenanthrene and cadmium. *Chemosphere* **172**, 449–458.
157. Song, Y., Fang, G., Zhu, C., Zhu, F., Wu, S., Chen, N., Wu, T., Wang, Y., Gao, J., Zhou, D. (2019) Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: An in situ pilot-scale study. *Chemical Engineering Journal* **355**, 65–75.
158. Spence, R.D., i Shi, C. (2005) Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes. *Boca-Raton, FL: CRC Press*.
159. SRPS EN 12879:2007- Karakterizacija mulja - Određivanje gubitka žarenjem suve mase
160. SRPS EN 12880:2007- Karakterizacija mulja - Određivanje suvog ostatka i sadržaja vode
161. SRPS ISO 10390:2007- Kvalitet zemljišta - Određivanje pH-vrednosti
162. SRPS ISO 11265:2007- Kvalitet zemljišta - Određivanje specifične električne provodnosti

163. SRPS ISO 5667-12- Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka – Deo 12: Uputstvo za uzimanje uzoraka taloga sa dna reka, jezera i estuarskih područja
164. SRPS ISO 6060:1994 – Kvalitet vode - Određivanje hemijske potrošnje kiseonika
165. SRPS ISO 8245:2007- Kvalitet vode - Smernice za određivanje ukupnog organskog ugljenika (TOC) i rastvorenog organskog ugljenika (DOC)
166. Stefaniuk, M., Oeszczyk, P., Ok, Y.S. (2016) Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal* **287**, 618-632
167. Stumm, W., Morgan, J.J. (1996) Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, third ed. John Wiley & Sons Inc., New York.
168. Sungur, A., Soylak, M., Ozcan, H. (2014) Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: Relationship between soil properties and heavy metals availability. *Chemical Speciation and Bioavailability* **26**, 219–230.
169. Sutherland, R.A. (2002) Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry* **17**, 353-365.
170. Suzuki, K., Ono, Y. (2008) Leaching characteristics of stabilized/solidified fly ash generated from ash-melting plant. *Chemosphere* **71**, 922–932.
171. Technology, T.I., Council, R. (2011) Technical / Regulatory Guidance Development of Performance Specifications for Solidification / Stabilization.
172. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytica Chimica* **51**, 844–851.
173. Tiwari, M.K., Bajpai, S., Dewangan, U.K., Tamrakar, R.K. (2015) Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* **8**(4), 523-537.
174. Tomasevic, D.D., Dalmacija, M.B., Prica, M.D., Dalmacija, B.D., Kerkez, D. V., Bečelić-Tomin, M.R., Rončević, S.D. (2013) Use of fly ash for remediation of metals polluted sediment - Green remediation. *Chemosphere* **92**, 1490–1497.
175. Tomašević Pilipović, D., Kerkez, Đ., Dalmacija, B., Slijepčević, N., Krčmar, D., Rađenović, D., Bečelić-Tomin, M. (2018) Remediation of Toxic Metal Contaminated Using Three Types of nZVI Supported Materials. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **101**, 725-731.
176. Tomašević, D. (2014) Primena stabilizovanog nano nula valentnog gvožđa i komercijalnih imobilizacionih agenasa za remedijaciju sedimenta kontaminiranog toksičnim metalima, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, 1-179
177. Tomašević, D., Kozma, G., Kerkez, Đ., Dalmacija, B., Dalmacija, M., Bečelić-Tomin, M., Kukovec, A., Konya, Z., Rončević, S. (2014) Toxic metal immobilization in contaminated sediment using bentonite- and kaolinite- supported nano zero-valent iron. *Journal of Nanoparticle Research* **16**, 2548.

178. Townsend, T., Tolaymat, T., Solo-Gabriele, H., Dubey, B., Stook, K., Wadanambi, L. (2004) Leaching of CCA-treated wood: implications for waste disposal. *Journal of Hazardous Materials* **114**, 75–91.
179. Trajković, N.I. (2014) Akumulacija Ni i Cr u organima vinove loze uslovljena ishranom azotom pri rekultivaciji peskovitih deponija, Doktorska disertacija, Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd.
180. Uputstvo proizvođača opreme WTW, Uputstvo proizvođača opreme Lovibond, Uputstvo proizvođača opreme Velp Scientifica
181. Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodu i rokovima za njihovo dostizanje, Službenom glasniku RS, br. 67/2011 i 48/2012 i 1/2016.
182. Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje, Sl. glasnik RS., br. 50/2012
183. Uredbu o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje, Službenom glasniku RS, br. 24/2014
184. USEPA Method 3051a. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and, Revision 1, 2007.
185. USEPA Method 7000B. Flame atomic absorption spectrophotometry, Revision 2, 2007.
186. USEPA Method 7010. Graphite furnace absorption spectrophotometry, Revision 0, 2007.
187. USEPA Toxicity characteristic leaching procedure, method 1311, 2002.
188. Üzümlü, Ç., Shahwan, T., Eroglu, A.E., Hallam, K.R., Scott, T.B., Lieberwirth, I. (2009) Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu²⁺ and Co²⁺ ions. *Applied Clay Science* **43**, 172–81.
189. Valášková, M. (2015) Clays, clay minerals and cordierite ceramics - A review. *Ceramics Silikáty* **59**(4), 331-340.
190. Varela, J.P., Valente, A.J.M., Duraes, L. (2019) Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management* **246**, 101-118.
191. Vitta, Y., Figueroa, M., Calderon, M., Ciangherotti, C. (2020) Synthesis of iron nanoparticles from aqueous extract of Eucalyptus robusta Sm and evaluation of antioxidant and antimicrobial activity. *Materials Science for Energy Technologies* **3**, 97–103.
192. Wang, C.B., Zhang, W.X. (1997) Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science Technology* **31**, 2154–6.
193. Wang, L., Chen, L., Cho, D.W., Tsang, D.C.W., Yang, J., Hou, D., Baek, K., Kua, H.W., Poon, C.S. (2019a) Novel synergy of Si-rich minerals and reactive MgO for stabilisation/solidification of contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* **365**, 695–706.
194. Wang, L., Chen, L., Tsang, D.C.W., Li, J.S., Yeung, T.L.Y., Ding, S., Poon, C.S. (2018) Green remediation of contaminated sediment by stabilization/solidification with industrial by-products and CO₂ utilization, *Science of the Total Environment* 631-632, 1321-1327.

195. Wang, L., Cho, D.W., Tsang, D.C.W., Cao, X., Hou, D., Shen, Z., Alessi, D.S., Ok, Y.S., Poon, C.S. (2019b) Green remediation of As and Pb contaminated soil using cement-free claybased stabilization/solidification. *Environment International* **126**, 336–345.
196. Wang, L., Kwok, J.S.H., Tsang, D.C.W., Poon, C.S. (2015) Mixture design and treatment methods for recycling contaminated sediment. *Journal of Hazardous Materials* **283**, 623–632.
197. Wang, L., Tsang, D.C.W., Poon, C.S. (2015) Green remediation and recycling of contaminated sediment by waste-incorporated stabilization/solidification. *Chemosphere* **122**, 257-264.
198. Wang, H., Liu, T., Feng, S., Zhang, W. (2017) Metal removal and associated binding fraction transformation in contaminated river sediment washed by different types of agents. *PLoS ONE* **12**, 1–14.
199. Wang, X.N., Gu, Y.G., Wang, Z.H., Ke, C.L., Mo, M.S. (2018) Biological risk assessment of heavy metals in sediments and health risk assessment in bivalve mollusks from Kaozhouyang Bay, South China. *Marine Pollution Bulletin* **133**, 312–319.
200. Wang, Q., Qian, H., Yang, Y., Zhang, Z., Naman, C., Xu, X. (2010) Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Contaminant Hydrology* **114**, 35-42.
201. Wang, W., Zhou, M., Mao, Q., Yue, J., Wang, X. (2010) Novel NaY zeolite-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient heterogeneous Fenton catalyst. *Catalysis Communications* **11**, 937–41.
202. Wang, Z. (2013) Iron Complex Nanoparticles Synthesized by Eucalyptus Leaves. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **1**, 1551-1554.
203. Wang, Z., Fang, C., Megharaj, M. (2014) Characterization of Iron-Polyphenol Nanoparticles Synthesized by Three Plant Extracts and Their Fenton Oxidation of Azo Dye. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2**, 1022-1025.
204. Weng, X., Huang, L., Chen, Z. (2013) Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite. *Industrial Crops and Products* **51**, 342-347.
205. Weng, X., Huang, L., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. (2013) Synthesis of iron-based nanoparticles by green tea extract and their degradation of malachite. *Industrial Crops and Products* **51**, 342– 347.
206. Wu, Y., Fan, L., Hu, S., Wang, S. (2019) Role of dissolved iron ions in nanoparticulate zero-valent iron/H₂O₂ Fenton-like system. *International Journal of Environmental Science and Technology* **16**, 4551-4562.
207. Xue, W., Huang, D., Zeng, G., Wan, J., Zhang, C., Xu, R., Cheng, M., Deng, R. (2018) Nano- scale zero-valent iron coated with rhamnolipid as an effective stabilizer for immobilization of Cd and Pb in river sediments. *Journal of Hazardous Materials* **341**, 381–389.

208. Xue, W., Peng, Z., Huang, D., Zeng, G., Wan, J., Xu, R., Cheng, M., Zhang, C., Jiang, D., Hu, Z. (2018) Nanoremediation of cadmium contaminated river sediments: microbial response and organic carbon changes. *Journal of Hazardous Materials* **359**, 290–299.
209. Yirsav, B.D., Megharaj, M., Chen, Z., Naidu, R. (2016) Environmental application and ecological significance of nano-zero valent iron. *Journal of Environmental Sciences* **44**, pp. 88-98
210. Youcai, Z., Sheng, H. (2017) Chapter Four - Pollution Characteristics of Industrial Construction and Demolition Waste. Pollution Control and Resource Recovery - *Industrial Construction and Demolition Wastes* 51-101.
211. Zha, S., Cheng, Y., Gao, Y., Chen, Z. (2014) Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal* **255**, 141-148.
212. Zha, X., Ning, J., Saafi, M., Dong, L., Dassekpo, J.B.M., Ye, J. (2019) Effect of supercritical carbonation on the strength and heavy metal retention of cement-solidified fly ash. *Cement and Concrete Research* **120**, 36-45.
213. Zhang, W., Xiao, T., Liu, N., Ying, W. (2018) The removal of chlorinated aliphatic hydrocarbons from water using reactive activated carbon: the influence of synthesis factors and reaction environments. *Environmental Technology* **39**(10), 1328-1339.
214. Zhang, X., Lin, S., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. (2011) Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: Reactivity, characterization and mechanism. *Water Research* **45**, 3481-3488.
215. Zhao, X., Liu, W., Cai, Z., Han, B., Qian, T., Zhao, D. (2016) An overview of preparation and applications of stabilized zero valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Research* **100**, 245–266
216. Zhu, L., Tong, L., Zhao, N., Li, J., Lv, Y. (2019) Coupling interaction between porous biochar and nano zero valent iron/nano a-hydroxyl iron oxide improves the remediation efficiency of cadmium in aqueous solution. *Chemosphere* **219**, 493-503.
217. Zhu, Y., Fan, W., Zhou, T., Li, X. (2019) Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms. *Science of The Total Environment* **678**, 253-266.
218. Zhuang, Q., Li, G., Liu, Z. (2018) Distribution, source and pollution level of heavy metals in river sediments from South China. *Catena* **170**, 386–396-
219. Zimmerman, A.J., Weindorf, D.C. (2010) Heavy Metal and Trace Metal Analysis in Soil by Sequential Extraction: A Review. *International Journal of Analytical Chemistry* **2010**, 7 strana.

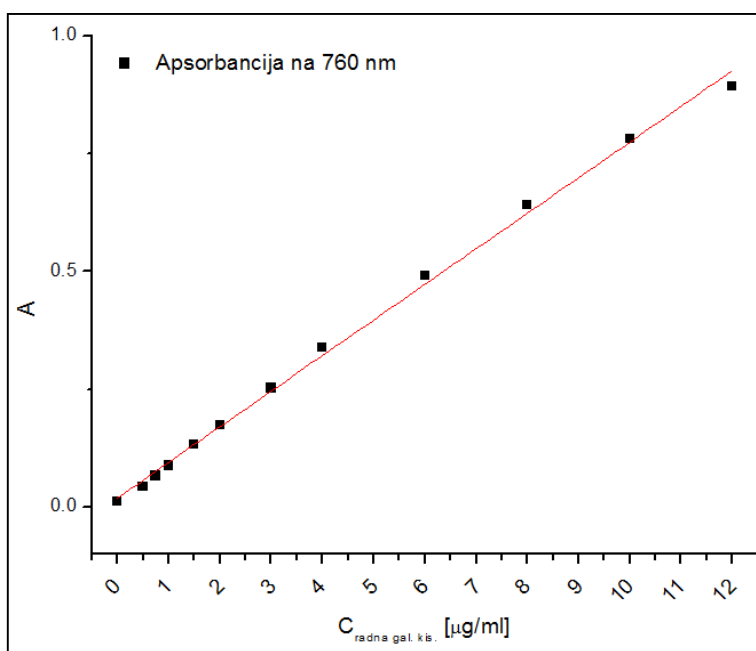
7. PRILOG

Tabela P-1. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci pseudo-ukupnog sadržaja metala tokom laboratorijskog tretmana

<i>Smeša</i>	<i>Cink (mg/kg)</i>	<i>Nikl (mg/kg)</i>
<i>0,5% OL-nZVI</i>	139,97	44,01
<i>1% OL-nZVI</i>	148,0	55,79
<i>5% OL-nZVI</i>	144,97	50,53
<i>10% OL-nZVI</i>	152,99	55,53
<i>20% OL-nZVI</i>	156,97	53,34
<i>0,5% ML-nZVI</i>	137,94	48,04
<i>1% ML-nZVI</i>	179,10	51,70
<i>5% ML-nZVI</i>	145,47	49,51
<i>10% ML-nZVI</i>	143,43	50,37
<i>20% ML-nZVI</i>	150,72	50,42
<i>0,5% NC-nZVI</i>	86,20	48,51
<i>1% NC-nZVI</i>	80,75	45,33
<i>5% NC-nZVI</i>	76,50	40,25
<i>10% NC-nZVI</i>	73,20	38,10
<i>20% NC-nZVI</i>	70,25	33,45

Tabela P-2. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci razblaženja i apsorbancije rastvora galne kiseline za konstrukciju kalibracione krive određivanja ukupnog sadržaja fenola u ekstraktima dobijenog iz lišća hrasta i crnog duda.

C _{početna} [µg/ml]	C _{radna} [µg/ml]	Kalibraciona kriva galne kiseline					Stand. dev.
		A ₁	A ₂	A ₃	A _{kor}	A _{sr} -A _{kor}	
120	12,0	0,928	0,954	0,958	0,054	0,893	0,016
100	10,0	0,814	0,836	0,849	0,051	0,782	0,018
80	8,0	0,687	0,690	0,700	0,051	0,641	0,007
60	6,0	0,538	0,542	0,538	0,048	0,491	0,002
40	4,0	0,380	0,400	0,387	0,050	0,339	0,010
30	3,0	0,296	0,299	0,303	0,046	0,253	0,004
20	2,0	0,227	0,218	0,217	0,046	0,175	0,005
15	1,5	0,180	0,177	0,178	0,045	0,133	0,002
10	1,0	0,133	0,134	0,134	0,045	0,088	0,000
7,5	0,8	0,114	0,109	0,110	0,045	0,066	0,003
5	0,5	0,092	0,089	0,090	0,046	0,044	0,001
0	0,0	0,057	0,055	0,056	0,044	0,012	0,001



Slika P-1. Kalibraciona kriva galne kiseline

Tabela P-3. Eksperimentalno dobijeni podaci ukupnog sadržaja fenola u ekstraktima lišća hrasta i crnog duda određen Folin-Ciocalteu-ovom metodom

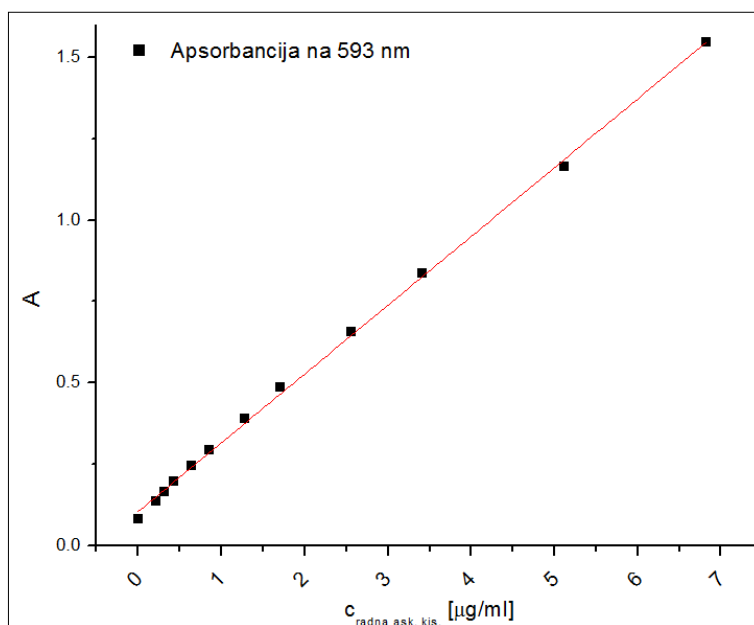
		<i>OL</i>	<i>ML</i>
Apsorbancije	Akor	0,052	0,057
	A3	0,583	0,733
	A2	0,579	0,738
	A1		0,732
Cradna	µg/ml	462,500	600,000
Cpočetna	mg/ml	4,625	6,000
Apsorbancije	Akor	0,049	0,051
	A3	0,300	0,432
	A2	0,305	0,444
	A1	0,294	0,442
Cradna	µg/ml	185	300
Cpočetna	mg/ml	1,85	3
Apsorbancije	Akor	0,049	0,049
	A3	0,184	0,382
	A2	0,188	0,374
	A1	0,199	0,368
Cradna	µg/ml	92,5	240
Cpočetna	mg/ml	0,925	2,4
Apsorbancije	Akor	0,045	0,045
	A3	0,160	0,217
	A2	0,158	0,217
	A1	0,161	0,214
Cradna	µg/ml	74	120
Cpočetna	mg/ml	0,74	1,2

Nastavak Tabele P-3. Eksperimentalno dobijeni podaci ukupnog sadržaja fenola u ekstraktima lišća hrasta i crnog dudu određen Folin-Ciocalteu-ovom metodom

		<i>OL</i>	<i>ML</i>
Apsorbancije	Akor	0,047	0,044
	A3	0,127	0,136
	A2	0,123	0,135
	A1	0,126	0,132
<i>C</i> _{radna}	µg/ml	46,3	60
<i>C</i> _{početna}	mg/ml	0,46	0,6
Apsorbancije	Akor	0,043	0,044
	A3	0,107	0,094
	A2	0,105	0,093
	A1	0,106	0,090
<i>C</i> _{radna}	µg/ml	37	30
<i>C</i> _{početna}	mg/ml	0,37	0,3
Apsorbancije	Akor	-	-
	A3	-	-
	A2	-	-
	A1	-	-
<i>C</i> _{radna}	µg/ml	-	-
<i>C</i> _{početna}	mg/ml	-	-
mg ekv. Galne kiseline/g suvog ekstrakta	[mg/g]	5,5	1,6
	[mg/g]	5,9	1,9
	[mg/g]	5,7	2,1
	[mg/g]	-	-
	[mg/g]	-	-
	[mg/g]	-	-
	[mg/g]	-	-
Sr. vrednost	[mg/g]	5,7	1,9
Stand. Dev.	±	0,2	0,2

Tabela P-4. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci razblaženje i apsorbancije rastvora askorbinske kiseline za konstrukciju kalibracione krive određivanja antioksidativnog kapaciteta u ekstraktima dobijenih iz lišća hrasta i crnog duda

Cpočetna [$\mu\text{g/ml}$]	Cradna [$\mu\text{g/ml}$]	Kalibraciona kriva askorbinske kiseline					Stand. dev.
		A1	A2	A3	A _{kor}	A _{sr} -A _{kor}	
204,8	6,83	1,544	1,598	1,634	0,044	1,548	0,045
153,6	5,12	1,187	1,215	1,227	0,045	1,165	0,021
102,4	3,41	0,862	0,889	0,889	0,043	0,837	0,016
76,8	2,56	0,695	0,699	0,706	0,043	0,657	0,006
51,2	1,71	0,521	0,533	0,548	0,046	0,488	0,013
38,4	1,28	0,424	0,441	0,446	0,045	0,392	0,012
25,6	0,85	0,334	0,342	0,338	0,045	0,293	0,004
19,2	0,64	0,283	0,286	0,302	0,045	0,245	0,010
12,8	0,43	0,240	0,238	0,243	0,044	0,196	0,003
9,6	0,32	0,206	0,211	0,209	0,044	0,165	0,002
6,4	0,21	0,183	0,181	0,183	0,046	0,136	0,001
0,0	0,00	0,128	0,130	0,123	0,045	0,082	0,004



Slika P-2. Kalibraciona kriva askorbinske kiseline

Tabela P-5. Eksperimentalno dobijeni rezultati antioksidativnog kapaciteta ekstrakata lišća hrasta i crnog dudu određen FRAP testom

		<i>OL</i>	<i>ML</i>
Apsorbancije	A _{kor}	0,042	0,044
	A ₃	0,715	0,670
	A ₂	0,693	0,648
	A ₁	0,705	0,634
C _{radna}	µg/ml	308,3	200,0
C _{početna}	mg/ml	9,25	6,00
Apsorbancije	A _{kor}	0,041	0,040
	A ₃	0,453	0,396
	A ₂	0,455	0,395
	A ₁	0,452	0,403
C _{radna}	µg/ml	154,3	100,0
C _{početna}	mg/ml	4,63	3,00
Apsorbancije	A _{kor}	0,041	0,039
	A ₃	0,298	0,272
	A ₂	0,305	0,268
	A ₁	0,303	0,270
C _{radna}	µg/ml	77,0	50,0
C _{početna}	mg/ml	2,31	1,50
Apsorbancije	A _{kor}	0,038	0,038
	A ₃	0,226	0,206
	A ₂	0,226	0,202
	A ₁	0,217	0,202
C _{radna}	µg/ml	38,7	25,0
C _{početna}	mg/ml	1,16	0,75
mg ekv.	[mg/g]	8,5	11,9
Askorbinske	[mg/g]	9,4	12,0
kiseline/g suvog	[mg/g]	9,6	11,9
ekstrakta	[mg/g]	9,7	11,3
Sr. vrednost	[mg/g]	9,3	11,8
Stand. Dev.	±	0,5	0,3

Tabela P-6. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci sadržaja soli (sulfata i hlorida) u procednoj vodi tokom istraživanja na pilot skali

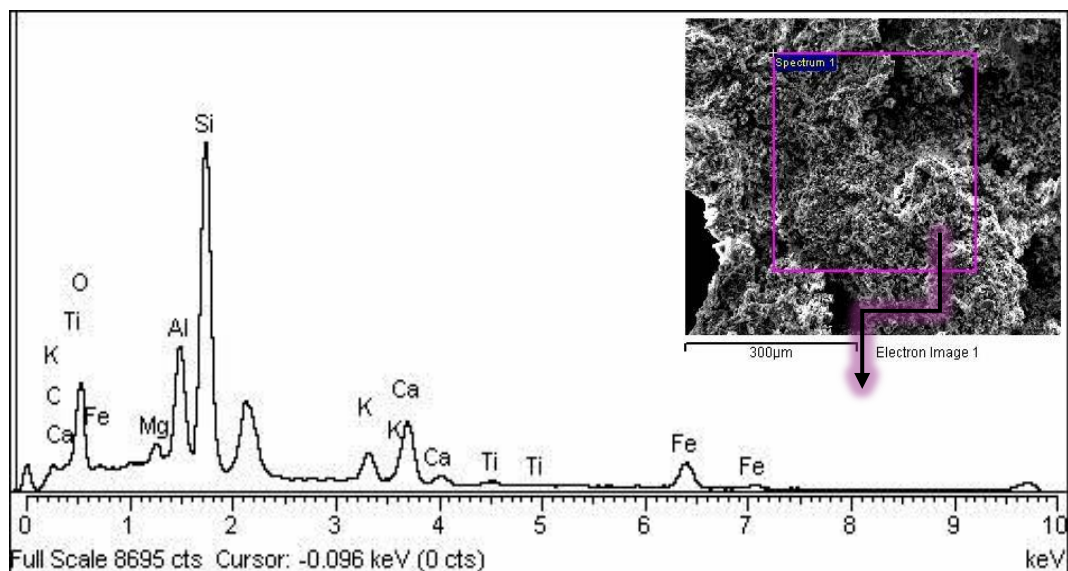
<i>Parametar/ Smeša</i>	<i>serija</i>	<i>C5S95</i>	<i>G5S95</i>	<i>F5S95</i>	<i>C10S90</i>	<i>G10S90</i>	<i>F10S90</i>	<i>1% NC- nZVI</i>	<i>5% NC- nZVI</i>	<i>5% OL- nZVI</i>	<i>5% ML- nZVI</i>
<i>sulfati (mg/l)</i>	I	365,4	349,4	634,2	1229	312,4	963,8	653,4	359,0	429,4	275,8
	VI	341,8	173,5	200,4	142,1	112,7	308,9	159,8	222,2	92,92	61,10
	X	120,1	170,6	239,4	58,94	56,3	89,9	129,4	154,3	13,10	48,30
<i>hloridi (mg/l)</i>	I	74,45	102,8	88,63	67,36	138,3	173,1	322,6	2832	2421	3116
	VI	39,00	67,36	46,09	39,00	96,72	67,36	67,36	109,9	138,3	42,54
	X	46,09	46,09	74,45	17,73	33,68	19,50	45,38	67,36	42,54	21,27

Tabela P-7. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci sadržaja ukupnih organskog ugljenika u procednoj vodi tokom istraživanja na pilot skali

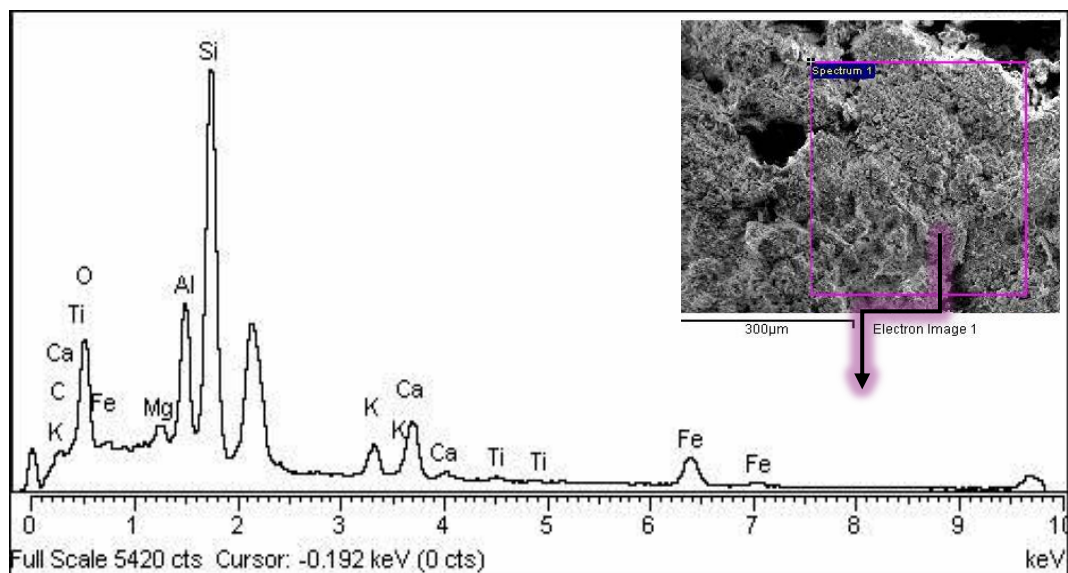
<i>Parametar/ Smeša</i>	<i>serija</i>	<i>C5S95</i>	<i>G5S95</i>	<i>F5S95</i>	<i>C10S90</i>	<i>G10S90</i>	<i>F10S90</i>	<i>1% NC- nZVI</i>	<i>5% NC- nZVI</i>	<i>5% OL- nZVI</i>	<i>5% ML- nZVI</i>
<i>TOC (mg TOC/l)</i>	I	130,9	67,25	121,4	630,3	89,01	240,6	401,9	418,6	173,4	183,7
	VI	31,38	38,16	40,05	141,4	84,22	81,09	94,97	89,47	71,4	57,94
	X	13,4	38,2	14,05	75,4	25,1	28,4	35,4	14,3	14,8	36,8

Tabela P-8. Eksperimentalno dobijeni i izračunati podaci sadržaja organske materije (HPK i BPK₅) u procednoj vodi tokom istraživanja na pilot skali

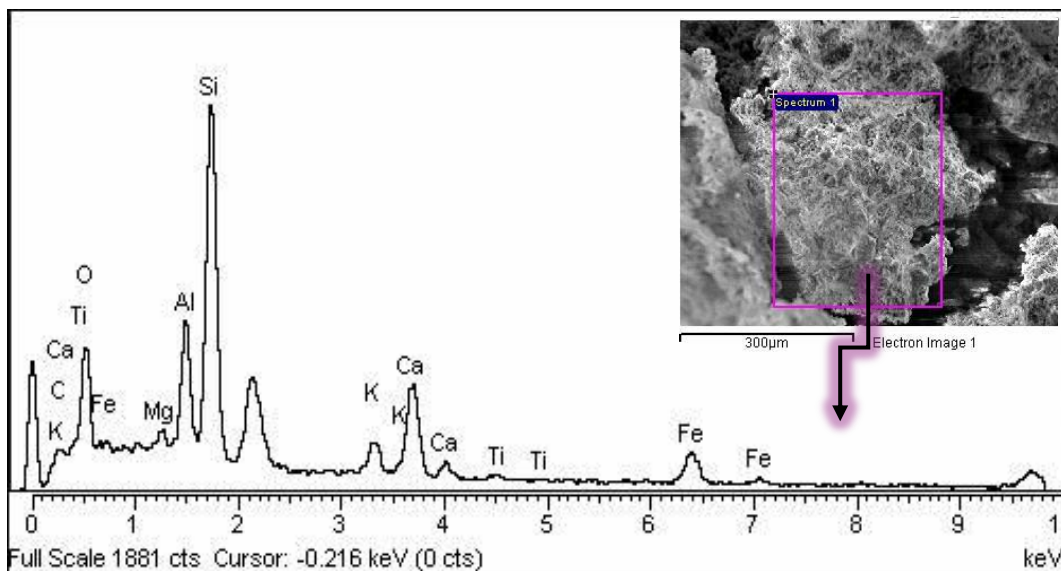
<i>Parametar/Smeša</i>	<i>serija</i>	<i>C5S95</i>	<i>G5S95</i>	<i>F5S95</i>	<i>C10S90</i>	<i>G10S90</i>	<i>F10S90</i>	<i>1%NC- nZVI</i>	<i>5%NC- nZVI</i>	<i>5%OL- nZVI</i>	<i>5%ML- nZVI</i>
<i>HPK (mgO₂/l)</i>	I	756,5	275,5	488,6	2708	433,9	1021	851,2	967,2	1276	620,2
	II	678,4	175,8	120,6	1220,1	286,4	934	723,1	967	943,5	442
	III	351,7	143,1	125,4	383,1	290,2	789,6	483,6	681	619	663,6
	IV	386,9	134,5	140,3	243,1	233,7	629,1	283,6	425,6	467,2	688,8
	V	290,2	129,7	106,4	283,6	166,1	631,1	249,6	386,9	203,1	340,4
	VI	267,2	116,1	117,9	332,3	135,4	352,9	188,2	297,9	111,4	216,2
	VII	250,2	93,20	87,04	303,7	185,4	283,6	110,5	151,7	134,9	201,5
	VIII	240,5	66,16	72,35	300,4	194,1	243,1	117,1	85,12	90,08	83,2
	IX	85,12	60,44	57,57	353,6	90,08	126,8	101	65,30	82,66	64,3
	X	80,84	48,36	55,72	378,7	88,86	36,03	60,77	-	-	56,7
<i>BPK₅ (mgO₂/l)</i>	I	15	1,5	20	10	2	5	225	82	16	5
	II	10	1,5	2	12	2,5	2	116	51	6	4
	III	2,5	1	0,6	6	1,5	2	3	2	4	3
	IV	1,5	1	0,6	2	1,5	2	2	4	4	2
	V	4	0,6	2	2	0,6	2	2	1	4	2
	VI	2	0,4	0,5	2	0,6	4	4	1	2	0,2
	VII	2	0,5	0,4	2	0,5	4	1	1	1,5	0,5
	VIII	0,5	0,4	0,8	2	0,6	0,5	0,4	0,5	0,4	0,5
	IX	0,2	0,4	0,3	2	0,4	0,4	0,2	1	0,4	0,2
	X	0,4	0,4	0,5	1	0,5	0,4	0,2	-	-	0,2



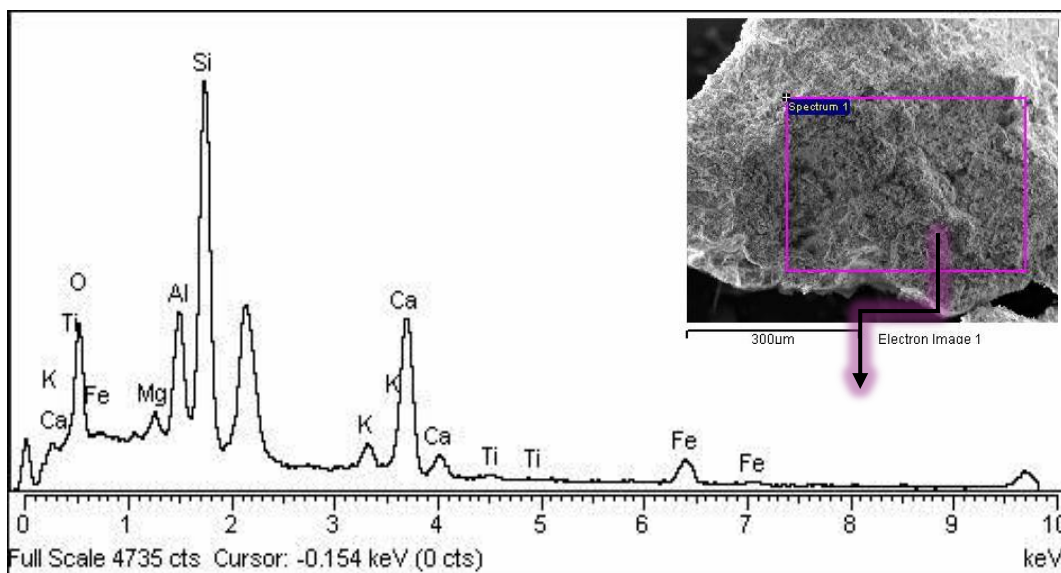
Slika P-3. Eksperimentalno dobijeni podaci tokom EDS analize smeše F5S95 nakon pilot tretmana



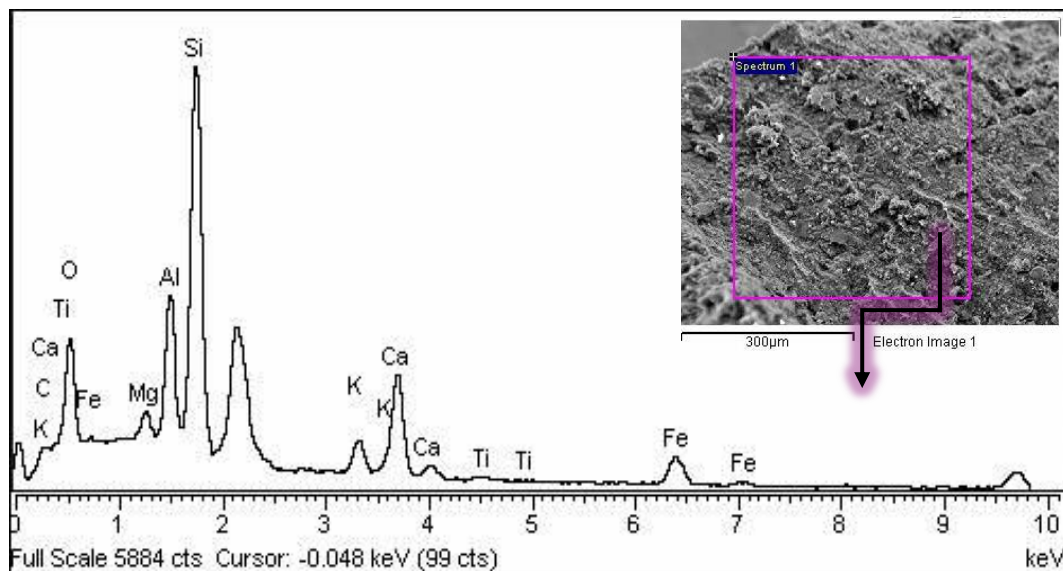
Slika P-4. Eksperimentalno dobijeni podaci tokom EDS analize smeše F10S90 nakon pilot tretmana



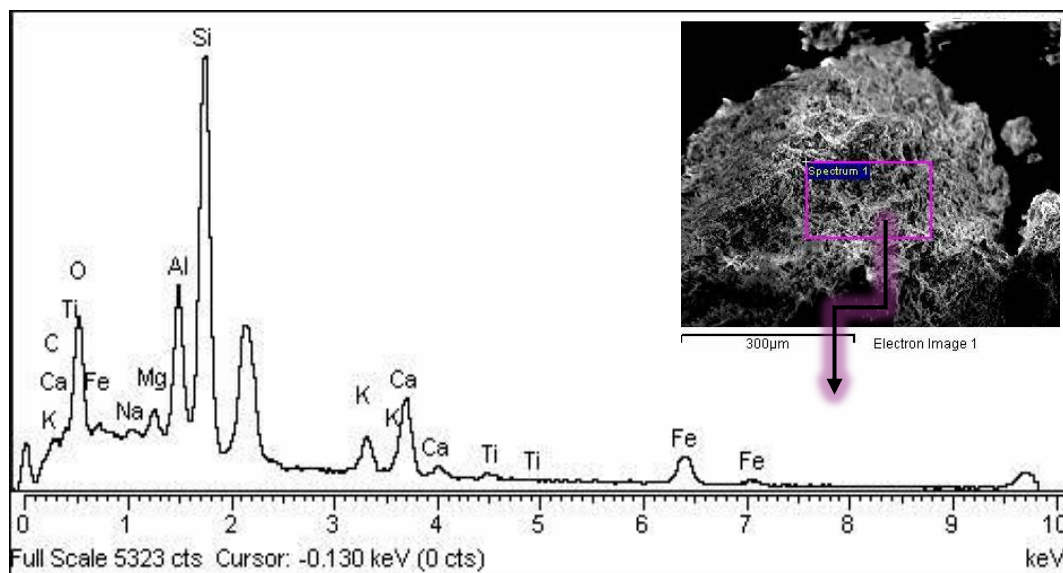
Slika P-5. Eksperimentalno dobijeni podaci tokom EDS analize smeše C5S95 nakon pilot tretmana



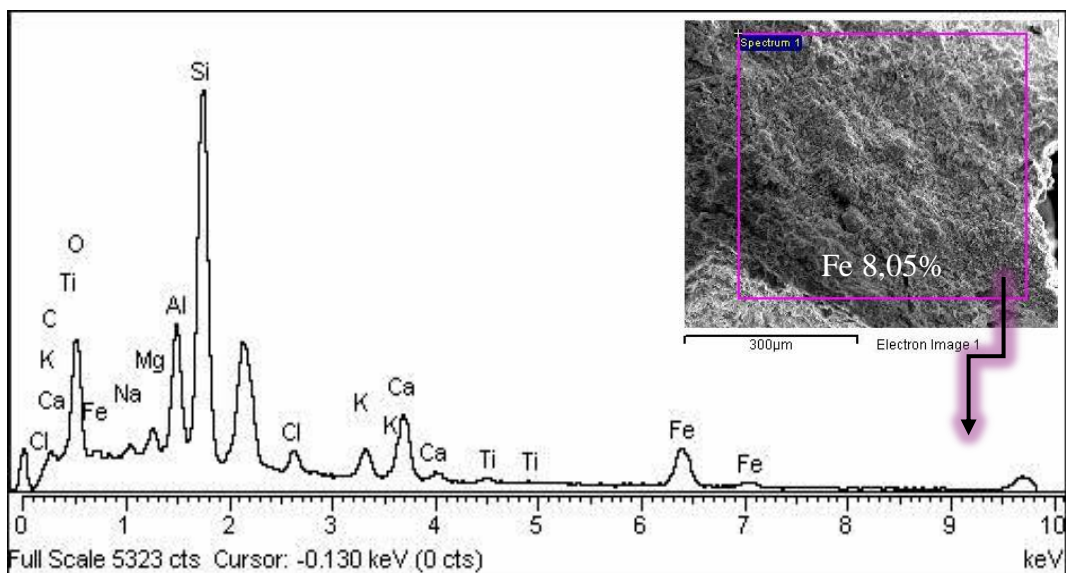
Slika P-6. Eksperimentalno dobijeni podaci tokom EDS analize smeše C10S90 nakon pilot tretmana



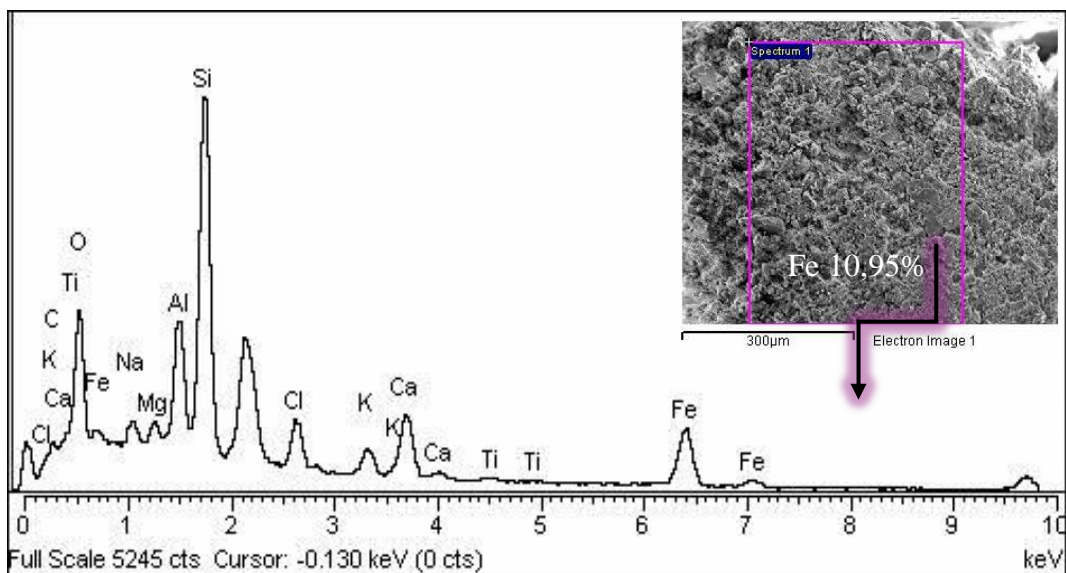
Slika P-7. Eksperimentalno dobijeni podaci tokom EDS analize smeše G5S95 nakon pilot tretmana



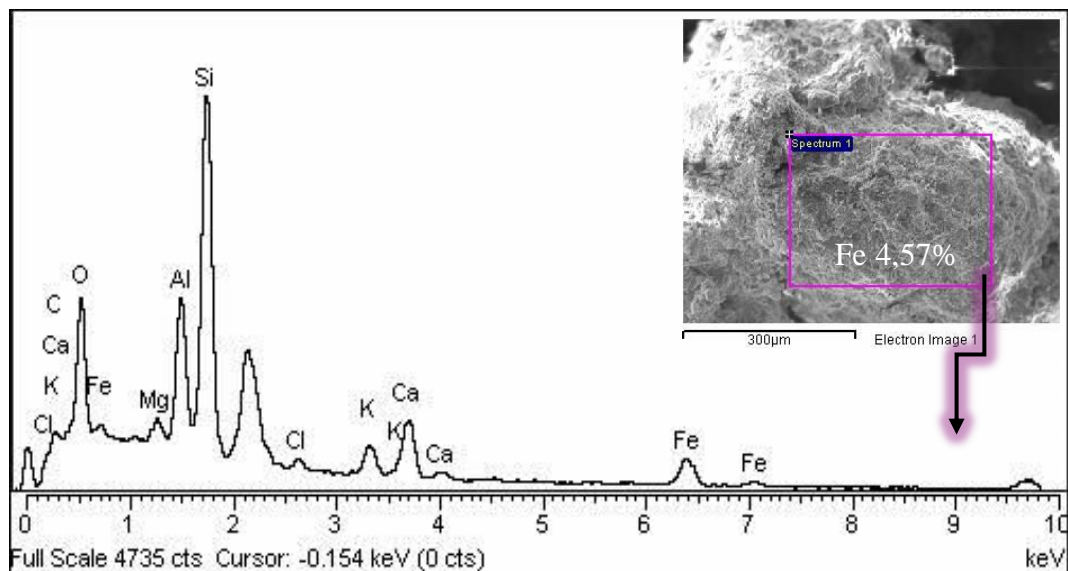
Slika P-8. Eksperimentalno dobijeni podaci tokom EDS analize smeše G10S90 nakon pilot tretmana



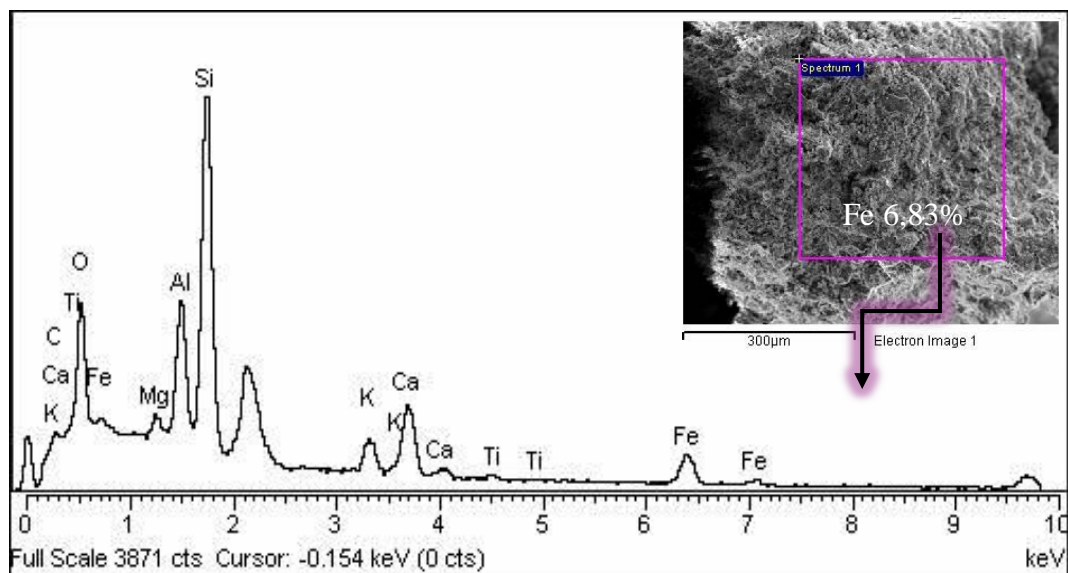
Slika P-9. Eksperimentalno dobijeni podaci tokom EDS analize smeše 1% NC-nZVI nakon pilot tretmana



Slika P-10. Eksperimentalno dobijeni podaci tokom EDS analize smeše 5% NC-nZVI nakon pilot tretmana



Slika P-11. Eksperimentalno dobijeni podaci tokom EDS analize smeše 5% OL-nZVI nakon pilot tretmana



Slika P-12. Eksperimentalno dobijeni podaci tokom EDS analize smeše 5% ML-nZVI nakon pilot tretmana

BIOGRAFIJA



Nataša Slijepčević rođena je 14.08.1989. godine u Sarajevu. Osnovnu školu „Aleksa Šantić“ kao i srednju školu (gimnaziju) „Vuk Karadžić“ završila je u Sečnju sa odličnim uspehom i „Vukovom“ diplomom. Studije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, upisuje 2008. godine, a 2012. godine stiče zvanje diplomirani hemičar-kontrola kvaliteta i upravljanje životnom sredinom. Naredne godine upisuje master studije zaštite životne sredine. Master studije sa prosečnom ocenom 9,83 i master rad pod nazivom „Efikasnost procesa stabilizacije kontaminiranog sedimenta primenom nZVI obloženog bentonitom i kaolinitom“ odbranila je 2013. godine. Iste godine upisuje doktorske studije iz oblasti zaštite životne sredine, a 2014. godine kao stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, biva uključena u naučno-istraživački rad. Tokom osnovnih studija aktivno je učestvovala kao član Studentskog parlamenta Prirodno-matematičkog fakulteta i član Nastavno-naučnog veća školske 2010/11. godine. Za postignut uspeh tokom osnovnih i master studija više puta je nagrađivana priznanjima koja dodeljuju Prirodno-matematički fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, kao i Fond za mlade talente Republike Srbije - Dositeja, a dobitnik je i specijalnog priznanja za najbolje studente koje dodeljuje Srpsko hemijsko društvo. Nagrada za najbolje urađen diplomski rad iz oblasti zaštite životne sredine na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu biva joj dodeljena od strane fondacije "dr Milena Dalmacija i Renato Vuković" za školsku 2011/12. godinu. Od 2015. godine angažovana je kao istraživač-pripravnik na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, i kao analitičar u Akreditovanoj laboratoriji za analizu životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“. U zvanje istraživača saradnika izabrana je 2018. godine. Autor i koautor je 9 radova (4 M23 i 5 M24) u časopisima međunarodnog značaja, 2 rada u časopisu nacionalnog značaja, 25 radova i saopštenja na domaćim i 15 saopštenja i radova na međunarodnim konferencijama.

Pored naučnog rada, na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, učestvuje u realizaciji vežbi iz predmeta Zaštita voda, Kvalitet vode za piće, Industrijski procesi i Izvori i kontrola zagađivanja životne sredine.

Član je Srpskog hemijskog društva i Marketing tima Prirodno-matematičkog fakulteta.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija

VR

Autor: Nataša Slijepčević

AU

Mentor: dr Dragana Tomašević Pilipović, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

MN

Naslov rada: Potencijal primene stabilisanog i „zelenom“ sintezom produkovanog nano gvožđa (0) za remedijaciju sedimenta kontaminiranog metalima

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: s/e

JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

ZGP

Godina: 2020.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

MA

Fizički opis rada: (6/165/219/30/71/-/1)

(broj poglavlja/strana/lit,citata/tabela/slika/grafika/priloga)

FO

Naučna oblast: Zaštita životne sredine

NO

Naučna disciplina: Zaštita životne sredine

ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: remedijacija, sediment, metali, nano Fe(0)

UDK:

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod: Ekološki problem svetskih razmera predstavlja zagađenost sedimenta teškim metalima, usled negativnih ekoloških efekata metala na životnu sredinu. Mnoge zemlje i regioni, kao i naša zemlja suočavaju se sa ovom problematikom, koja je vrlo rasprostranjena usled sve brže urbanizacije i industrijalizacije, a sa sve većom nebrigom usled ispuštanja otpadnih voda bez prethodnog prečišćavanja u vodotokove. Prilikom promene uslova vodenog ekosistema, može doći do izluživanja metala i štetnih efekata na životnu sredinu kao i na zdravlje ljudi. Stoga je remedijacija sedimenata zagađenih metalima ključna aktivnost u okviru procesa potpune sanacije vodenog ekosistema, a ekonomične, efikasne i ekološki prihvatljive tehnike remedijacije su hitno potrebne i rado primenljive u tretmanu na velikoj skali. Pre primene remedijacione tehnike na velikoj skali, neophodna su ispitivanja pri laboratorijskim uslovima i pilot skali. Na kraju svakog uspešnog laboratorijskog ispitivanja nalaze se pilot istraživanja. Pomoću njih se dobija pravi odgovor u smislu izbora optimalne tehnologije imajući u vidu investicione i operativne troškove, postignuti rezultat i krajnje ciljeve u pogledu upravljanja postrojenjem i otpadom. U ovom radu ispitan je potencijal primene stabilisanog i zelenom sintezom produkovanog nano Fe(0) za

remedijaciju sedimenta zagađenog teškim metalima. Kao remedijaciona tehnika odabrana je stabilizacija/solidifikacija, koja podrazumeva dodavanje agenasa za imobilizaciju metala u sedimentu sprečavajući time potencijalni rizik od izluživanja metala u životnu sredinu. Konvencionalni materijali poput letećeg pepela, cementa, gline se već odavno koriste u ovu svrhu. Kako u današnje vreme raste potražnja za novim, lako dostupnim agensima za stabilizaciju sedimenta, došlo se na ideju o primeni nanomaterijala na bazi gvožđa, tj. nano Fe(0) stabilisanog nativnom glinom i produkovanog redukcijom pomoću organskih molekula prirodno prisutnih u ekstraktu lišća hrasta i crnog duda. Nanomaterijali su sintetisani i karakterisani različitim metodama i tehnikama. U nastavku, u cilju efikasnosti njihove primene za stabilizaciju sedimenta, sprovedeni su ekstrakcioni i dinamički laboratorijski testovi izluživanja. Odabrane su smeše sedimenta i nanomaterijala koje su pokazale najbolju efikasnost tretmana. Nakon toga se ispitivanje nastavilo na pilot skali, gde se pratilo ponašanje nanomaterijala u zavisnosti od konvencionalnih materijala koji su već u literaturi dokumentovani kao efikasni imobilizacioni agensi. Dodatna potvrda uspešnosti tretmana data je analizom i karakterizacijom s/s smeša nakon pilot ispitivanja. Na osnovu dobijenih rezultata proces se uspešno pokazao pri laboratorijskim uslovima, a takođe i prilikom pilot tretmana, odnosno nakon pilot tretmana nije došlo do povećanih koncentracija izluživanja metala iz s/s smeša, kao ni degradacije smeša nakon procesa ovlaživanja tokom šest meseci. Na osnovu toga, ovako tretirani sediment se može bezbedno odlagati na deponije, ili pak iskoristiti za „kontrolisanu“ upotrebu, izgradnju puteva, kamenoloma, pomoćnih objekata i slično. Rezultati su doprineli u cilju trajnijeg rešavanja pitanja odlaganja zagađenog (izmuljenog) rečnog sedimenta, pri čemu se u procesu stabilizacije/solidifikacije dobijaju proizvodi sa dodatom vrednošću neumanjenog kvaliteta. Nanomaterijali sintetisani u ovom radu na bazi ekstrakta lišća biljaka doprinose kako očuvanju životne sredine, tako i ekonomičnosti primene remedijacione tehnike. Zahvaljujući velikoj specifičnoj površini, malim dimenzijama čestica i velikom kapacitetu za imobilizaciju teških metala predstavljaju efikasnu alternativu komercijalno dostupnim materijalima, što ih čini veoma atraktivnim i obećavajućim u budućnosti pri tretmanu rečnog sedimenta zagađenog teškim metalima.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 18.01.2018.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Božo Dalmacija, redovan profesor PMF-a u Novom Sadu

Član (mentor): dr Dragana Tomašević Pilipović, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Srđan Rončević, redovan profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Đurđa Kerkez, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr, Aleksandar Došić, docent Tehnološkog fakulteta Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: monographic publication

DT

Type of record: textual material, printed

TR

Contents code: dissertation

CC

Author: Nataša Slijepčević, MSc

AU

Mentor: dr Dragana Tomašević Pilipović, Associate Professor, University of Novi Sad, Faculty of Sciences

MN

Title: Potential application of stabilized and "green" produced nano zero-valent iron for remediation of sediment contaminated with metals

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2020.

PY

Publisher: Authors reprint

PU

Publ. place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description: (6/165/219/30/71/-/1)

(Chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

PD

Scientific field: Environmental Protection

SF

Scientific discipline: Environmental Protection

SD

Subject/Key Words: remediation, sediment, heavy metals, nano zero valent iron, nanoparticles

SKW

UC:

Holding data: Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental protection (library), 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

HD

Note:

N

Abstract: The pollution of sediment by heavy metals represents a large environmental problem all over the world. A lot of countries in the region as well as our country deal with this problem, which is widespread because of the fast urbanization and industrialization. There is more and more carelessness about wastewater discharge into water flows without previous purification. When the conditions of the aquatic ecosystem change, metal leaching and harmful effects on the environment and human health can occur. Therefore, remediation of metal-contaminated sediments is crucial activity in the process of the complete ecosystem remediation. Cost-effective, efficient and environmentally friendly remediation techniques are urgently needed and readily applicable in large-scale treatment. Before applying remediation techniques on the large-scale, both laboratory and pilot tests are necessary. There are pilot studies at the end of each successful laboratory test. Those studies provide the right answer in terms of choosing the optimal technology, taking into account the investment and operating costs, the achieved result

and the ultimate goals in terms of plant and waste management. In this study, the application potential of stabilized and green - synthesized nano Fe(0) for the remediation of heavy metal - contaminated sediment was investigated. Stabilization / solidification technique was chosen as remediation technique which involves the addition of metal immobilizing agents in the sediment thus preventing the potential risk of metal leaching into the environment. Conventional materials such as fly ash, cement and clay have long been used for this purpose. Nowadays there is need for new, easily accessible agents for the sediment stabilization. Therefore it came up with the idea of using iron-based nanomaterials, ie. nano Fe(0) stabilized by native clay and produced by reduction using organic molecules naturally present in oak and black mulberry leaf extract. Nanomaterials have been synthesized and characterized by different methods and techniques. In order to be effective in their application for sediment stabilization, extraction and dynamic laboratory leaching tests were performed. Mixtures of sediment and nanomaterials were selected that showed the best treatment efficiency. After that, the examination was continued on a pilot scale, where the behavior of nanomaterials was monitored, depending on conventional materials which have already been documented in the literature as effective immobilizing agents. Additional confirmation of treatment success was given by analysis and characterization of s / s mixtures after pilot testing. According to obtained results, the process was successfully demonstrated under laboratory conditions, and also during the pilot treatment. After the pilot treatment there were no increased concentrations of metal leaching from s/s mixtures, nor mixture degradation after the wetting process for six months. Based on that, the sediment treated in this way can be safely disposed of in landfills, or used for "controlled" use, construction of roads, quarries, auxiliary facilities and etc. The results have contributed to the goal of a more permanent solution to the issue of disposal of polluted (slugged) river sediment, whereby in the process of stabilization/solidification, products with added value of undiminished quality are obtained. The nanomaterials synthesized in this paper on the basis of plant leaf extract contribute to both the preservation of the environment and the economy of remediation techniques. Thanks to their large specific surface area, small particle size and large capacity for immobilization of heavy metals, they represent an effective alternative to commercially available materials. It makes them very attractive and promising in the future in the treatment of river sediment contaminated with heavy metals.

AB

Accepted by the Scientific Board on: 18.01.2018

ASB

Defended:

DE

Thesis defends board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

DB

President: dr Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member (mentor): dr Dragana Tomašević Pilipović, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Srđan Rončević, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Đurđa Kerkez, Associate Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr, Aleksandar Došić, Assistant Professor, Faculty of Technology Zvornik, University of East Sarajevo

Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укоричити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
ПОТЕНЦИЈАЛ ПРИМЕНЕ СТАБИЛИСАНОГ И „ЗЕЛЕНОМ” СИНТЕЗОМ ПРОДУКОВАНОГ НАНО ГВОЖЂА (0) ЗА РЕМЕДИЈАЦИЈУ СЕДИМЕНТА КОНТАМИНИРАНОГ МЕТАЛИМА
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Пројекат у оквиру ког је рађена докторска дисертација: „Унапређење технологија ремедијације седимента у циљу заштите вода“ <u>евиденциони број пројекта ТР37004</u>
1. Опис података
<p>1.1 Врста студије</p> <p><u>Докторска дисертација</u></p> <p><i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i></p> <p><u>Прикупљање података за израду докторске дисертације <i>Потенцијал примене стабилисаног и „зеленом” синтезом произведеног нано гвожђа (0) за ремедијацију седимента контаминираног металима у оквиру пројекта које финансира Министарство просвете, науке и технолошког развоја је у циљу Унапређења технологија ремедијације седимента загађеног металима и/или органским полутантима. Шири циљ пројекта је одрживо управљање водама у складу са еколошким принципима. Директни циљ истраживања је унапређење различитих техника ин- и ех-ситу ремедијације седимента контаминираног тешким металима и органским полутантима и развој техничких решења за санацију еколошких проблема контаминираног седимента.</i></u></p>
1.2 Врсте података
<input checked="" type="radio"/> квантитативни <input type="radio"/> квалитативни
1.3. Начин прикупљања података
а) анкете, упитници, тестови

- б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи
- в) генотипови: навести врсту _____
- г) административни подаци: навести врсту _____
- д) узорци ткива: навести врсту _____
- ђ) снимци, фотографије: Фотографије приликом карактеризације наноматеријала, као и узорака након експеримента на пилот скали.
- џ) текст: Преглед литературе
- ж) мапа, навести врсту _____
- з) остало: описати: Лабораторијски и Пилот експерименти и мерења

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

- а) Ехсел фајл, датотека: .csv, .xlsx
- б) SPSS фајл, датотека _____
- в) PDF фајл, датотека: .pdf
- г) Текст фајл, датотека: .docx
- д) JPG фајл, датотека: .tif, .bmp, .jpg
- е) Остало, Origin Graph фајл, датотека .orj, Enhanced Metafile датотека .emf, Action Script Communication files датотека .ASC, QP Software Application File датотека .qps,

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

- а) број варијабли: 23
- б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.): 4000-5000

1.3.3. Поновљена мерења

- а) да
- б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) временски размак између поновљених мера је: 48сати
- б) варијабле које се више пута мере односе се на испитиване концентрације метала

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су инкорпориране у постојеће фајлове

Напомене: _____

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?

а) Да

б) Не

Ако је одговор не, образложити _____

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

експеримент: анализа стабилованих и солидификованих смеша седимента Великог бачког канала и одређених имобилизационих агенаса у циљу решавања проблема загађеног седимента применом лабораторијских и пилот експеримената. Праћење потенцијала излуживања (концентрације) токсичних метала у поменутиим смешама.

корелационо истраживање: регресиона и мултиваријантна анализа прикупљених експерименталних података

анализа текста: прикупљање података из литературе

остало: Фотографије приликом карактеризације наноматеријала, као и узорака након експеримента на пилот скали.

2.1.2 *Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).*

Атомски апсорпциони спектрофотометар, IR, XRD дифрактометар, Скенирајући електронски микроскоп са енерго-дисперзивном рендгенском спектрометријом, Трансмитујући електронски микроскоп, Quantachrome инструмент, електроде за мерење рН и електродоводљивости, TOC анализатор, Microtox анализатор, Микроталасна пећница, стандардне методе SRPS ISO, EPA; TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), WET (California Waste Extraction Test), DIN 38414-4 (German Organisation for Standardisation), ASTM процедура.

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) Колики је број недостајућих података? _____
- б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не
- в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Квалитет података је контролисан на основу статистичке процене добијених резултата, одбацивањем екстремних резултата и поређењем експерименталних и теоријских података

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Контрола уноса података у матрицу је извршена статистичком контролом изведеног резултата.

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у Репозиторијуму докторских дисертација Универзитета у Новом Саду.

3.1.2. URL адреса <https://cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

- Да
- б) Да, али после ембарга који ће трајати до _____
- в) Не

Ако је одговор не, навести разлог _____

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? _____

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? _____

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да Не

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности (https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- a) Подаци нису у отвореном приступу
 - b) Подаци су анонимизирани
 - c) Остало, навести шта
-
-

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

a) јавно доступни

доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

c) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Уз претходну комуникацију и писмено одобрење власника података

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

Добијањем шифре од власника података за приступ подацима који су похрањени на Репозиторијуму Универзитета у Новом Саду

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство-некомерцијално

6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

Наташа Слијепчевић, natasa.slijepcevic@dh.uns.ac.rs

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

Наташа Слијепчевић, natasa.slijepcevic@dh.uns.ac.rs

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Наташа Слијепчевић, natasa.slijepcevic@dh.uns.ac.rs