

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

БРОЈ: 020-3/44

19. 11. 2007

НОВИ САД

Број досијеа:

944/2007

ОБРАЗАЦ 11.

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ
Мр Татјане Куљанин

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

1. Датум и орган који је именовео комисију
12. 11. 2007., 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:

1. Др Љубинко Левић, редовни професор, Хемијско инжењерство, 01. 12. 2006., Технолошки факултет, Нови Сад, ментор
2. Др Мирјана Ђурић, редовни професор, Хемијско инжењерство, 27. 02. 1990., Технолошки факултет, Нови Сад, председник
3. Др Елвира Карлович, редовни професор, Хемијска производња, 13. 03. 1998., Природно математички факултет, Нови Сад, члан

I ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

2. Име, име једног родитеља, презиме:
Татјана (Александар) Куљанин
3. Датум рођења, општина, република:
27. 10. 1955., Београд, Београд, Србија
3. Датум одбране, место и назив магистарске тезе:
09. 05. 1991., Технолошки факултет, Нови Сад,
"Размена масе и топлоте приликом продувавања зрнене масе складиштене у сило-хелијама"
4. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука:
Угљенохидратна храна

II НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Бистрење сока шећерне репе применом алтернативних коагуланата и флокуланата

IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Докторска дисертација је изложена на 148 страна и садржи 57 слика, 26 табела и 242 литературна навода. Она је организована у 6 поглавља, као што следи: увод, теоријски део, експериментални део са материјалом и методама, дискусија резултата, закључци и литература.

Уклањање непожељних макромолекуларних једињења, која чине око 60 % од укупно садржаних несахарозних материја у соку шећерне репе, заснива се на принципу њиховог таложења уз примену различитих коагуланата, најчешће једињења која садрже позитивне јоне калцијума. Међутим, афинитет везивања калцијума са непожељним макромолекулима из сока шећерне репе је мали, па су потребне велике количине коагуланата у свакодневној производњи шећера. Истраживања у оквиру ове докторске дисертације, била су усмерена ка примени алтернативних коагуланата који садрже дво- и тро-валентне катјоне; у питању су, пре свега, соли Al и Cu, које изазивају процес разелектрисања макромолекула сока шећерне репе. Утврђене су оптималне количине ових коагуланата, потребне за успешну коагулацију и таложење макромолекуларних једињења из сока шећерне репе електрофоретском методом (мерењем Зета потенцијала) и мерењем резидуалне мутноће раствора. Такође, испитиван је утицај других процесних величина на успешност сепарације, на основу чега су утврђени оптимални услови извођења ове операције као што су: рН, концентрација макромолекула, брзина мешања, време одлежавања као и параметри рада Зета-метра помоћу кога су извршена електрофоретска мерења.

Испитивана су два модел-раствора пектинског препарата у концентрацијама које одговарају концентрацијама у соку шећерне репе као и један модел-раствор протеинског препарата. Након третирања модел-раствора растворима CuSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, праћене су промене вредности Зета потенцијала модел-раствора. У случају свих испитиваних раствора, утврђено је да се снижење Зета потенцијала (на вредност $0 \pm 5 \text{ mV}$) постиже додатком мање количине соли која садржи Cu^{+2} јоне у поређењу са сољу која садржи Al^{+3} јоне. С друге стране, обе примењене соли показале су се ефикаснијим од традиционалног коагуланта- CaO. Имајући у виду могуће негативне ефекте Cu^{+2} јона у обради хране, предложена је примена $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ као добре замене за традиционални коагулант, како због мање потрошње, тако и са аспекта очувања животне средине. У покушају побољшања коагулационих карактеристика $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, формиране су смеше ове соли и одређених количина соли са Cu^{+2} јонима и, након тога, поновљена су испитивања. За разлику од меша, чисте соли су имале боља коагулациона својства.

Такође, обављена су истраживања са различитим типовима флокуланата, уз примену претходно наведених коагуланата. Праћењем промена вредности Зета потенцијала, утврђене су количине коагуланата и флокуланата потребне за таложење пектина и протеина. Највећа ефикасност таложења, у случају свих испитиваних препарата, постигнута је применом чистог коагуланта CuSO_4 уз додатак анјонског флокуланта концентрације 3 mg/dm^3 . Доказано је да овај тип флокуланата додатно смањује вредност Зета потенцијала присутних макромолекула, чиме се смањује и потребна количина испитиваних коагуланата CuSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Поред резултата практичног значаја, у оквиру дисертације предложено је и тумачење механизма разелектрисања макромолекуларних једињења, заснованог на моделу двојног електричног слоја формираног око сваке колоидне честице у соку шећерне репе.

Закључак је резимирао најважнија сазнања произашла из испитивања и тумачења добијених резултата, указујући на оригинални научни допринос рада.

Литература је пружила преглед публикованих резултата у овој области.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Увод садржи приказ проблема који се јављају у току пречишћавања сировог сока шећерне репе као и предности и недостатке примене до сада коришћене методе уклањања несахарозних материја. У том смислу, јасно је дефинисан циљ дисертације и постављена радна хипотеза.

Теоријски део износи досадашња сазнања из области дестабилизације колоида и механизма деловања коагуланата и флокуланата. Дат је посебан преглед могућности примене хидролизујућих соли као коагуланата, на бази детаљне анализе резултата публикованих у одговарајућој литератури. Изведен је закључак о актуелности проблема бистрења колоидних раствора и поред многобројних до сада публикованих истраживања. Нарочито је значајан преглед резултата истраживања редоследа афинитета двовалентних катјона у односу на комплексацију органских молекула. Дат је приказ модела двојног електричног слоја, формираног око колоидних честица, који је широко прихваћен од стране угледних научника. Изнета су и бројна сазнања о примени флокуланата везана за област пречишћавања отпадних вода. У теоријском делу, изложен је и савремени приступ проблему изоловања и карактеризације макромолекула сока шећерне репе. На овај начин, јасно су изнета постојећа сазнања у испитиваној области која су коришћена као основа за конципирање истраживања у оквиру дисертације.

Експериментални део даје детаљна објашњења свих примењених метода изоловања и карактеризације пектинских и протеинских препарата и поступак припреме ћелијског сока шећерне репе за мерење електрокинетичког потенцијала. Изнет је детаљан опис плана експеримената, тј. припреме модел-раствора препарата, припреме раствора коагуланата и флокуланата, извођења коагулације те мерења електро-кинетичког потенцијала електрофоретском методом. Детаљно су објашњени поступак и услови рада у току извођења експеримената.

Резултати и дискусија подељени су у више целина. Редослед приказаних резултата прати ток истраживања и прегледно и јасно тумачи добијене резултате:

- Најпре су приказани резултати мерења Зета потенцијала узорка разблаженог сока шећерне репе, чиме је дефинисан интервал количина коагуланата унутар кога се могла остварити успешна коагулација.
- У наставку, дати су резултати одређивања састава и физичко-хемијских особина пектинских и протеинских препарата, које могу имати утицај на коагулацију и ефекат пречишћавања сока шећерне репе. У питању су: средња молекулска маса, степен естерификације, степен полимеризације и одабране површинске карактеристике испитиваних препарата.
- У следећој фази истраживања, одабран је одговарајући модел двојног електричног слоја, ради проучавања утицаја Cu^{+2} и Al^{+3} јона на промену знака електрокинетичког потенцијала макромолекула у соку шећерне репе.
- Затим, приказан је утицај концентрације и времена одлежавања испитиваних препарата на промену Зета потенцијала, ради утврђивања најповољнијих услова за извођење експеримената.

- Резултати најзначајнијих истраживања, која се односе се на утицај Cu^{+2} и Al^{+3} јона на промену електрокинетичког потенцијала макромолекула и резидуалне мутноће у растворима препарата, приказани су табеларно и графички. Очитане су и упоређене вредности оптималних количина коагуланата потребне за постизање нултог Зета потенцијала и минималне мутноће раствора. Доказана је већа ефикасност Cu^{+2} јона у разелектрисавању макромолекула у односу на Al^{+3} јоне, што је објашњено редоследом селективности везивања двовалентних јона за молекуле пектина различитог порекла као и молекуле неких протеина. Испитивани су и механизми дестабилизације, са хемијског и електрокинетичког становишта, као и механизми инверзије наелектрисања на молекуларном нивоу. Понашање Cu^{+2} и Al^{+3} јона, упоређено је са активношћу Ca^{+2} јона, који се налазе у калцијум оксиду, коришћеном у класичном поступку пречишћавања сока шећерне репе. Установљено је да најмању ефикасност поседује Ca^{+2} јон, што је објашњено са хемијског и електрокинетичког становишта.
- У следећој фази, испитани су утицај концентрације макромолекула као и утицај концентрације SO_4^{-2} јона на преципитацију макромолекула из сока шећерне репе у присуству катјонских продуката хидролизе CuSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Утврђени су оптимални технолошко-технички услови за издвајање ових макромолекула.
- У наставку, испитан је утицај односа коагуланата CuSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, у смешама различитог састава, на побољшање њихових коагулационих својстава. Анализа резултата показује смањену јачину везивања катјона у случају већине примењених смеша. Тиме су доказане боље коагулационе карактеристике чистих соли алуминијума и бакра у поређењу са њиховим смешама.
- У последњој фази, а на бази претходно реализованих истраживања, одређене су оптималне количине коагуланата и флокуланата. Односно, електро-кинетичким мерењима утврђени су најповољнији тип и оптимална количина флокуланта. Она би, у пракси, и уз примену наведених коагуланата, омогућила технички и економски најповољнију операцију бистрења сока шећерне репе.

Закључак резимира најважнија сазнања, проистекла из истраживања у оквиру докторске дисертације, и потврђује полазну хипотезу.

Литература даје јасан и прецизан приказ коришћених литературних навода.

VI Списак научних и стручних радова који су објављени или прихваћени за објављивање на основу резултата истраживања у оквиру рада на докторској дисертацији

1. Lj. Lević, J. Gyura, M. Djurić, T. Kuljanin: Optimization of pH Value and Aluminium Sulphate Quantity in the Chemical Treatment of Molasses, *European Food Research and Technology*, **220** (2005) 70-73.

2. Lj. Lević, M. Tekić, M. Djurić, T. Kuljanin: CaCl_2 , CuSO_4 and AlCl_3 & NaHCO_3 as Possible Pectin Precipitants in Sugar Juice Clarification, *International Journal of Food Science and Technology*, **42** (2007) 609-614.

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

Резултати добијени у током рада на дисертацији могу се резимирати у оквиру

следећих закључака:

- Употреба примењених коагуланата је оправдана будући да:
 - омогућава стварање катјонских продуката хидролизе, који имају изражени афинитет комплексације са макромолекулима сока шећерне репе;
 - обезбеђује присуство сулфатних анјона, који показују повољан утицај на коагулацију испитиваних колоидних система;
 - гарантује економски повољну операцију бистрења сока шећерне репе, што је од посебног значаја за евентуалну индустријску примену.
- Оба испитивана коагуланта, CuSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ефикаснија су у издвајању непожељних макромолекула од уобичајено коришћеног CaO . И други фактори, као што су хидродинамички пречник јона, услови мешања, температура, рН и присуство других јона, утичу на коагулациона својства испитиваних коагуланата.
- Промена знака Зета потенцијала макромолекула дешава се при мањим количинама коагуланта CuSO_4 , у односу на коагулант $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. У случају пектинског препарата (P_2), Зета потенцијал је достигао нулу при најмањој количини CuSO_4 (82 mg/dm^3).
- Иако коагулант CuSO_4 показује повољније особине, због могућих непожељних ефеката CuSO_4 у обради хране, препоручује се употреба $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ као добра замена за традиционални коагулант CaO . Алуминијумове соли су повољније не само из економских разлога него и због очувања животне средине.
- Оптималне количине појединачних коагуланата, износе као што следи: 0.24 мас. % CuSO_4 и 0.45 мас. % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (са Na_2CO_3), рачунато на шећерну репу. Оне су знатно мање од количине CaO (1 - 3 мас. %, рачунатог на шећерну репу).
- Потврђен је механизам неутрализације наелектрисања уз специфичну адсорпцију продуката хидролизе као и PCN модел преципитације. Електрокинетичким мерењима, потврђен је *Gouy-Chapman-Stern-Graham*-ов модел двојног електричног слоја у случају макромолекула шећерне репе.
- Преципитацијом помоћу предложених коагуланата у знатној мери се уклањају протеини, за разлику од класичне операције којом се уклањају претежно макромолекули угљено-хидратне природе.
- Чисти коагуланти су ефикаснији од њихових смеша. Хипотеза да ће присуство Cu^{+2} јона побољшати коагулациона својства Al^{+3} јона није се потврдила. Закључује се да постоји међусобно такмичење Cu^{+2} и Al^{+3} јона за адсорпционо место (COO^- групе). Најнеповољније су биле смеше са једнаким уделом катјона (појава антагонизма јона) док су се коагулациона својства смеше са највећим уделом Cu^{+2} јона (80 % CuSO_4 и 20 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) мало разликовала од чистог коагуланта CuSO_4 .
- У присуству флокуланата, трошене су мање количине коагуланата. Најефикаснији су били анјонски флокуланти полиакриламидног састава концентрације 3 mg/dm^3 . У случају пектина, потребна количина CuSO_4 смањена је за 20 - 25 mg/dm^3 а у случају протеина за око 40 mg/dm^3 . Присуство флокуланата сажима двојни електрични слој. Од посебног значаја је прецизно одређивање оптималних количина коагуланата, будући да би количина већа од оптималне поред већих трошкова смањила ефикасност флокуланата, због појаве електростатичких привлачења у раствору.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Резултати добијени истраживањима приказани су јасно и прегледно. Они су анализирани са научног и технолошког аспекта. Такође, упоређени су са резултатима других аутора, објављеним у водећим међународним часописима, са намером да се утврди оригинални научни допринос истраживања о којима се овде подноси извештај.

IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Докторска дисертација је написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме и садржи све елементе који су значајни за овакав рад.

Ова докторска дисертација представља оригинални допринос науци у области хемијски изазване коагулације несахарозних материја присутних у соку шећерне репе.

Оригинални допринос састоји се у:

- Утврђивању могућности примене нетипичних коагуланата као добре замене за традиционални коагулант,
- Преношењу позитивних искустава и знања из области пречишћавања отпадних вода у област бистрења сока шећерне репе,
- Испитивању могућности комбиновања соли-коагуланата, ради евентуалног побољшавања њихових карактеристика,
- Истраживању истовремене примене коагуланата и флокуланата као и
- Објашњењу феномена и механизма који се дешавају у сложенем колоидном систему у коме се изводи хемијски индукована преципитација непожељних једињења.

Недостаци дисертације нису уочени.

X ПРЕДЛОГ:

Полазећи од позитивне оцене докторске дисертације мр Татјане Куљанин, Комисија, са задовољством, предлаже Наставно-научном већу Технолошког факултета и Сенату Универзитета у Новом Саду да одобри њену одбрану.