

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ

ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
1. Датум и орган који је именовео комисију: 26.08.2016. год, Наставно-научно веће Технолошког факултета, Универзитета у Новом Саду
2. Састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен: Проф. др Мирјана Антов , редовни професор, Биотехнологија, 26.05.2011, Технолошки факултет, Нови Сад Проф. др Марина Шњибан , редовни професор, Биотехнологија, 13.02.2014, Технолошки факултет, Нови Сад Проф. др Божо Далмација , редовни професор, Заштита животне средине, 18.03.1996, Природно-математички факултет у Новом Саду
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
1. Име, име једног родитеља, презиме: Драгана, Владо, Кукић
2. Датум рођења, општина, држава: 24.06.1985, Пакрац, Хрватска
3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив: Технолошки факултет Нови Сад, Фармацеутско инжењерство, Дипломирани инжењер технологије
4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија: 2010. године, студијски програм Биотехнологија
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Биосорпција јона тешких метала из воде излуженим резанцима шећерне репе

IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Докторска дисертација је написана јасно и прегледно, и садржи све неопходне делове научно-истраживачког рада који су организовани у следећа поглавља:

- ❖ Увод (стр. 1-4)
- ❖ Теоријски део (стр. 5 –59)
- ❖ Експериментални део (стр. 60 – 77)
- ❖ Резултати и дискусија (стр. 78 – 148)
- ❖ Закључак (стр. 149 – 153)
- ❖ Литература (стр. 154 – 169)

Рад има 169 страница Ц5 формата, 40 слика, 32 табеле и 240 литературних навода. Поред тога рад садржи Кључну документацијску информацију са изводом на српском и енглеском језику.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

На самом почетку докторске дисертације се налази **Увод**, у ком се истиче да је загађење околине један од највећих проблема данашњице, што је довело до потребе за пречишћавањем отпадних вода пре испушања у реципијенте, а затим се наводи које све загађујуће материје могу бити присутне у водама. Међу њима се истиче значај, али и штетност тешких метала по околину и здравље човека и наводе конвенционалне методе за њихово уклањање. Као најефикаснија метода наводи се адсорпција чија је основна мана висока цена регенерације адсорбента и да се у научној заједници тежи ка проналаску нових, јефтинијих материјала за ову примену. Као циљ рада наводи се испитивање ефикасности, адсорпционих карактеристика и услова адсорпције јона метала нетретираним и третираним излуженим резанцима шећерне репе из процеса производње биоетанола. Циљ истраживања је јасно формулисан и омогућава доношење конкретних закључака.

Поглавље **Теоријски део** се састоји од пет потпоглавља. У првом потпоглављу, *Материје у води*, наводи се на који начин загађујуће материје могу доспети у воде у природи и које су то врсте материја, док је у другом поглављу, *Тешки метали*, детаљније објашњено шта су то тешки метали, како се деле, како неки од њих делују на људски организам и одакле воде порекло у водама. У оквиру овог потпоглавља направљен је осврт на најзначајнију законску регулативу која се односи на максималне дозвољене концентрације јона тешких метала у водама, те дат кратак опис конвенционалних метода за уклањање метала из воде. Потпоглавље *Адсорпција* садржи теоријске основе процеса адсорпције, предности и мане ове методе, те кратак преглед примене адсорпције на активном угљу у третману вода. Четврто потпоглавље, *Биоремедијација*, даје објашњење појма бисорпција, механизма процеса и фактора који на њега утичу. У оквиру овог потпоглавља дат је и преглед досадашњих истраживања на тему бисорпције на различитим биосорбентима. Пето потпоглавље под насловом *Излужени резанци шећерне репе* садржи опис хемијске структуре лигноцелулозних материјала, излужених репних резанаца, као и преглед литературе који се односи на ове материјале као адсорбенте.

Поглавље, **Експериментални део**, подељено је на четири дела. Први део, *Адсорбенти*, садржи детаљан опис процеса предтретмана и хидролизе који су изведени у лабораторијским условима приликом припреме третираних облика излужених репних резанаца, затим су наведене методе којима је испитан њихов састав и извршена карактеризација. Други део, *Шаржна адсорпција*, садржи опис и услове извођења шаржних огледа адсорпције, огледа излуживања и регенерације адсорбента. *Методe анализе воде* су трећи део у ком су наведене методе анализе модел воде из шаржних огледа адсорпције. У четвртном делу, *Примењени математички модели*, дат је опис свих модела који су коришћени за обраду експерименталних резултата.

Резултати и и дискусија су наредно поглавље које се састоји од четири целине. У свакој од целина јасно су приказани и објашњени резултати добијени након изведених експеримената. У првој целини, *Састав адсорбента*, су дати резултати одређивања садржаја појединих компенети нетретираних и третираних репиних резанца, након чега следи целина *Карактеристике површине адсорбената*, у којој су приказани резултати одређивања специфичне површине и порозности адсорбената, SEM и EDS анализа површине адсорбената, те врсте и садржај појединих функционалних група на површини испитиваних биосорбената добијених FTIR методом и Боемовом титрацијом, за које се сматра да имају значајну улогу у везивању јона метала. Трећа целина, *Адсорпција јона тешких метала*, даје резултате испитивања утицаја времена контакта адсорбента и адсорбата, различите величине честица адсорбата (224-400, 400-750, 750-1000 μ m), pH вредности за различите врсте јона метала (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} i Cr^{6+}), затим, резултате примене модела адсорпционих изотерми (Langmuir-ov, Freundlich-ov, Temkin-ov i Dubinin-Radushkevich-ev модел), утицаја дозе адсорбента (2,5, 5, 10 i 15 g/l) и резултате примене кинетичких модела (модел псеудо-првог и псеудо-другог реда и Elovich-ev модел). Након ових, дати су резултати утицаја јонске јачине испитаног применом различитих доза NaCl, али и утицај средстава који се примењују за подешавање pH (NaOH, NH₄OH) i пуфера KН₂PO₄ – Na₂HPO₄ на процес адсорпције и разматрања могућег механизма везивања. Поред тога, дати су и резултати огледа излуживања материја из адсорбената и потенцијална примена влажних адсорбената одмах након процеса из којих потичу. Четврта целина, *Третман искоришћених биосорбената*, садржи резултате огледа утицаја времена и врсте средства десорпције везаних метала и разматрања даље манипулације засићених биосорбента. Сви добијени резултати јасно су приказани, објашњени и поткрепљени одговарајућим литературним наводима.

У последњем поглављу **Закључак** резултати рада су јасно сумирани и систематизовани.

Поглавље **Литература** садржи 240 литературних навода који су прегледно систематизовани. Цитирана литература је релевантна и значајно доприноси расветљавању проблематике којом се аутор бави.

VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ

Кандидаткиња је публиковала укупно 40 научних радова и саопштења. Од тога је 1 рад категорије M21, 6 радова категорије M23, 4 рада категорије M24, 3 рада категорије M51, 1 рад категорије M52, 1 рад категорије M53, док су остали радови категорије M33 и ниже. Следећи радови су директно пристекли из рада на докторској дисертацији:

M23 - Rad u međunarodnom časopisu

Mirjana M. Brdar, Marina B. Šćiban, **Dragana V. Kukić**, Tatjana M. Došenović, Kinetic model for the sorption of copper ions onto sugar beet shreds, *Hemijska industrija* 68 (6) (2014) 793-799.

Marina Šćiban, Tatjana Vulić, **Dragana Kukić**, Jelena Prodanović, Mile Klašnja, Characterization of raw and treated sugar beet shreds for copper ions adsorption, *Desalination and Water Treatment* 57 (31) (2016) 14590-14597.

M51 – Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja

Marina Šćiban, **Dragana Kukić**, Darjana Ivetić, Jelena Prodanović, Mirjana Antov: Possibility of using of treated beet shreds from process of bioethanol production for animal feed, *Journal on Processing and Energy in Agriculture* 17 (3) (2013) 124-126.

M53 – Rad u nacionalnom časopisu

Šćiban, M., **D. Kukić**, M. Klašnja, S. Beszedes and J. Prodanović: Adsorption capacities of different lignocellulosic materials for copper ions, *Acta Tehnica Corviniensis – Bulletin of Engineering* 7 (4) (2014) 83-86. (online)

M33 – Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

Marina Šćiban, Vesna Vasić, **Dragana Kukić**, Dražana Ivetić, Mirjana Antov, Waste flows from pretreatment of lignocellulosic raw materials for bioethanol production, I International Conference "ECOLOGY OF URBAN AREAS 2011", 30th September 2011., Zrenjanin, Serbia; Proceedings, 186-190.

Marina Šćiban, **Dragana Kukić**, Jelena Prodanović, Potential of agro-based waste materials as adsorbents of heavy metal removal, International Science Conference „Reporting for Sustainability“, 7th-10th May 2013, Bečići, Montenegro; Conference Proceedings, 325-329.

M34 – Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

Marina Sciban, **Dragana Kukic**, Jelena Prodanovic, Mirjana Antov, Darjana Ivetić, Conditions of adsorption of heavy metal ions from water by sugar beet shreds, Sixteenth annual conference YUCOMAT 2014, September 1-5, 2014., Herceg Novi; Book of abstracts, 106.

M64 – Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu

Marina Šćiban, Mirjana Antov, Radovan Omorjan, Milena Bečelin-Tomin, **Dragana Kukić**, Sugar beet shreds as adsorbents of heavy metal ions from water, The Eight Scientific-Technical Meeting „Inter RegioSci 2015“, 17th December 2015, Novi Sad, Book of abstracts, 19.

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

На основу резултата испитивања излужених репиних резанаца и њихових третираних облика из процеса производње биоетанола, приказаних у оквиру ове дисертације, изведени су следећи закључци.

- Садржај суве материје у свим адсорбентима је преко 90%, а садржај пепела је око 4 пута већи у нетретираном него у третираном адсорбентима, јер се већи удео минералних материја уклања у току предтретмана и ензимске хидролизе. Нетретирани излужени резанци шећерне репе садрже 69% укупних влакана, од тога 23% растворљивих влакана, Удео растворљивих влакана у остацима репиних резанаца након предтретмана и

хидролизе је врло мали. Присуство само нерастворљивих влакана није погодно са аспекта примене ових материјала као хране за стоку, што указује на њихову расположивост за друге намене.

- Испитивани адсорбенти имају специфичне површине приближних вредности (мање од $1 \text{ m}^2/\text{g}$) и углавном су макропорозни материјали без значајнијих међусобних разлика. SEM снимци површине адсорбената су показали да су излужени репини резанци порозне честице неправилног облика са отворима попут пчелињег саћа.
- Резултати EDS анализе показали су да су угљеник и кисеоник два главна елемента у саставу нетретираних излужених резанаца шећерне репе, а да су у траговима присутни јони неких метала попут магнезијума, калијума, бакра и калцијума. Дспектинирани и хидролизоване излужени резанци шећерне репе имају мањи садржај кисеоника, што може бити последица промене структуре адсорбента у процесу предтретмана и током ензимске хидролизе целулозе.
- FTIR спектар нетретираних и третираних репиних резанаца указује на комплексност и хетерогеност испитаног материјала и присуство различитих функционалних група попут хидроксилних, амидо, амино, карбоксилних, карбонилних, ацетилних и уронских. На основу ових резултата закључено је да предтретман и ензимска хидролиза не утичу у значајној мери на врсту функционалних група присутних на површини. FTIR спектар након адсорпције је показао смањење интензитета пикова карактеристичних за фенолне и алкохолне $-\text{OH}$, карбоксилне и $\text{C}-\text{H}$ и друге групе, па се претпоставља да управо оне учествују у процесу везивања јона.
- Резултати Boehm-ове титрације су показали да нетретирани резанци имају највећи број функционалних група, претежно киселих, а садржај лактонских група се смањује са сваким следећим третманом.
- Одређивање потребног времена контакта је показало да се процес адсорпције одвија брзо, јер се највећа количина јона везује у првих 60 минута. Равнотежа између јона који се адсорбују и оних који се десорбују се постиже након 90 минута.
- Испитивање утицаја величине честица адсорбента је показало да је уклањање јона бакра боље што су мање честице. Највећа количина јона бакра по јединици масе адсорбента везана је репиним резанцима величине честица 224 – 400 μm .
- Утицај рН вредности је испитан за процес адсорпције јона Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Cr^{6+} нетретираним излуженим репиним резанцима. Ефикасност адсорпције јона Cu^{2+} је највиша на рН 4, јона Ni^{2+} на рН 5, а јона хрома на најнижем рН (рН 1). Јони Cd^{2+} се врло слабо уклањају у целом опсегу испитаних рН вредности. Остала испитивања адсорпције изведена су за јоне бакра при рН 4, и за јоне хрома при рН 2, иако се бољи капацитет остварује при рН вредности 1, али уз већи утрошак киселине за постизање тако ниског рН.
- Адсорпциони капацитет за јоне бакра нетретираних излужених репиних резанаца је много виши у односу на капацитет третираних, због промене структуре у предтретману. За сва три адсорбента најбоље слагање дала је Langmuir-ова изотерма. За сва три испитана адсорбента параметар R_L се креће између 0 и 1, што указује на фаворизованост адсорпције бакра излуженим репиним резанцима и њиховим третираним облицима.
- Највећи капацитет адсорпције јона хрома показали су хидролизоване, а најмањи нетретирани репини резанци. Максимална количина адсорбованих јона третираним облицима према Langmuir-овом моделу је већа него за јоне бакра, а процес адсорпције се најбоље описује Dubinin-Radushkevich-евим и Freundlich-овим моделом.
- Излужени резанци показали су добар капацитет адсорпције већ при примени најмање дозе од 2,5 g/l којом се остварује се капацитет адсорпције од 20 mg/g, док се са шест пута већом дозом постиже капацитет од 12,8 mg/g.

- Испитивања кинетике адсорпције су показала врло високу вредност R^2 за једначину псеудо-другог реда што указује на то да је овај модел најбољи за описивање кинетике адсорпције јона бакра. На основу обраде резултата применом модела Weber-a и Morris-a закључено је да унутарчестична дифузија није једини ограничавајући корак процеса, те да слој течности око честице има утицај на брзину адсорпције, што се слаже са резултатима примене Војд-овог модела према којима је ограничавајући корак дифузија кроз филм течности око честице или хемијска реакција.
- Присуство NaCl доводи до смањења капацитета адсорпције највероватније због смањења електростатичког привлачења услед повећања двоструког електричног омотача честица адсорбента у присуству електролита, а могућа је и конкуренција јона Na^+ са јонима бакра за активна места на површини адсорбента. Што се тиче средстава за подешавање pH вредности у води која се обрађује, утврђено је да NaOH и NH_4OH немају значајан утицај на капацитет адсорпције, док повећање количине KH_2PO_4 у пуферу $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ утиче на повећање капацитета адсорпције.
- Резултати огледа јонске измене показују да је однос количине везаних и отпуштених јона бакра приликом адсорпције излуженим репиним резанцима приближан 1, док код третираних више одступа, па се може рећи, према овом приступу, да јонска измена није једини механизам везивања на испитане адсорбенте, али има значајну улогу у адсорпцији.
- Повећање температуре утиче на благо повећање адсорпционог капацитета јона бакра и хрома у испитаном опсегу температура. Према вредностима термодинамичких параметара процес адсорпције је ендотерман, спонтан, лакше се одвија на вишим температурама и постоји висок афинитет јона бакра и хрома према адсорбенту. При утврђивању природе везивања јона метала на репине резанце закључено је да се оно одвија највероватније као хемијска и, мањим делом, као физичка адсорпција.
- Огледи излуживања су потврдили да репини резанци у контакту са водом излужују мале количине јона никла, кадмијума, хрома и олова, нешто више цинка и бакра, гвожђа и веће количине органске материје. Третирани резанци излужују мању количину органске материје и нешто мање јона метала. Огледи испирања нетретираних резанаца са циљем смањења излуживања органске материје су показали да је довољно једно испирање материјала већом запремином воде, што је једноставније и јефтиније него вишеструко испирање са мањим запреминама воде.
- Испитивање адсорпције влажним резанцима показало је да је количина везаних јона бакра је готово иста за влажне и суве нетретираних адсорбенте. Код депектинираних резанаца сушење негативно делује на капацитет адсорпције. У случају хиролизованых резанаца показало се да сушење утиче позитивно на адсорпцију, за разлику од депектинираних, што може бити последица сушења на нешто нижој температури у односу на сушење веће количине резанаца из прве шарже, као и последица евентуалне промене састава и структуре адсорбента који се дуже чувају.
- Испитивања су показала да се сви јони који имају тенденцију издвајања, издвоје се у првих 15 минута. Као средства за десорпцију јона бакра са излужених репиних резанаца испитане су HCl, HNO_3 и H_2SO_4 . Као најбоље средство изабрана је 0,1mol/l HCl, иако се применом 0,1 mol/l HNO_3 и H_2SO_4 остварује слична ефикасност, због мањег негативнг утицаја на животну средину. На основу резултата вишеструке примене кроз циклусе адсорпција-десорпција може се рећи да се нетретирани репини резанци могу успешно користити бар кроз три, ако не и више циклуса адсорпција – десорпција.
- Што се тиче манипулације искоришћеног адсорбента, размотрено је спаљивање и количина насталог пепела, чиме се смањују трошкови одлагања. Нетретирани репини резанци имају највећи садржај пепела, док је код депектинитраних мањи готово 5 пута, а код хидролизованых резанаца чак 12 пута.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Докторска дисертација дипл. инж. Драгане Кукић, под насловом „Биосорпција јона тешких метала из воде излуженим резанцима шећерне репе” произашла је из обимног лабораторијског истраживања. Резултати који су добијени у оквиру овог рада приказани су јасно и прегледно у табелама и на графицима. Тумачењем добијених резултата и њиховим повезивањем са резултатима других аутора изведени су одговарајући закључци, који пружају корисне информације за будућа истраживања у области примене природних материјала за уклањање тешких метала из отпадних вода.

IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме

Да. Докторска дисертација је у потпуности написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.

2. Да ли дисертација садржи све битне елементе

Да. Дисертација садржи све битне елементе који се захтевају за радове овакве врсте.

3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци

У докторској дисертацији испитана је могућност примене излужених резанаца шећерне репе, те њихових депектинираних и хидролизованых остатака који настају у процесу производње биоетанола, као биосорбената за уклањање јона тешких метала из воде. Извршена је карактеризација адсорбената и испитани су утицаји различитих параметара (рН, време контакта, температура, јонска јачина) на процес адсорпције. На добијене резултате су примењени различити кинетички модели и модели адсорпционих изотерми, како би се добило више информација о самом процесу и механизму везивања јона на површину ових адсорбената. Испитана је и могућност њихове регенерације и поновне примене. Резултати су упоређени са резултатима оствареним другим адсорбентима из групе лигноцелулозних материјала.

Испитивања нових биосорбената за обраду отпадних вода су врло актуелна последњих година, али је прегледом најновије литературе установљено да је није испитана примена третираних облика излужених резанаца шећерне репе заосталих након процеса производње биоетанола. Посебан значај овом раду даје чињеница да ови биосорбенти представљају отпад из низа више узастопних процеса (производња шећера, производња биоетанола) и као такви и даље могу имати примену у обради воде адсорпцијом. Оригинални резултати из области коју обухвата ова дисертација објављени су у научним часописима и саопштени на међународним скуповима, чиме се потврђује да докторска дисертација представља оригиналан допринос науци.

4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања
Недостаци докторске дисертације нису уочени.
X ПРЕДЛОГ:
На основу укупне оцене дисертације, комисија предлаже:
Комисија позитивно оцењује докторску дисертацију дипл. инж. Драгане Кукић, под насловом: „Биосорпција јона тешких метала из воде излуженим резанцима шећерне репе” и предлаже да се Извештај о оцени докторске дисертације прихвати, а кандидаткињи одобри јавна одбрана рада.

председник комисије

др Мирјана Антов, редовни професор,
Технолошки факултет Нови Сад

ментор, члан комисије

др Марина Шћибан, редовни професор,
Технолошки факултет Нови Сад

члан комисије

др Божо Далмација, редовни професор,
Природно-математички факултет у Новом Саду