

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Драгане Божић

Одлуком Наставно – научног већа Техничког факултета у Бору бр. VI/4-9-6.3. од 19.05.2016 године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Драгане Божић под насловом

"Адсорпција јона тешких метала из водених раствора коришћењем трине листопадних врста дрвета као адсорбенса"

После прегледа достављене Дисертације и других пратећих материјала и разговора са Кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

Кандидат Драгана Божић, дипл.инж.мет. уписала је докторске академске студије 2009/2010. године на Техничком факултету у Бору Универзитета у Београду на студијском програму: Металуршко инжењерство.

Хронологија одобравања и израде докторске дисертације је протекла следећом динамиком:

- 10.11.2015. Кандидат Драгана Божић, дипл.инж.мет. је Наставно-научном већу Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду поднела пријаву за израду докторске дисертације (број пријаве VI-1/10-237) уз захтев да се спроведе поступак за оцену подобности кандидата и предложене теме.
- 24.12.2015. Одлуком број VI/4-4-8.1. Наставно-научног већа Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду прихваћена је предложена тема докторске дисертације "Адсорпција јона тешких метала из водених раствора коришћењем трине листопадних врста дрвета као адсорбенса".
- 08.02.2016. Веће научних области техничких наука, Универзитета у Београду, је одлуком број 61206-92/2-16, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације.
- 19.05.2016. Одлуком Наставно-научног већа Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду, (одлука број VI/4-9-6.3.), именована је Комисија за оцену и

одбрану докторске дисертације у саставу: др Нада Штрбац, редовни професор, Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору, *ментор*; др Мирјана Рајчић - Вујасиновић, редовни професор, Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору, *члан*; др Милорад Цакић, редовни професор, Технолошки факултет у Лесковцу, *члан*; др Драгана Живковић, редовни професор, Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору, *члан*; др Жељко Камберовић, редовни професор, Технолошко металуршки факултет у Београду, *члан*.

1.2. Научна област дисертације

Предмет истраживања докторске дисертације припада научној области Металуршко инжењерство (за коју је Технички факултет у Бору акредитовао студијске програме за сва три нивоа студија), ужа научна област – Металуршко инжењерство.

За ментора је изабрана др Нада Штрбац, редовни професор Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду која је на основу досад објављених радова компетентна да руководи израдом ове докторске дисертације. Проф. др Нада Штрбац као аутор и коаутор публиковала је преко 50 радова у часописима са JCR-листе.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Драгана С. Божић рођена је 01.04.1980. године у Бору, где је завршила основну и средњу школу. Дипломирала је на Техничком факултету у Бору 2006. године, и тиме стекла звање дипломирани инжењер металургије. Докторске академске студије уписао је школске 2009/2010. године на Техничком факултету у Бору на студијском програму *Металуршко инжењерство* и положила све испите предвиђене студијским програмом. Од 1.1.2011. године ради у Институту за Рударство и Металургију као истраживач сарадник где је ангажована на пројектима које финансира Министарство просвете, науке и технолошког развоја: Развој технологија за рециклажу племенитих, ретких и пратећих метала из чврстог отпада Србије до висококвалитетних производа – евиденциони број пројекта ТР34024, Развој нових инкапсулационих и ензимских технологија за производњу биокатализатора и биолошки активних компонената хране у циљу повећања њене конкурентности, квалитета и безбедности – евиденциони број пројекта ИИИ46010. Такође је ангажована и на Пројекту између Републике Србије и Јапана под називом "Истраживање на увођењу интегралног система управљања рудничким отпадом" ("Research on the integration system of spatial environment analyses and advanced metal recovery to ensure sustainable resource development").

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата Драгане Божић, дипл. инж. металургије, написана је на 105 страна, у оквиру којих се налази 10 поглавља, са укупно 44 слике, 11 табела и 100 литературних навода.

Докторска дисертација се састоји из следећих поглавља и осталих пратећих садржаја:

1. Увод
2. Теоријски део
3. Преглед досадашњих истраживања
4. Циљеви истраживања
5. Експериментални део
6. Резултати и дискусија
7. Закључак
8. Литература
9. Биографија
10. Публиковани и саопштени радови из оквира дисертације

Прилог 1 – Изјава о ауторству

Прилог 2 – Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Прилог 3 – Изјава о коришћењу

На почетку дисертације су дати изводи на српском и енглеском језику, а на крају дисертације потписане изјаве о ауторству, истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и начину коришћења докторске дисертације. По својој форми, садржају и постигнутим резултатима, дисертација у потпуности задовољава критеријуме и стандарде Универзитета у Београду за докторску дисертацију.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У поглављу **Увод** дата је општа подела као и карактеристике отпадних вода. Описани су штетни утицаји испитиваних тешких метала присутних у отпадним водама. Такође су описане и конвенционалне технологије пречишћавања отпадних вода.

Поглавље **Теоријски део** се састоји из три потпоглавља. У првом потпоглављу акценат је дат на адсорпцији као једној од конвенционалних технологија за пречишћавање отпадних вода од јона тешких метала. У овом потпоглављу било је речи о степену адсорпције, капацитету адсорпције, адсорпционој изотерми и кинетици адсорпције. У другом потпоглављу Теоријског дела описана је јонска измена, са освртом на јонске измењиваче, капацитет јонских измењивача и кинетику јонске измене. У трећем поглављу дат је кратак опис биосорпције као алтернативне методе постојећим конвенционалним методама.

У поглављу **Преглед досадашњих истраживања** приказани су постојећи публиковани резултати примене природних адсорбенса за пречишћавање отпадних вода од различитих контаминаната. У табели која је у склопу овог поглавља, приказани су и литературни подаци коришћења трине за адсорпцију одређених јонских врста.

У поглављу **Циљеви истраживања** детаљно су изложени циљеви истраживања, и предложене хипотезе истраживања

Поглавље **Експериментални део** састоји се из неколико целина, и то:

- одређивање органских материја у води од прања адсорбенса; одређивање капацитета измене катјона; одређивање тачке нултог наелектрисања; одређивање специфичне површине трине.

- карактеризација трине; с тим у вези одређене су физичке, хемијске и физичко-хемијске особине трине;

- описан је поступак извођења експеримената адсорпције јона бакра, никла, цинка, кадмијума, мангана, гвожђа и олова на трини у реактору са мешањем и у адсорпционој колони. Дефинисан је степен адсорпције јона метала из раствора као и капацитет адсорпције.

- дате су мерне технике и методе анализе.

У поглављу **Резултати и дискусија** приказани су резултати добијени у овој дисертацији, као и дискусија добијених резултата. Ово поглавље састоји се из девет потпоглавља и то: испирање трине дестилисаном водом, промена почетне вредности рН током испирања трине дестилисаном водом, промена проводљивости раствора током испирања трине дестилисаном водом, анализе ФТИР спектра, адсорпција јона тешких метала у реактору са мешањем, адсорпција у колони, адсорпције у колони коришћењем реалних раствора, механизма адсорпције и технолошких поступак уклањања тешких метала из водених раствора поступком адсорпције на трини.

У поглављу **Закључак** кандидат даје резиме добијених резултата, из којих се може извести следеће:

Испирање трине дестилисаном водом доводи до различитог степена излужења јона алкалних и земноалкалних метала.

- Приликом испирања трине дестилисаном водом, знатно већа количина алкалних и земноалкалних метала се самоизлужује, него што се измени са јонима водоника.

- До пораста рН вредности раствора током испирања трине долази услед смањења концентрације H^+ јона у раствору, који су испирањем прешли у структуру трине, при чему се око 90 % јона водоника адсорбовало у односу на почетну концентрацију.

- Пораст проводљивости раствора, током испирања трине дестилисаном водом, последица је пораста концентрације Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} јона у раствору, који су се испирањем трине самоизлужили и прешли из структуре трине у водену фазу.

- На основу добијене вредности за КИК (Капацитет измене катјона), доминантан јон у изменљивом положају је Ca^{2+} јон.

- Одређена је тачка нултог наелектрисања (pH_{zpc}), при чему је добијена вредност 7,4 за концентрацију 0,1 М KNO_3 , односно 7,2 за концентрацију 0,01 М KNO_3 . То показује, да је при вредностима $pH < 7,2$ површина трине позитивно наелектрисана, односно при вредностима $pH > 7,2$ површина трине је негативно наелектрисана.

- Уочава се да током адсорпције јона Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} у колони долази до значајног повећања рН. Овакво понашање резултат је коадсорпције јона бакра, никла и цинка и водоника, када постоји конкуренција за „активно место“ на адсорбенсу.

- ФТИР анализа трине пре и након адсорпције Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} јона указује да су хидроксилне функционалне групе одговорне за адсорпцију Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} јона на трини.

- Кинетика адсорпције јона бакра, никла, цинка, мангана, кадмијума, гвожђа и олова је анализирана према три теоријска кинетичка модела: моделу псеудо-другог реда, моделу међучестичне дифузије и Elovicев-ом моделу. Утврђено је да се адсорпција у свим случајевима најбоље описује моделом псеудо-другог реда. Овакав резултат наводи на закључак да је хемисорпција могући начин везивања адсорбата на површини адсорбенса.

- Изотерме адсорпције јона бакра, никла, цинка, мангана, кадмијума и олова су анализиране према три теоријска модела изотерми: Langmuir-овом, Freundlich-овом и

Temkin-ovom. Langmuir-ov модел адсорпционе изотерме, показао је најбоље слагање са експерименталним подацима за адсорпцију испитиваних јона тешких метала на трини.

- Максимални капацитет адсорпције $9,6 \text{ mg g}^{-1}$ трине добијен је за адсорпцију Pb^{2+} јона на трини, док је капацитет адсорпције Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} јона на трини износио $4,5 \text{ mg g}^{-1}$, 4 mg g^{-1} и $2,45 \text{ mg g}^{-1}$, 2 mg g^{-1} , 1 mg g^{-1} и $0,35 \text{ mg g}^{-1}$ редом.

- Степен адсорпције се разликује у зависности од јона који се адсорбује. Највећа адсорпциона способност је за бакар и износи скоро 80 %, док адсорпција гвожђа не прелази 10%. Адсорпциона способност за остале разматране јоне је следећа: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} = \text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$.

- Механизам јонске измене дефинисан је као главни механизам адсорпције. Претпоставка је да су се земноалкални метали (пре свега калцијум) који су присутни у молекулској структури трине, механизмом јонске измене, изменили са испитиваним јонима тешких метала.

- Генерално, трина листопадног дрвећа би могла да послужи као ваљан природни адсорбент за адсорпцију јона тешких метала.

- Предложен је технолошки поступак за третман водених раствора комбиновањем поступака адсорпције, солвентне екстракције и електродобивања који се састоји из следећих фаза: Након завршетка процеса адсорпције у колони, уместо десорпције, трина засићена јонима метала би се након цеђења и сушења спалила, при чему би се у пепелу концентрисали јони метала. Тако добијени пепео би се потом лужио раствором сумпорне киселине, при чему би у раствор прешли јони метала. У циљу валоризације бакра, лужни раствор би затим био подвргнут солвентној екстракцији, при чему би се након реекстракције добио раствор обогаћен бакром. Бакар би се из таквог раствора, након солвентне екстракције и реекстракције, добијао електрохемијским поступком, при чему би се као финални производ добио катодни бакар, а осиромашени електролит на бакру би се вратио назад у процес реекстракције, док би се добијена топлота након сагоревања адсорбенса искористила за интерне потребе постојења.

- Међутим, с обзиром на то да још увек није у потпуности реализован, као и да у литератури нема довољно таквих података, предложени инжењерски приступ је тек пионирски покушај, који захтева додатна испитивања, чиме се отвара могућност за даљи истраживачки рад у овој области.

У поглављу **Литература** је представљена коришћена литература, која обухвата 100 релевантних референтних навода из области истраживања и покрива све делове дисертације.

Поглавље **Биографија** се односи на биографију кандидата.

У поглављу **Публиковани и саопштени радови из оквира дисертације** дат је списак публикованих и саопштених радова проистеклих као резултат рада на дисертацији.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Уклањање јона метала из различитих ефлуената је сталан предмет интересовања истраживача у свету. Рудничке воде које настају у активним, или затвореним, рудницима тешких обојених метала су један од таквих ефлуената са значајним садржајем одговарајућих јона тешких метала у себи, те представљају озбиљан и дуготрајан извор загађивања природних водотокова из свог окружења. Воде рудника бакра садрже највећим делом јоне бакра концентрације $<1 \text{ g dm}^{-3}$ и приближно исту или два пута већу концентрацију јона $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, као резултат бактеријске и хемијске деградације сулфидних минерала бакра и гвожђа, било рудних тела која се експлоатишу, или из рубних делова рудног тела која нису могла да буду откопана, или из ванбилансних руда са ниским садржајем метала складиштених на депонијама рудника. Садржај других јона тешких метала (Mn, Bi, Cd, Zn, Hg, Pb, Be, Ni) је такође присутан у рудничким водама али је њихова концентрација далеко мања од концентрације јона бакра и гвожђа и не прелази неколико десетина mg dm^{-3} или чак неколико mg dm^{-3} . Рудничке воде су, по правилу киселе, са вредностима рН између 3 и 4, због повишеног садржаја сумпорне киселине у њима настале као продукт хемијске/биохемијске оксидације сулфидног сумпора из пирита.

Јони тешких метала могу бити уклоњени из отпадних вода мање или више ефикасно постојећим конвенционалним технологијама као што су: хемијска преципитација и неутрализација, цементација и електролитичко издвајање метала. Физичко-хемијске методе које базирају на сепарацији и концентрацији јона метала из ефлуената, те даљем третирању тако концентрованих раствора, као што је солвентна екстракција, адсорпција, или јонска измена, такође су нашле индустријску примену за селективно или колективно уклањање јона метала из рудничких вода уз добијање неког комерцијалног производа-метала најчешће.

Адсорпција, као операција за прецишћавање отпадних вода, постаје све значајнија у хидрометалургији и третману индустријских отпадних вода за уклањање одређених катјона, или ањона из њих. Ова метода је посебно погодна за веома разблажене растворе, какве су углавном отпадне воде, које садрже често само неколико mg dm^{-3} неке јонске врсте. Активни угаљ је погодан за адсорпцију Cr^{6+} и племенитих метала, где је примењен на индустријском нивоу. Јонска измена се такође користи, применом различитих јоноизмењивачких смола за ефикасно уклањање јона тешких обојених и племенитих метала из раствора.

Велики интерес истраживача је, последњих двадесетак година, усмерен на адсорпцију јона тешких метала из отпадних вода, коришћењем различитих биоматеријала као адсорбенса. Адсорпција јона тешких метала на природним адсорбенсима је релативно нова метода. Главне предности ове методе су њена ефикасност у смањењу концентрације јона тешких метала и ниска цена, па су познати и под називом „low-cost“, адсорбенци. Опсежна истраживања показала су да многи пољопривредни нус-производи, као и отпадни материјали из прехранбене и дрвне индустрије, који имају ниску, или пак никакву, економску вредност, су способни да адсорбују јоне тешких обојених метала у мањој или већој мери. Јефтине природне материјали, који су испитивани у ову сврху су: тресет, лигнит, лигноцелулозни материјал, љуске од јаја, морске алге, љуске ораха, кикирикија, лук, љуске пиринча, лишће дрвећа, талог од кафе и чаја, папрат и читав низ других сличних биљних отпадних материјала.

Посебна пажња у овим истраживањима је усмерена на трину различитих врста дрвета које су нус-производи у дрвној индустрији и, као такви представљају проблем њиховог складиштења и даље употребе, па се као такви могу користити за адсорпцију разних, углавном јона тешких метала из отпадних вода. Трина, која има значајан потенцијал као

адсорбенс, посебно је привукла пажњу истраживача који се баве пречишћавањем отпадних вода.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Током израде дисертације кандидат је детаљно истражио постојећу релевантну литературу и коректно навео радове који су у вези са темом дисертације. Наведено је укупно 100 библиографских референци. Литература садржи најновије радове релевантне за проблематику истражену у дисертацији, као и радове чији је аутор или коаутор Драгана Божић.

У наставку овог извештаја су, у том смислу, наведени најзначајнији радови коришћени и цитирани у дисертацији:

1. Bailey S.E., Olin T.J., Adrian R.D., Bricka M, A review of potentially low-cost sorbent for heavy metals, *Water Res.*, 33 (11)(1999) 2469-2479.
2. Basso M.C., Cerrella E.G., Cukierman A.L, Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewaters, *Ind. Eng. Chem. Res.*41 (15)(2002) 3580-3585
3. Deng L, Che D. Chemical, Electrochemical and Spectral Characterization of Water Leachates from biomass. *IndEngChem Res* 2012; 51(48): 15710-15719.
4. Fiol N., Villaescusa I., Martinez M., Miralles N, Poch J., Serarols J., Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) from aqueous solution by olive stone waste, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 132-140
5. Febrianto J., Kosashih A. N., Sunarso , J. Ju Y., Indrasawati N., Ismadji S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *J. Hazard. Mater.*162 (2009) 616-645.
6. Ho Y., Chin W., Huang C., Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent, *Hydrometallurgy* 73 (2004) 55-61.
7. Iqbal M., Saeed A., Zafar S.I. (2009) FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd(2+) and Pb₂₊ removal by mango peel waste, *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 161-171.
8. Ishikawa S., Suyama K., Arihara K., Itoh M., Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane, *Bioresour. Technol.* 81 (2002) 201-206.
9. Jenkins B, Mannapperuma JD, Bakker RR. Biomass Leachate Treatment by Reverse Osmosis. *Fuel Proc Technol* 2003; 81: 223-246.
10. Larous S., Meniai A., Lehocine M. B. ; Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust, *Desalination* 185 (2005) 483-490.
11. Lee, L. Y., Lee, X. J., Chia, P. C., Tan, K. W., Gan, S. (2014). Utilisation of *Cymbopogon citratus* (lemon grass) as biosorbent for the sequestration of nickel ions from aqueous

- solution: Equilibrium, kinetic, thermodynamics and mechanism studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 1764-1772.
12. Mohan D., Pittman C.U. Jr., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-a critical review, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1-53.
 13. Ngah W.S.W., Hanafiah, M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3935-3948.
 14. Oyaro N., Juddy O., Murago E.N.M., Gitonga E., The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya, *Int.J. Food Agric. Environ.* 5 (2007) 119-121.
 15. Shukla A., Zhang Y. H., Dubey P., Margrave J.L, Shukla S. S.; The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *J.Hazard.Mater.*B95 (2002) 137–152.
 16. Šćiban, M., Klačnja, M., & Škrbić, B. (2006). Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 266–271.
 17. Unnitham, M. R., & Anirudham, T. S. (2001). The kinetics and thermodynamics of sorption of chromium(VI) onto the iron(III) complex of a car-boxylated polyacrilamide-grafted sawdust. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 2693-2701.
 18. Villaescusa, I., Fiol, N. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solution by grape stalks wastes. *Water Research*, 38, 992-1002.
 19. Wu F., Tseng R., Juang R., Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye–chitosan systems, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 366-373.
 20. Yuvarajaa, G., Krishnaiahb, N., Subbaiahc, M. V., Krishnaiah, A. (2014). Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114, 75-81.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

➤ *Припрема адсорбенса (млевање и просејавање)*

Као адсорбенс коришћена је трина. Трина је прво самлевена, затим просејана на сету лабораторијских сита и ситовна фракција (-1 + 0,4) mm коришћена је за експерименте адсорпције.

➤ *Експерименталне методе карактеризације адсорбенса обухватале су:*

- Физичку карактеризацију трине:

- Одређивање специфичне површине

Специфична површина трине одређена је адсорпционом методом коришћењем раствора метил плаво на UV – спектрофотометру ознаке PU 8620 UV/VIS/NIR.

- Одређивање садржаја влаге

Ради одређивања садржаја алкалних и земноалкалних метала, као и других неорганских компонента у трини одређена маса трине је најпре осушена у сушници ради одређивања садржаја влаге.

- Хемијску карактеризацију трине:

- Одређивање хемијског састава

Након одређивања садржаја влаге у трини, трина је спаљена, потом жарена у коморној пећи ради оксидације укупног угљеника до CO₂. Пепео је након тога охлађен у пећи, измерен, и израчунат проценат пепела у трини. Затим је извршена хемијска анализа пепела коришћењем атомског апсорпционог спектрометра ознаке Perkin – Elmer 403 AAS. Такође, исти уређај је коришћен и за одређивање концентрације јона тешких, алкалних и земноалкалних метала.

- Одређивање садржаја органских материја у води од прања адсорбенса (НРК)

Садржај органских материја у води од испирања трине дестилисаном водом одређиван је волуметријски, титрацијом воде од прања раствором 0,002 М КМnО₄. На основу потрошње КМnО₄, израчуната је хемијска потрошња кисеоника (НРК) за оксидацију органских материја у води од испирања трине.

- Одређивање капацитета измене катјона (КИК)

КИК између трине и воденог раствора одређен је волуметријски, стандардном методом јонске измене са амонијум – хлоридом.

- Физичко-хемијску карактеризацију трине:

- Одређивање тачке нултог наелектрисања (pH_{ZPC})

Тачка нултог наелектрисања између трине и водене фазе одређена је волуметријски, стандардном методом са две различите концентрације KNO₃.

- Фуријеова трансформациона инфрацрвена спектроскопија (FTIR спектроскопија)

Снимања FTIR спектра трине, урађена су на FTIR спектрофотометру ознаке BOMEM MB-100 (Hartman & Braun Michelson у спектралном опсегу 4000-400 cm⁻¹, са резолуцијом од 2 cm⁻¹. За потребе снимања, узорци трине су припремљени са калијум-бромидом у масеном односу 1:150,

при чему су добијене одговарајуће КВг-таблете. Добијене КВг таблете су потом снимане на датом FTIR спектрофотометру.

➤ *Експерименталне методе испитивања адсорпције јона метала у реактору са мешањем и у адсорпционој колони*

- Мерење рН вредности раствора

Промена рН вредности раствора током испирања трине дестилованом водом, као и током адсорпције јона метала, мерена је рН-метром WTW inoLab pH – 720.

- Мерење проводљивости раствора

Промена проводљивости раствора током испирања трине мерена је кондуктометром ознаке WTW inoLab cond – 720.

- Одређивање кинетике адсорпције

За описивање кинетике адсорпције датих јона на трини коришћени су кинетички модел псеудо-другог реда, кинетички модел међучестичне дифузије и Elovich-ев модел.

- Одређивање изотерми адсорпције

Експериментално добијени подаци промене капацитета адсорпције са временом фитовани су коришћењем Langmuir-овог и Freundlich-овог модела адсорпционе изотерме.

3.4. Применљивост остварених резултата

На основу прегледа до сада објављених експерименталних података и резултата приказаних у оквиру ове дисертације, остварен је значајан допринос у овој области. Резултати и закључци изнети у овој дисертацији потврда су могућности коришћења трине као адсорбенса за адсорпцију јона бакра, никла, цинка, мангана, кадмијума, гвожђа и олова из водених раствора.

Приказани технолошки поступак пречишћавања отпадних вода комбинацијом поступака адсорпције, солвентне екстракције и електроодобијања метала коришћењем трине као адсорбенса има за циљ да прикаже основне процесе и операције који би били коришћени у процесу, који би резултирао смањењем киселости рудничке воде, уклањањем јона бакра и других тешких метала и искоришћењем бакра као најзаступљенијег метала у рудничким водама.

Поменути инжењерски приступ је од значаја за решавање постојећих проблема у третману отпадних вода, како са становишта заштите животне средине, тако и са економског аспекта и аспекта одрживог развоја, и отвара могућност за даље иновативне активности у овој истраживачкој области.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

На основу изнете анализе докторске дисертације и верификације остварених резултата истраживања, Комисија сматра да је кандидат несумњиво показао способност за самостални научни рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

У оквиру ове дисертације остварен је значајан научни допринос у области примене трине за адсорпцију јона бакра, никла, цинка, мангана, кадмијума, гвожђа и олова из водених раствора. Научни и практични значај ове докторске дисертације се огледа у следећем:

- Карактеризацијом различитих врста трине, коришћењем одговарајућих метода карактеризације, одређене су њене физичке, хемијске и физичко-хемијске особине.
- На основу добијених резултата FTIR-а дефинисане су функционалне групе у адсорбенсу одговорне за измену јона.
- На основу добијених резултата за капацитет измене катјона одређен је доминантан јон у измењивом положају који се у процесу адсорпције механизмом јонске измене измењује са јонима метала.
- Дефинисан је механизам адсорпције и улога алкалних и земноалкалних метала присутних у молекулској структури адсорбенса на процес адсорпције.
- Одређен је капацитет адсорпције трине као и његова промена са временом за дате јоне тешких метала.
- Одређен је утицај појединих параметара процеса на процес адсорпције као што су: рН раствора, проводљивост, почетна концентрација јона тешких метала.
- На основу изабраног теоријског кинетичког модела, који је показао најбоље слагање са експерименталним подацима, одређене су константе брзине адсорпције датих јона метала на адсорбенсу, као и равнотежни адсорпциони капацитет.
- Дефинисани су услови равнотеже процеса адсорпције; одређене су константе равнотеже, коефицијенти хетерогености, као и теоријски капацитет адсорпције за сваки од испитиваних јона метала.
- Испитана је адсорпција у колони како са синтетичким тако и са реалним растворима; одређене су пробојне криве и пробојне тачке за сваки од јона метала.
- Дефинисан је механизам адсорпције и улога алкалних и земноалкалних метала присутних у структури адсорбенса на процес адсорпције.
- Предложен је технолошки поступак за третирање засићеног адсорбенса, који би се заснивао на његовом спаљивању и искоришћењу топлотне енергије за интерне потребе .

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Добијени резултати у експерименталном делу дисертације обезбеђују додатне корисне информације везане за проблематику третмана отпадних вода са ниским садржајем јона тешких метала у себи коришћењем трине као адсорбенса. Ови резултати повезују физичке, хемијске и физичко-хемијске карактеристике адсорбенса и параметре процеса (рН вредност, проводљивост раствора) са механизмом адсорпције испитиваних јона на трини.

У циљу објашњења кинетике процеса адсорпције јона тешких метала коришћењем трине као адсорбенса, одређени су кинетички параметри процеса на основу изабраног теоријског кинетичког модела који је показао најбоље слагање са експерименталним подацима о брзини процеса адсорпције сваког од испитиваних метала на трини. Постављени циљеви и задаци истраживања у дисертацији остварени су у потпуности.

Добијени резултати представљају значајан допринос актуелним испитивањима у области биосорпције, и показују да се трина различитих врста листопадног дрвета (топола, липа, буква), може успешно користити као јефтин, природни адсорбенс за адсорпцију јона бакра, никла, цинка, мангана, кадмијума, гвожђа и олова из водених раствора.

4.3. Верификација научних доприноса

Научни допринос ове докторске дисертације је верификован кроз публиковане научне радове проистекле као резултат истраживања у оквиру дисертације.

У даљем тексту је дат списак до сада објављених радова у научним часописима и радова саопштених на конференцијама, који су проистекли из ове докторске дисертације:

Категорија M21:

1. **D. Božić**, V. Stanković, M. Gorgievski, G. Bogdanović, R. Kovačević, Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees, *Journal of Hazardous Materials* 171(1-3) (2009) pp. 684-692. (ISSN 0304-3894) IF (2009) = 4.144 (Engineering, Environmental 4/42). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.055>.
2. M. Gorgievski, **D.Božić**, V.Stanković, G.Bogdanović, Copper electrowinning from acid mine drainage: A case study from the closed mine "Cerovo", *Journal of Hazardous Materials* 170(2-3) (2009) pp. 716-721. (ISSN 0304-3894) IF (2009) = 4.144 (Engineering, Environmental 4/42). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.135>.
3. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, N. Štrbac, S. Šerbula, N. Petrović, Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust- Kinetics, mechanism and equilibrium of the process, *Ecological Engineering* 58 (2013), pp. 203-206 (ISSN 0925-8574) IF (2012) = 2.958 (Engineering, Environmental 10/42). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.06.033>.
4. M. Gorgievski, **D. Božić**, V. Stanković, N. Štrbac, S. Šerbula, Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ ions biosorption using wheat straw, *Ecological Engineering* 58 (2013) pp. 113-122. (ISSN 0925-8574) IF (2012) = 2.958 (Engineering, Environmental 10/42). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.06.025>.
5. V. Stanković, M. Gorgievski, **D. Božić**, Cross-flow leaching of alkali and alkaline-earth metals from sawdust and wheat straw - Modelling of the process, *Biomass and bioenergy*, 88 (2016), pp. 17-23. (ISSN 0925-8574) IF (2014) = 4.273 (Biotechnology 29/163). <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.03.013>.

Категорија M23:

1. V. Stanković, **D. Božić**, M. Gorgievski, G. Bogdanović, Heavy metal ions adsorption from mine waters by sawdust, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 15(4) (2009) pp. 237–249. (YU ISSN 1451-9372). IF2 (2009) = 1,060 (Materijali i hemijske tehnologije, Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja RS). <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=1451-93720904237S#>.

Категорија M33:

1. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, G. Bogdanović, R. Kovačević, Removal of heavy metals from mine waters by adsorption on sawdust, *Proceedings, 40th International October Conference on Mining and Metallurgy, Sokobanja, Serbia, (2008) 277 - 284.*
2. M. Gorgievski, **D.Božić**, V.Stanković, G.Bogdanović, Copper electrowinning from seepages of closed mine "Cerovo", *Proceedings, 40th International October Conference on Mining and Metallurgy, Sokobanja, Serbia (2008) 386 - 392.*
3. V. Cvetanovski, **D. Božić**, M. Gorgievski, M. Šteharnek, V. Stanković, Electroplating plants rinse waters treatment by column adsorption onto wheat straw, *Proceedings, XVIII*

- International Scientific and Professional Meeting “Ecological Truth” ECO-IST’10, Spa Junaković, Apatin, Serbia, (2010) 366-371.
4. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, Column adsorption of copper, zinc and nickel ions onto beech sawdust and wheat straw, Proceedings, 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, (2010) 78-81.
 5. **D. Božić**, M. Gorgievski, Ljubiša Mišić, Vlastimir Trujić, Adsorption of zinc ions onto beech sawdust, 1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management, Zaječar, Serbia, (2011) 136-141.
 6. M. Gorgievski, **D. Božić** Ljubiša Mišić, Vlastimir Trujić, Adsorption of zinc ions onto wheat straw, 1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management, Zaječar, Serbia, (2011) 158-163.
 7. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, N.Štrbac, S. Dragulović, Z. Stanojević-Šimšić, Z. Ljubomirović, Adsorption of nickel ions onto beech sawdust, Proceedings, 43rd International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, (2011) 396-399.
 8. **ZD. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, N.Štrbac, S. Dragulović, Beech sawdust and wheat straw as natural adsorbents for the adsorption of zinc ions from synthetic solution, Proceedings, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, (2012) 603-606.
 9. M. Gorgievski, **D. Božić**, V. Stanković, N.Štrbac, S. Dragulović, Wheat straw as an adsorbent for nickel ions adsorption from synthetic solutions, Proceedings, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Kladovo, Serbia, (2012) 613-616.
 10. **D. Božić**, N. Štrbac, M. Gorgievski, V. Stanković, Column adsorption of zinc ions onto beech sawdust and wheat straw, 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Serbia, (2013), Proceedings, pp.668-671 (ISBN 978-86-6305-012-9).
 11. M. Gorgievski, N. Štrbac, **D. Božić**, V. Stanković, D. Živković, Removal of copper ions from aqueous solution by wheat straw and beech sawdust, XXII International Conference “Ecological Truth” ECO-IST’14, 10-13 June 2014, Hotel “Jezero”, Bor Lake, Bor, Serbia, Proceedings, pp. 271-276, (ISBN 978-86-6305-021-1).
 12. M. Gorgievski, N. Štrbac, **D. Božić**, V. Stanković, M. Cakić, Column adsorption of nickel ions from aqueous solution using wheat straw and beech sawdust, 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, 01-04 October 2014, Bor, Lake, Bor, Serbia, Proceedings, pp. 469-472, (ISBN 978-86-6305-026-6).
 13. **D. Božić**, N. Štrbac, M. Gorgievski, V. Stanković, Adsorption of copper and nickel ions onto beech sawdust as an adsorbent, 47th International October Conference on Mining and Metallurgy, 04-06 October 2015, Bor, Lake, Bor, Serbia, Proceedings, pp. 379-382, (ISBN 978-86-7827-047-5).
 14. M. Gorgievski, N. Štrbac, **D. Božić** and V. Stanković, The adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ ions from synthetic solutions using low cost biosorbent wheat straw, XXIII International Conference ‘Ecological truth ‘ Eco-Ist’15, 17-20 June 2015, Hotel ‘Putnik’, Kopaonik, Serbia, Proceedings, 343-348, (ISBN 978-86-6305-032-7).
 15. M. Gorgievski, N. Štrbac, **D. Božić** and V. Stanković, D. Živković, Utilisation of wheat straw as biosorbent for the removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions from synthetic solutions, X International Symposium on Recycling Technologies and Sustainable Development, 4-7 November 2015, Hotel ‘Albo’ Bor, Serbia, 74-79, (ISBN 978-86-6305-037-2).

Kategorija M34:

1. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, Sawdust as an adsorbent for the copper ions adsorption, Proceedings, 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Slovakia, (2010) 109.
2. M. Gorgievski, **D. Božić**, V. Stanković, Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption onto wheat straw, Proceedings, 37th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Slovakia, (2010) 110.
3. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, The adsorption of copper ions onto beech sawdust, Book of abstracts, 9th Symposium Novel Technologies and Economic Development, Leskovac, (2011) 149.
4. M. Gorgievski, **D. Božić**, V. Stanković, Biosorption of copper ions onto wheat straw, The adsorption of copper ions onto beech sawdust, Book of abstracts, 9th Symposium Novel Technologies and Economic Development, Leskovac, (2011) 148.
5. **D. Božić**, M. Gorgievski, Ljubiša Mišić, Vlastimir Trujić, Adsorption of zinc ions onto beech sawdust, 1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management, Zaječar, Serbia, (2011) 136-141
6. M. Gorgievski, **D. Božić**, Ljubiša Mišić, Vlastimir Trujić, Adsorption of zinc ions onto wheat straw, 1st International Symposium on Environmental and Material Flow Management, Zaječar, Serbia, (2011) 158-163.
7. M. Gorgievski, N. Štrbac, **D. Božić**, V. Stanković, D. Živković, Removal of nickel ions from synthetic solutions using wheat straw and beech sawdust, International Scientific Conference on Sustainable Economy and the Environment, Beograd, 23-25. april, 2014, Book of Abstracts, p.148 (ISBN 978-86-89061-05-5).

Kategorija M51:

1. M. Gorgievski, N. Štrbac, **D. Božić**, V. Stanković, D. Živković, Removal of nickel ions from synthetic solutions using wheat straw and beech sawdust, *Ecologica* 21 (74) (2014) str.267-271.

Kategorija M52:

1. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, V. Trujić, Adsorpcija jona bakra korišćenjem trine bukve, Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu 20, Leskovac, (2011) 27-34.
2. M. Gorgievski, **D. Božić**, V. Stanković, V. Trujić, Biosorpcija jona bakra korišćenjem pšenične slame kao adsorbensa, Zbornik radova Tehnološkog fakulteta u Leskovcu 20, Leskovac, (2011) 35-43.

Kategorija M63:

1. **D. Božić**, V. Stanković, M. Gorgievski, G. Bogdanović, Adsorpcija jona bakra u koloni sa trinom kao adsorbensom, Zbornik radova, Ekološka istina, Kladovo (2009) 133-136.
2. **D. Božić**, M. Gorgievski, V. Stanković, G. Bogdanović, Adsorpcija jona teških metala korišćenjem trine kao adsorbensa, Zbornik radova, Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Kladovo (2009) 352-355.
3. M. Gorgievski, **D. Božić**, V. Stanković, G. Bogdanović, Adsorpcija jona bakra sa pšeničnom slamom kao adsorbensom, Zbornik radova, Reciklažne tehnologije i održivi razvoj, Kladovo (2009) 356-359.
4. J. V. Kalinović, **D. Božić**, V. Stanković, M. Gorgievski, S. M. Šerbula, T. S. Klinović, A. A. Ilić, R. Stamenkovski, Adsorption of Pb²⁺ ions from synthetic solutions on the beech sawdust, III International Symposium "Mining 2012", Zlatibor, Serbia, (2012) 467-472.

5. T. S. Klinović, **D. Božić**, V. Stanković, M. Gorgievski, S. M. Šerbula, A. A. Ilić, J. V. Kalinović, V. Cvetanovski, Adsorption of Pb²⁺ ions from synthetic solutions on wheat straw, III International Symposium "Mining 2012", Zlatibor, Serbia, (2012) 480-484.

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Докторска дисертација Драгане Божић представља савремен, оригиналан и значајан научни допринос имајући у виду примењене научне методе, обим и квалитет истраживања, и добијене резултате.

Комисија закључује да је докторска дисертација кандидата Драгане Божић, дипл. инж. металургије, проистекла из оригиналног научно-истраживачког рада и да је заснована на савременим научним сазнањима са фундаменталним теоријским значајем у науци и широком применом у пракси.

Комисија такође закључује да је кандидат Драгана Божић, дипл. инж. металургије, показала способност за самосталан научно-истраживачки рад и да дисертација садржи све потребне елементе који задовољавају услове предвиђене Статутом Универзитета у Београду и Статутом Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду за стицање научног звања доктора наука у научној области Металуршко инжењерство.

На основу свега претходно исказаног Комисија има част и велико задовољство да Наставно-научном већу Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду предложи да се докторска дисертација под називом "**Адсорпција јона тешких метала из водених раствора коришћењем трине листопадних врста дрвета као адсорбенса**", кандидата Драгане Божић, дипл. инж. металургије, прихвати, изложи на увид јавности и упуту на усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

У Бору, 2016.године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

.....

Проф. др Нада Штрбац, редовни професор
Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору,

.....

Проф. др Мирјана Рајчић-Вујасиновић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору,

.....

Проф. др Милорад Цакић, редовни професор
Универзитет у Нишу, Технолошки факултет у Лесковцу,

.....

Проф. др Драгана Живковић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору,

.....

Проф. др Жељко Камберовић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет