

## ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

## ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Датум и орган који је именовео комисију Наставно-научно веће Природно-математичког факултета у Новом Саду на 9. седници одржаној 18.04.2019. године именовало је Комисију за оцену докторске дисертације под насловом „<b>Примена модификованог бентонита као катализатора у Фентон и фото-Фентон процесу уклањања текстилне реактивне боје</b>“ кандидата Мсц <b>Гордана Пуцар Милидраг</b>.</li> <li>2. Састав комисије са знаком 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: <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <b>др Божо Далмација</b>, редовни професор, Хемија (Хемијска технологија и Заштита околине), 18.03.1996., ПМФ у Новом Саду - председник</li> <li>2. <b>др Милена Бечелић-Томин</b>, редовни професор, Заштита животне средине, 01.11.2018., ПМФ у Новом Саду - ментор</li> <li>3. <b>др Снежана Малетић</b>, ванредни професор, Заштита животне средине, 01.03.2016., ПМФ у Новом Саду - члан</li> <li>4. <b>др Ђурђа Керкез</b>, доцент, 15.04.2015., Заштита животне средине, ПМФ у Новом Саду - члан</li> <li>5. <b>др Миљана Прица</b>, ванредни професор, Графичко инжењерство и дизајн, 01.12.2014., ФТН у Новом Саду – члан</li> </ol> </li> </ol>
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Име, име једног родитеља, презиме: <b>Гордана, Васо, Пуцар Милидраг</b></li> <li>2. Датум рођења, општина, држава: <b>14.03.1986., Нови Сад, Република Србија</b></li> <li>3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив <b>Природно-математички факултет, Мастер академске студије хемије-контрола квалитета и заштита животне средине, Мастер хемичар-контроле квалитета и заштите животне средине.</b></li> <li>4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија <b>2012., Докторске академске студије заштите животне средине</b></li> <li>5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: /</li> <li>6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: /</li> </ol>
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:
<p>„Примена модификованог бентонита као катализатора у Фентон и фото-Фентон процесу уклањања текстилне реактивне боје“.</p>

#### IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Дисертација је написана на српском језику (латиница), а извод је дат на српском и енглеском језику. Обим докторске дисертације је 121 стране куцаног текста и садржи 6 поглавља, 23 табеле, 60 слика, и 268 библиографске јединице. Чине је следећих шест поглавља: 1. Увод; 2. Општи део; 3. Експериментални део; 4. Резултати и дискусија; 5. Закључак, 6. Литература. На почетку дисертације налази се Захвалница и Садржај а на крају је дата кратка Биографија и Кључна документацијска информација на српском и енглеском језику.

Предмети истраживања ове докторске дисертације су:

- Испитивање могућности примене модификованог бентонита као катализатора у Фентон и фото-Фентон процесу уклањања реактивне боје Reactive Red 120.
- Одређивање ефикасности обезбојавања и степена минерализације након примењених процеса. Испитивање утицаја различитог интензитета сунчевог зрачења током пролећног и летњег периода године на процес обезбојавања Reactive Red 120.
- Одређивање утицаја процеса фотолизе водоник-пероксида током реакције деградације индустријске текстилне боје Reactive Red 120.
- Испитивање ефикасности фото-Фентон процеса у обезбојавању реалног ефлуента насталог у индустријском производном постројењу.

#### V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

**Наслов.** Наслов докторске дисертације је јасно и прецизно формулисан и у складу је са тематиком и садржајем истраживања.

**Увод.** У овом поглављу је у основним цртама дат приказ проблематике отпадних вода текстилне индустрије са аспекта заштите животне средине. Указано је на могућност примене унапређених оксидационих процеса који се заснивају на генерисању високо реактивних хидроксилних радикала, као и на могуће искоришћење потенцијала сунчеве енергије у третману отпадних вода текстилне индустрије. Такође, дат је преглед фаза истраживања и дефинисан је циљ истраживања.

**Општи део.** Сви теоријски оквири релевантни за проблем истраживања су приказани у овом делу. Наиме, описани су основни процеси у текстилној индустрији као и преглед отпадних токова. Такође, дат је преглед поделе индустријских боја и њихов утицај на животну средину. Описани су унапређени оксидациони процеси са освртом на фото-Фентон процес и искористивост сунчевог зрачења на територији Србије. Такође, приказане су и карактеристике и структура глине и примена модификованих глине као катализатора у третману отпадних вода. Литературни преглед је актуелан, опсежан, али у исто време и у потпуности усмерен на проблем истраживања.

**Експериментални део.** У овом поглављу је дат детаљан опис експерименталних процедура и примењених аналитичких метода које су коришћене за реализацију циљева рада. Дат је опис припреме катализатора, и конструкције реактора у којем су примењивани процеси обезбојавања. Описан је примењени математички модел који се користио у циљу предвиђања оптималних услова реакције и поређења са добијеним оптималним условима током експеримента. Експериментални поступци су приказани јасно и са довољно детаља.

**Резултати и дискусија.** У делу Резултати и дискусија детаљно су приказани и дискутовани резултати истраживања. Резултати обухватају испитивање активности и стабилности катализатора у зависности од услова припреме у циљу добијања што ефикаснијег катализатора, као и карактеризацију добијених материјала. Такође, приказују одређивање утицаја различитих параметара на обезбојавање синтетичког раствора боје Reactive Red 120 (pH, концентрација водоник-пероксида, доза катализатора и концентрација боје) и утврђивање стабилности катализатора. У овом делу приказан је и утицај процеса фотолизе водоник-пероксида на ефикасност обезбојавања, кинетика примењених процеса и капацитет генерисања хидроксилних радикала. Обухваћено је и испитивање оптимизације процеса применом Design Expert software. У оквиру резултата приказано је одређивање постигнутог степена минерализације и идентификација деградационих продуката синтетичког раствора боје Reactive Red 120, као и резултати примене фото-Фентон процеса на реалном ефлуенту. Редослед потпоглавља, структура изложеног материјала и начин приказа постигнутих научних резултата су сагласни са очекиваним резултатима датим у извештају о оцени подобности теме за израду докторске дисертације, а сам обим резултата

превазилази очекиване, према датом извештају.

**Закључак.** У оквиру овог поглавља јасно и сумарно су приказани добијени резултати и закључци који се односе на рад у целини и који су у складу са постављеним циљевима дисертације.

**Литература.** У овом поглављу наведена је коришћена литература која је актуелна и свеобухватна. Сви литературни наводи су уско повезани са истраживањем

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

1. **Gordana Pucar Milidrag**, Miljana Prica, Đurđa Kerkez, Božo Dalmacija, Aleksandra Kulić, Dragana Tomašević Pilipović, Milena Bečelić-Tomin (2018) A comparative study of the decolorization capacity of the solar-assisted Fenton process using ferrioxalate and Al, Fe-bentonite catalysts in a parabolic trough reactor. Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers, 436-449. (M21)
2. **Gordana Pucar Milidrag**, Milena Bečelić-Tomin, Sanja Rapajić, Miljana Prica, Đurđa Kerkez, Božo Dalmacija, Aleksandra Kulić (2018) Experimental design of photo-Fenton process decolorization of Reactive Red 120 by using mathematical statistics models. Journal of Graphic Engineering and Design 33-40. (M52)
3. **Gordana Pucar**, Milena Bečelić-Tomin, Đurđa Kerkez, Aleksandra Kulić (2015) Ispitivanje uticaja solarnog zračenja na Fenton proces. Međunarodna studentska konferencija znanosti o okolišu, ISCES International student conference on environmental sciences, ISCES, Zagreb, 13-15. (M63)
4. **Gordana Pucar**, Milena Bečelić-Tomin, Đurđa Kerkez, Aleksandra Kulić (2015) Primena modifikovane gline kao katalizatora u foto-Fenton procesu. Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“, Novi Sad. (M64)
5. **Gordana Pucar**, Milena Bečelić-Tomin, Đurđa Kerkez, Aleksandra Kulić (2018) Procena iskoristivosti sunčevog zračenja u tretmanu otpadnih voda u Srbiji na osnovu rezultata laboratorijskog pilot istraživanja. Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“, Novi Sad. (M64)

## VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

Као главни резултати ове докторске дисертације могу се навести следећи закључци:

Резултати испитивања утицаја различитих метода и услова припреме катализатора (импрегнација и пиларење Na-бентонита) указали су на бољи učinak катализатора припремљеног процесом пиларења (AlFeB) у смислу постигнуте ефикасности обезбојавања ( $\approx 90\%$ ) и његову већу стабилност у примењеном Фентон процесу. Услови припреме су били: однос Fe/глина 1,25 mmolFe/g, температура калцинације 350°C. Пиларењем Na-бентонита бакром и инкорпорирање прекурсора катализатора, Fe/оксалата (CuOFeB) и његовом применом у фото-Фентон процесу, уочено је да се при најмањој концентрацији бакра од 0,03 mol/dm<sup>3</sup> и односу Fe/оксалат = 1:0,83 јавља најмање излуживање метала бакра и гвожђа и постижу високе ефикасности обезбојавања при неутралној рН вредности.

Карактеризација новосинтетисаних материјала указала је на њихове структурне и морфолошке карактеристике. На основу ВЕТ анализе може се закључити да је извршена успешна интеркалација Cu и Al као пилара која омогућава повећање интерламинарног простора између слојева, што је довело до повећања површине CuOFeB и AlFeB и порозности у слојевима глине. Специфична површина AlFeB износила је 155,83 m<sup>2</sup>/g, док је површина CuOFeB била мања и износила је 107,89 m<sup>2</sup>/g, што указује на то да увођење алуминијума има већи потенцијал да повећава порозност и површину материјала у односу на Cu. Такође, AlFeB има више микропора у односу на CuOFeB. SEM анализа показује да је катализатор AlFeB порознији у односу на CuOFeB. Повећање димензија честица је јасно видљиво услед његове тенденције да граде крупније агрегате. Висок садржај Al, Fe и Cu у AlFeB и CuOFeB катализаторима указује на добру инкорпорацију металних честица у структуру пиларене глине.

Након извршене оптимизације Фентон процеса коришћењем оба типа катализатора у периодима ниског и високог интензитета зрачења, може се закључити да је Фентон процес најефикаснији на рН вредности 3 приликом употребе оба катализатора. AlFeB је показао већу реактивност чак и при нижим употребљеним дозама од 0,05 g у односу на CuOFeB (0,2 g), као и могућност употребе ниже

концентрације водоник-пероксида од 2,5 mM, за постизање високе ефикасности обезбојавања. Виши интензитет сунчевог зрачења омогућава одвијање реакције обезбојавања при вишим pH вредностима применом оба катализатора током фото-Фентон процеса. Ово је посебно изражено код CuOFeV током летњег периода (pH 7), чак и при нижим дозама катализатора. Супротно овим резултатима, при истим реакционим условима, потребна је већа количина AlFeV катализатора (0,1 g) и нижа pH вредност реакције, а ефикасност процеса значајно зависи од почетне концентрације H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Део резултата ове тезе обухвата утицај фотолизе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на ефикасност и кинетику реакције обезбојавања у реакционим условима са соларним зрачењем током пролећног и летњег периода године. Повећање pH вредности у оба периода довело је до веће ефикасности примењених процеса за 10%, али је утицај зрачења на фотолизу H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а самим тим и на процес обезбојавања у летњем периоду, значајнији. Процент уклоњене боје (летњи период) после 390 минута реакције био је 69,8 и 80,8% (pH 4 и 7). Током пролећног периода, максимална ефикасност износила је само 11 и 21,8% при истим pH вредностима, што се сматра резултатом недовољне декомпозиције H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и смањеног генерисања реактивних •ОН радикала. Такође, повећање pH вредности узрокује значајно повећање брзине фотолизе водоник-пероксида, што додатно објашњава појаву високе ефикасности обезбојавања применом само водоник-пероксида као оксиданта на вишим pH вредностима.

Резултати добијени применом фото-Фентон процеса су показали да примењени катализатори нису имали утицаја на почетну брзину реакције. Даље, током реакције, примењено је значајно повећање брзине реакције са AlFeV катализатором. На 120 min, током оба периода године, постигнута ефикасност обезбојавања била је преко 90%, што је значајно већа брзина реакције у односу на процес у којем је примењен CuOFeV. Највећи удео у процесу обезбојавања при употреби CuOFeV катализатора има фотолиза водоник-пероксида (80%). Са друге стране примена CuOFeV обезбеђује неопходних 20% потребних за потпуно уклањање боје уз минималне количине употребљеног катализатора као и ниске концентрације оксалата и бакра, што је значајно са аспекта излуживања метала.

Када се посматра Фентон процес, са временом реакције долази до повећања ефикасности обезбојавања применом оба катализатора, што је посебно изражено при примени AlFeV (у првих 30 минута од почетка реакције, постиже се 70% обезбојавања, а на 120 минути израчуната ефикасност обезбојавања при примени овог катализатора износи преко 95%). У реакцији у којој је примењен CuOFeV као катализатор, максимална постигнута ефикасност износила је 17,52%, на крају реакционог времена.

Евидентно је да је Фентон процес (са AlFeV) показао добре перформансе захваљујући ниској pH вредности синтетичког воденог раствора као и динамичким условима у којима је спроведена реакција.

Тестови излуживања гвожђа из CuOFeV и AlFeV катализатора током реакције обезбојавања указали су на висок степен излуживања гвожђа при иницијалној брзини реакције употребом фотоактивног CuOFeV катализатора током пролећног периода. Индикативно је, са друге стране, да током времена одвијања осталих процеса, услед повећане реактивности, долази до већег излуживања гвожђа. Међутим, све вредности излуженог гвожђа током фото-Фентон процеса су износиле мање од 0,25 mg/l, стога су оба катализатора показала добру стабилност. Концентрације излуженог гвожђа применом оба катализатора током Фентон процеса знатно су веће у односу на фото-Фентон процес, што је посебно изражено применом AlFeV катализатора где је детектована концентрација износила 1,85 mg/l у реакционом раствору на крају примењеног процеса.

Резултати процеса минерализације показали су да се током летњег периода извођења фото-Фентон процеса, применом оба катализатора, постиже већи степен минерализације (изражен преко садржаја укупног органског угљеника) у односу на остале процесе. Процент минерализације при вишем интензитету зрачења износи приближно 50%, док се при нижем интензитету зрачења постиже максималних 30% деградације боје. Применом Фентон процеса забележен је нижи проценат минерализације (применом CuOFeV свега 15% и 42% применом AlFeV).

Методом гасне хроматографије са масеном спектрометријом и квалитативном анализом узорака након 390 минута од почетка реакције, идентификовани су производи оксидације молекула Reactive Red 120 (дуги ланци угљоводоника, алкохоли, карбоксилне киселине, итд.). Резултати потврђују да је деградација молекула боје ишла у правцу формирања ароматичних и алифатичних интермедијера, као и продуката насталих отварањем ароматичних прстенова водећи ка минерализацији и формирању финалних продуката угљен-диоксида, воде и неорганских соли.

Применом датих процеса у минерализацији и обезбојавању реалног ефлуента (RE), при оптималним условима реакције дефинисаним за синтетички водени раствор боје, закључено је да се применом AlFeV катализатора постиже већи степен уклањања боје као и већи степен минерализације (91,89% и 43%) у односу на CuOFeV катализатор (30,1% и 15%). Вредности излуженог гвожђа су износиле мање од 0,25 mg/l. Такође, анализом деградационих продуката RE након фото-Фентон процеса, поредећи оба катализатора, може се закључити да током процеса обезбојавања применом AlFeV катализатора долази до продуковања деградационих једињења,

углавном алифатичних киселина и алкохола, што говори у прилог боље каталитичке активности овог катализатора као и постигнутог већег степена минерализације. Са друге стране, током примене  $\text{CuOFeV}$  катализатора настаје већи број сложенијих деградационих продуката након завршене реакције обезбојавања.

Чињеница да се у припреми катализатора користио бентонит као природан, широко распрострањен и јефтин материјал и соларно зрачење као обновљив и алтернативни извор фотона, сматра се значајним у смислу трошкова ефикасности примењеног процеса.

### VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Кандидат је веома студиозно приступио обради и анализи прикупљених података, које је успешно систематизовао у логичке целине. Резултати истраживања су детаљно дискутовани и поређени са резултатима релевантне научне литературе. Приказани су јасно, добро илустровани помоћу табела и слика, што свакако доприноси лакшем и потпунијем праћењу објашњења и тумачења. На основу резултата и дискусије изведени су јасни и прецизни закључци, који дају одговоре на постављене задатке у овој докторској дисертацији. Стога, **комисија позитивно оцењује начин приказа и тумачења резултата истраживања.**

**Напомена:** Докторска дисертација је у библиотеци Природно-математичког факултета прошла проверу плагијаторства применом софтвера iThenticate и утврђен је индекс сличности ("Similarity Index") од 4% (према упутству произвођача све вредности испод 15% представљају оригиналан научни рад), што потврђује оригиналност докторске дисертације.

### IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

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

2. Да ли дисертација садржи све битне елементе  
Докторска дисертација садржи све битне елементе научно-истраживачког рада.

3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци  
Данас у соларном фото-Фентон процесу као извор гвожђа све већу примену налазе и фотосензитивни (фериоксалатни) комплекси, који имају способности да прошире употребу соларног спектра до 450 nm, омогућавајући додатни бенефит сунчевог зрачења. Такође, изучавање катализатора, који би омогућио високу активност према оксидацији токсичних органских загађујућих материја, као што су боје, при близу неутралним рН вредностима и кориштењем соларног зрачења као обновљивог извора енергије, постао је главни циљ многих научних истраживања која се фокусирају на област пречишћавања отпадних вода.

До сада су објављене студије примене хетерогеног Фентон и фото-Фентон процеса са различитим концентрацијама гвожђа у катализаторима и са комплексом фериоксалата, међутим, поређење фотокатализатора и катализатора који према начину припреме нема карактеристике одговарајуће за успешан фото-Фентон процес, као и ефикасности обезбојавања које би се њиховом применом постигле није истражено, што је био један од фокуса истраживања у овом раду.

Осим тога, потенцијал сунчеве енергије представља 16,7% од укупно искористивог потенцијала обновљивих извора енергије у Србији, док је просечно сунчево зрачење у Србији око 40% више од европског просека, чинећи га врло занимљивим за примену у овом типу третмана. У циљу што бољег искоришћења сунчевог зрачења и унапређења фотокаталитичких перформанси процеса примењен је параболични концентришући реактор, који је за ову врсту процеса први пут употребљаван. Проучавано је у којој мери је соларна фотокатализа значајан сегмент технике за третман отпадних вода током деградације перзистентних једињења, као што је органска азо боја. Такође, утврђен је и потенцијал фотолизе водоник-пероксида за обезбојавањем синтетичког раствора дате боје.

4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања  
Комисија није уочила недостатке дисертације који би утицали на резултате истраживања и мишљења је да су постављени циљеви у потпуности испуњени.

### X ПРЕДЛОГ:

На основу укупне оцене дисертације, комисија предлаже:

На основу укупне оцене дисертације, комисија предлаже да се прихвати позитивна оцена докторске дисертације под насловом „Примена модификованог бентонита као катализатора у Фентон и фото-

Фентон процесу уклањања текстилне реактивне боје“ Гордане Пуцар Милидраг и да се кандидату Гордани Пуцар Милидраг одобри одбрана.

Нови Сад, 08.05.2019.

НАВЕСТИ ИМЕ И ЗВАЊЕ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ  
ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

---

др Божо Далмација, редовни професор  
Природно-математичког факултета у Новом  
Саду, председник

---

др Милена Бечелић-Томин,  
редовни професор Природно-  
математичког факултета у  
Новом Саду, ментор

---

др Снежана Малетић, ванредни професор  
Природно-математичког факултета у Новом  
Саду, члан

---

др Ђурђа Керкез, доцент Природно-  
математичког факултета у Новом  
саду, члан

---

др Миљана Прица, ванредни  
професор Факултета техничких  
наука у Новом Саду, члан

НАПОМЕНА: Члан комисије који не жели да потпише извештај јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извештај образложење односно разлоге због којих не жели да потпише извештај.