





UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET NOVI SAD

Studijski program  Prehrambeno inženjerstvo
Naučna oblast  Tehnološko inženjerstvo

REDUKOVANJE SADRŽAJA NESAHAROZNIH
JEDINJENJA U MELASI ŠEĆERNE REPE PRIMENOM
MODIFIKOVANIH MINERALNIH I CELULOZNIH
ADSORBENATA

Doktorska disertacija

Kandidat  Miljana Đorđević, mast. inž. tehnol.
Mentor  Prof. dr Zita Šereš

Novi Sad, 2020.

Đorđević, M. (2020). Redukovanje sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi šećerne repe primenom modifikovanih mineralnih i celuloznih adsorbenata, Doktorska disertacija. Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu.

Djordjević, M. (2020). Reduction of non-sugar compounds content in sugar beet molasses by applying modified mineral and cellulosic adsorbents, PhD thesis. Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad, Serbia.

Ovaj rad licenciran je međunarodnom licencom Kreativne zajednice Autorstvo-nekomercijalno-bez prerade.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial-NoDerivatives International License.

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA



Univerzitet u Novom Sadu
Tehnološki fakultet Novi Sad



Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska publikacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Autor: AU	Miljana Đorđević, mast. inž. tehnol.
Mentor: MN	dr Zita Šereš, redovni profesor
Naslov rada: NR	Redukovanje sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi šećerne repe primenom modifikovanih mineralnih i celuloznih adsorbenata
Jezik publikacije: JP	Srpski
Jezik izvoda: JI	Srpski/Engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2020
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	21000 Novi Sad, Srbija, Bul. cara Lazara 1
Fizički opis:	broj poglavlja: 7

FO	strana: 169 tabela: 33 slika: 28
Naučna oblast: NO	Tehnološko inženjerstvo
Naučna disciplina: ND	Tehnologija šećera
Predmetna odrednica/ključne reči: PO	melasa šećerne repe, bojene materije, adsorbent, bentonit, ekstrahovani rezanci šećerne repe, boja, mutnoća
UDK	661.1+664.151.2]:667.272.276 (043.3)
Čuva se: ČU	u biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Srbija, Bulevar cara Lazara 1
Važna napomena: VN	nema
Izvod IZ	Primena različitih tretmana sa ciljem redukcije sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi šećerne repe potencijalan je metod za poboljšanje parametara kvaliteta melase, lakše sprovođenje procesa desaharifikacije melase i sprečavanje eventualnih nepoželjnih promena pri skladištenju melase. Stoga je predmet istraživanja ove disertacije redukovanje sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi šećerne repe upotrebom prirodnih adsorbenata mineralnog (različiti tipovi bentonita) i celuloznog (celuloza različitog stepena čistoće i modifikovani ekstrahovani rezanci šećerne repe) porekla. Variranjem pH vrednosti sredine, suve materije melase i koncentracije primenjenog adsorbenta ispitan je sinergistički efekat uslova tretmana na stepen redukcije sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi. Efikasnost sprovedenog tretmana utvrđena je na osnovu promena parametara kvaliteta melase i to boje, mutnoće, sadržaja saharoze, sadržaja suve materije i sadržaja

pepela.

Na osnovu rezultata uočava se da je pozitivan uticaj kombinovanog dejstva upotrebljenih adsorbenata i uslova tretmana najizraženiji kod mutnoće i boje melase što potvrđuje afinitet adsorbenata ka zadržavanju i/ili vezivanju bojenih materija. Takođe, navedeni pozitivan uticaj izražen je u manjoj ili većoj meri u zavisnosti od tipa primenjenog adsorbenta ali i uslova gde je uglavnom dominantan uticaj pH vrednosti

Datum prihvatanja teme:

28.02.2019.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

dr Tatjana Došenović, redovni profesor,
Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u
Novom Sadu

Mentor:

dr Zita Šereš, redovni profesor,
Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u
Novom Sadu

Član:

dr Marina Šćiban, redovni profesor,
Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u
Novom Sadu

Član:

dr Dragana Šoronja-Simović, vanredni
profesor,
Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u
Novom Sadu

Član:

dr Bojana Filipčev, naučni savetnik,
Naučni institut za prehrambene
tehnologije, Univerzitet u Novom Sadu

KEY WORDS DOCUMENTATION



University of Novi Sad
Faculty of Technology Novi
Sad



Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monographic publication
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	PhD thesis
Author: AU	MSc Miljana Djordjević
Mentor: MN	Dr Zita Šereš, full professor
Title: TI	Reduction of non-sugar compounds content in sugar beet molasses by applying modified mineral and cellulosic adsorbents
Language of text: LT	Serbian
Language of abstract: LA	Serbian/English
Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	AP Vojvodina
Publication year: PY	2020
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21000, Novi Sad, Serbia, Blvd. cara Lazara 1

Physical description: PD	chapters: 7 pages: 169 tables: 33 figures/graphs: 28
Scientific field: SF	Technological Engineering
Scientific discipline: SD	Sugar Technology
Key words: KW	sugar beet molasses, colorants, adsorbents, bentonite, sugar beet pulp, colour, turbidity
UC	661.1+664.151.2]:667.272.276 (043.3)
Holding data: HD	Library of Faculty of Technology, Novi Sad, 21000 Novi Sad, Serbia, Blvd. cara Lazara 1
Note: N	none
Abstract: AB	The application of different treatments aiming to reduce the content of non-sugar compounds in sugar beet molasses is a potential method for molasses quality enhancement, facilitation of molasses desugarization process and prevention of any undesirable changes during molasses storage. Therefore, the objective of this dissertation is to reduce the content of non-sugar compounds in sugar beet molasses by using natural adsorbents of mineral (different types of bentonite) and cellulosic (cellulose of different purity and modified sugar beet pulp) origin. By varying treatment conditions such as pH, molasses dry substance and the applied adsorbent concentration, the synergistic effect of the treatment conditions on the reduction efficiency of non-sugar compounds content in molasses was examined. The treatment effectiveness was determined based on changes in molasses quality parameters, namely color, turbidity, sucrose content, dry substance content and ash content. According to the obtained results, the

positive influence of the combined effect of applied adsorbents and treatment conditions is most pronounced for molasses quality parameters turbidity and colour, which confirms the applied adsorbents affinity towards coloured compounds retention or binding. Also, the stated positive influence is expressed to a greater or lesser extent depending on the type of adsorbent used as well as the conditions applied, where the influence of pH is mainly dominant.

Accepted by the Scientific Board on:
ASB

28.02.2019.

Defended on:
DE

Thesis defended board:
DB

President:

dr Tatjana Došenović, full professor,
Faculty of Technology Novi Sad, University
of Novi Sad

Mentor:

dr Zita Šereš, full professor,
Faculty of Technology Novi Sad, University
of Novi Sad

Member:

dr Marina Šćiban, full professor,
Faculty of Technology Novi Sad, University
of Novi Sad

Member:

dr Dragana Šoronja-Simović, associate
professor,
Faculty of Technology Novi Sad, University
of Novi Sad

Member:

dr Bojana Filipčev, principal research
fellow,
Institute of Food Technology, University of
Novi Sad

Ovom prilikom želim da izrazim zahvalnost svom mentoru prof. dr Ziti Šereš na ukazanom poverenju i rukovođenju tokom master i doktorskih studija kao i izrade disertacije.

Zahvalnost upućujem i svim članovima komisije za uloženi trud i vreme pri recenziranju ove disertacije.

Prof. dr Marini Šćiban i koleginicama Dragani i Vesni sa Katedre za biotehnologiju i farmaceutsko inženjerstvo zahvaljujem se na ustupanju uređaja i svesrdnoj pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnih merenja.

Laboratoriji za ispitivanje materijala u kulturnom nasleđu u okviru Katedre za inženjerstvo materijala na matičnom fakultetu pod rukovodstvom prof. dr Jonjaue Ranogajec i kolegama John Milanu i Bojanu zahvaljujem se na doprinosu pruženom kroz sprovođenje analiza karakterizacije korišćenih adsorbenata.

Sestri Marijani i kolegi Nikoli zahvaljujem se na konstruktivnim diskusijama koje su doprinele uobličavanju ove disertacije.

Svojoj porodici zahvaljujem se na hrabrosti i veri koju su imali u mene.

Autor

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	PREGLED LITERATURE	5
2.1	MELASA ŠEĆERNE REPE	7
2.1.1	Formiranje melase u procesu proizvodnje šećera	7
2.1.2	Hemijski sastav melase	13
2.1.3	Desaharifikacija melase	18
2.1.3.1	Desaharifikacija melase <i>Steffen</i> procesom	19
2.1.3.2	Desaharifikacija melase hromatografskim procesom	21
2.1.4	Primena melase šećerne repe u različitim industrijama	23
2.2	FORMIRANJE BOJENIH MATERIJA I POSTUPCI ZA DEKOLORIZACIJU MEĐUPROIZVODA U PROCESU PROIZVODNJE ŠEĆERA	25
2.2.1	Bojene materije u procesu proizvodnje šećera: formiranje i klasifikacija	26
2.2.1.1	Melanini	27
2.2.1.2	Melanoidini	28
2.2.1.3	Produkti alkalne razgradnje heksoza	29
2.2.1.4	Karameli	29
2.2.1.5	Kompleksna jedinjenja polifenola i gvožđa	30
2.2.2	Postupci za dekolozaciju međuproizvoda u procesu proizvodnje šećera	31
2.2.2.1	Sulfitacija	33
2.2.2.2	Oksidacija soka	34
2.2.2.3	Adsorpcija na aktivnom uglju	35
2.2.2.4	Jonoizmenjivačke smole	36

2.3 ADSORPCIJA	37
2.3.1 Osnovni principi adsorpcije	37
2.3.2 Diskontinualna adsorpcija	41
2.3.3 Primena adsorbenata u procesu proizvodnje šećera	41
2.4 NEKONVENCIONALNI ADSORBENTI MINERALNOG I CELULOZNOG POREKLA	44
2.4.1 Bentonit	45
2.4.1.1 Hemijski sastav i struktura bentonita	45
2.4.1.2 Osobine bentonita	48
2.4.1.3 Modifikacija bentonita	50
2.4.1.4 Upotreba bentonita u industriji šećera	51
2.4.2 Celulozni adsorbenti	53
2.4.2.1 Hemijski sastav i struktura celuloze	53
2.4.2.2 Modifikacija celuloze	55
2.4.2.3 Ekstrahovani rezanci šećerne repe	55
2.4.2.4 Upotreba celuloznih adsorbenata u industriji šećera	56

3 CILJ ISTRAŽIVANJA 59

4 EKSPERIMENTALNI DEO 63

4.1 MATERIJALI	65
4.1.1 Melasa i adsorbenti	65
4.1.2 Reagensi	65
4.2 PRIPREMA ADSORBENATA	66
4.2.1 Priprema suspenzija bentonita	66
4.2.2 Priprema ekstrahovanih rezanaca šećerne repe	66
4.3 METODE	68
4.3.1 Metode karakterizacije mineralnih i celuloznih adsorbenata	68
4.3.1.1 Određivanje veličine i raspodele veličina čestica adsorbenata	68

4.3.1.2	Određivanje specifične površine adsorbenata	68
4.3.1.3	Određivanje morfologije površine adsorbenata	69
4.3.1.4	Određivanje prisutnih funkcionalnih grupa na površini adsorbenata	69
4.3.1.5	Određivanje stepena bubrenja adsorbenata	70
4.3.2	Metode za određivanje parametara kvaliteta melase šećerne repe	70
4.3.2.1	Određivanje boje melase šećerne repe	71
4.3.2.2	Određivanje mutnoće melase šećerne repe	71
4.3.2.3	Određivanje sadržaja saharoze u melasi šećerne repe	72
4.3.2.4	Određivanje sadržaja suve materije u melasi šećerne repe	72
4.3.2.5	Određivanje sadržaja pepela u melasi šećerne repe	72
4.3.3	Postupak diskontinualne adsorpcije	73
4.4	EKSPERIMENTALNI DIZAJN I STATISTIČKA OBRADA REZULTATA	74

5

REZULTATI I DISKUSIJA 77

5.1	KARAKTERIZACIJA MINERALNIH I CELULOZNIH ADSORBENATA	79
5.1.1	Veličina i raspodela veličina čestica adsorbenata	79
5.1.2	Specifična površina adsorbenata	81
5.1.3	Morfologija površine adsorbenata	83
5.1.4	Funkcionalne grupe na površini adsorbenata	86
5.1.5	Stepen bubrenja adsorbenata	91
5.2	KARAKTERIZACIJA MELASE ŠEĆERNE REPE	92
5.3	PROMENE PARAMETARA KVALITETA MELASE ŠEĆERNE REPE NAKON PRIMENE MINERALNIH ADSORBENATA	93
5.3.1	Uticaj mineralnih adsorbenata na boju melase šećerne repe	93

5.3.2	Uticaj mineralnih adsorbenata na mutnoću melase šećerne repe	99
5.3.3	Uticaj mineralnih adsorbenata na sadržaj saharoze u melasi šećerne repe	104
5.3.4	Uticaj mineralnih adsorbenata na sadržaj suve materije u melasi šećerne repe	108
5.3.5	Uticaj mineralnih adsorbenata na sadržaj pepela u melasi šećerne repe	113
5.4	PROMENE PARAMETARA KVALITETA MELASE ŠEĆERNE REPE NAKON PRIMENE CELULOZNIH ADSORBENATA	117
5.4.1	Uticaj celuloznih adsorbenata na boju melase šećerne repe	117
5.4.2	Uticaj celuloznih adsorbenata na mutnoću melase šećerne repe	122
5.4.3	Uticaj celuloznih adsorbenata na sadržaj saharoze u melasi šećerne repe	126
5.4.4	Uticaj celuloznih adsorbenata na sadržaj suve materije u melasi šećerne repe	130
5.4.5	Uticaj celuloznih adsorbenata na sadržaj pepela u melasi šećerne repe	134
5.5	OPTIMIZACIJA USLOVA TRETMANA MELASE ŠEĆERNE REPE MINERALNIM I CELULOZNIH ADSORBENTIMA	138
5.6	POREĐENJE ADSORPCIONOG UČINKA POJEDINIH MINERALNIH I CELULOZNIH ADSORBENATA	141

6 ZAKLJUČAK 147

7 LITERATURA 153

	SPISAK OBJAVLJENIH RADOVA PROISTEKLIH IZ DOKTORSKE DISERTACIJE	168
--	--	-----

Primena različitih tretmana sa ciljem redukcije sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi šećerne repe potencijalan je metod za poboljšanje parametara kvaliteta melase, lakše sprovođenje procesa desaharifikacije melase i sprečavanje eventualnih nepoželjnih promena pri skladištenju melase. Stoga je predmet istraživanja ove disertacije redukovanje sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi šećerne repe upotrebom prirodnih adsorbenata mineralnog (različiti tipovi bentonita) i celuloznog (celuloza različitog stepena čistoće i modifikovani ekstrahovani rezanci šećerne repe) porekla. Variranjem pH vrednosti sredine, suve materije melase i koncentracije primenjenog adsorbenta ispitan je sinergistički efekat uslova tretmana na stepen redukcije sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi. Efikasnost sprovedenog tretmana utvrđena je na osnovu promena parametara kvaliteta melase i to boje, mutnoće, sadržaja saharoze, sadržaja suve materije i sadržaja pepela.

Na osnovu rezultata, uočava se da je pozitivan uticaj kombinovanog dejstva upotrebljenih adsorbenata i uslova tretmana najizraženiji kod mutnoće i boje melase što potvrđuje afinitet adsorbenata ka zadržavanju i/ili vezivanju bojenih materija. Takođe, navedeni pozitivan uticaj izražen je u manjoj ili većoj meri u zavisnosti od tipa primenjenog adsorbenta ali i uslova gde je uglavnom dominantan uticaj pH vrednosti.

IZVOD

ABSTRACT

The application of different treatments aiming to reduce the non-sugar compounds content in sugar beet molasses is a potential method for molasses quality enhancement, facilitation of molasses desugarization process and prevention of any undesirable changes during molasses storage. Therefore, the objective of this dissertation is to reduce the content of non-sugar compounds in sugar beet molasses by using natural adsorbents of mineral (different types of bentonite) and cellulosic (cellulose of different purity and modified sugar beet pulp) origin. By varying treatment conditions such as pH, molasses dry substance and the applied adsorbent concentration, the synergistic effect of the treatment conditions on the reduction efficiency of non-sugar compounds content in molasses was examined. The treatment effectiveness was determined based on changes in molasses quality parameters, namely color, turbidity, sucrose content, dry substance content and ash content.

According to the obtained results, the positive influence of the combined effect of applied adsorbents and treatment conditions is most pronounced for molasses quality parameters turbidity and colour, which confirms the applied adsorbents affinity towards coloured compounds retention or binding. Also, the stated positive influence is expressed to a greater or lesser extent depending on the type of adsorbent used as well as the conditions applied, where the influence of pH is mainly dominant.

1

UVOD

Melasa šećerne repe predstavlja sporedni proizvod tehnološkog procesa proizvodnje šećera koji nastaje u poslednjoj fazi višestepene kristalizacije. Dobija se u formi viskoznog sirupa tamne braon boje iz kojeg se na ekonomičan način ne može izdvojiti preostala saharoza. Primena melase šećerne repe u vidu polazne sirovine u različitim industrijama uslovljena je pre svega njenim povoljnim hemijskim sastavom. Pored visokog sadržaja fermentabilnih šećera 50–55% (saharoza, glukoza, fruktoza i rafinoza) u melasi su prisutne i značajne količine, 28–33%, različitih rastvorljivih i nerastvorljivih nesaharoznih komponenata (bojene materije, slobodne amino kiseline i amidi, isparljive organske kiseline, vitamini i mikroelementi) i voda (~20%). S tim u vezi, tendencija ka potpunom iskorišćenju melase i valorizaciji prisutnih vrednih komponenata oduvek je predstavljala motiv za industriju šećera i naučnu zajednicu, pre svega u pogledu povećanja prinosa saharoze i izdvajanja betaina primenom adekvatnih postupaka. Neophodan korak ka ostvarenju ove tendencije je redukcija sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi, pre svega bojenih materija preko kojih je moguće detektovati promene u sadržaju nesaharoznih jedinjenja, primenom različitih tretmana.

Bojene materije prisutne u melasi predstavljaju grupu nesaharoznih jedinjenja koje mogu izazvati najviše poteškoća u daljoj primeni melase. Po poreklu, bojene materije u melasi mogu biti enzimске gde se ubrajaju melanini i neenzimске gde spadaju melanoidini, karameli i produkti alkalne razgradnje heksoza. Prisustvo bojenih materija u melasi posledica je primene visokih temperatura i promena u kiselosti i baznosti odgovarajućih međuproizvoda nastalih u procesu proizvodnje šećera tokom faza ekstrakcije, uparavanja i kristalizacije. Najveći uticaj na formiranje bojenih materija tokom procesa imaju *Maillard*-ove reakcije, odnosno njihovi proizvodi melanoidini, koji nastaju u reakciji redukujućih šećera i jedinjenja sa amino grupama. Budući da je sadržaj azota u repi obično viši u poređenju sa trskom, formiranje melanoidina moguće je već pri niskim procesnim temperaturama dok se sa povećanjem temperature i alkalnosti u narednim fazama procesa ova reakcija favorizuje. Pored koncentrisanja vode, šećera i bojenih materija u melasi, postoji i mogućnost nagomilavanja drugih

nesaharoznih komponenata koje potiču sa polja (različiti herbicidi, pesticidi) ili od agenasa primenjenih u fabrici (baktericidna sredstva, antipenušavci) a koje predstavljaju potencijalne hazarde. Redukovanje sadržaja pomenutih bojenih materija, pre svih melanoidina, i drugih korišćenih agenasa u proizvodnom procesu nameće se kao imperativ u cilju izdvajanja saharoze iz melase kao i dalje primene melase.

Kako bi se redukovao sadržaj nepoželjnih jedinjenja u različitim prehrambenim proizvodima i poluproizvodima upotrebljava se veliki broj prirodnih adsorpcionih sredstava mineralnog i organskog porekla. Pored diatomijske zemlje u najčešće korišćene adsorbente ubraja se i aktivni ugalj poreklom iz različitih izvora. Kao nekonvencionalna adsorpciona sredstva sve češće se koriste i različiti tipovi bentonita kao i sporedni proizvodi prehrambene i agroindustrije celulozne i lignocelulozne strukture. Karakteristike kao što su veliki kapacitet izmene jona i velika specifična površina omogućavaju bentonitu izvrstan kapacitet adsorpcije različitih polutanata organskog i neorganskog porekla. Hemijska stabilnost, dobre mehaničke karakteristike kao i prisustvo heterogenih funkcionalnih grupa u strukturi celuloznih i lignoceluloznih sporednih proizvoda odlike su koje omogućavaju vezivanje različitih katjona. Dodatne pogodnosti navedenih mineralnih i celuloznih adsorbenata su dostupnost, niska cena, generisanje velikih količina i mogućnost upotrebe iskorišćenih adsorbenata u vidu đubriva i punilaca u hemijskoj industriji. Osim toga, sprovođenjem modifikacije uz primenu različitih fizičkih i hemijskih postupaka kapacitet adsorpcije navedenih adsorbenata moguće je dodatno poboljšati i prilagoditi izdvajanju ciljane komponente.

Dok je primena aktivnog uglja u industriji šećera već postala proizvođačka praksa, mogućnost primene bentonita, celuloznih i lignoceluloznih materijala za adsorpciju nesaharoznih jedinjenja je nedovoljno istražena. Pomenute karakteristike ukazuju na veliki potencijal primene ovih adsorpcionih sredstava što može biti iskorišćeno u prečišćavanju međuproizvoda (ekstrakcioni, retki i gusti sok) i sporednih proizvoda (melasa) industrije šećera. Stoga, je predmet istraživanja ove disertacije fokusiran na ispitivanje afiniteta različitih tipova bentonita i celuloznih adsorbenata ka vezivanju i/ili zadržavanju bojenih materija kao nesaharoznih jedinjenja prisutnih u melasi, i time mogućnost redukovanja ukupnog sadržaja nesaharoznih jedinjenja.

2

PREGLJED LITERATURE

- MELASA ŠEĆERNE REPE
- FORMIRANJE BOJENIH MATERIJA I POSTUPCI ZA DEKOLORIZACIJU MEĐUPROIZVODA U PROCESU PROIZVODNJE ŠEĆERA
- ADSORPCIJA
- NEKONVENCIONALNI ADSORBENTI MINERALNOG I CELULOZNOG POREKLA

2.1 MELASA ŠEĆERNE REPE

Tokom procesa proizvodnje šećera, osim finalnog proizvoda, neminovno dolazi do formiranja sporednih proizvoda kao što su ekstrahovani rezanci pri preradi repe ili bagasa pri preradi trske. Pored toga, pri preradi obe sirovine kao najvredniji sporedni proizvod dobija se melasa. Termin „melasa“ u industriji šećera upotrebljava se za sirup nastao na završnom stepenu kristalizacije koji pored saharoze sadrži vodu kao i veliku količinu rastvornih nesaharoznih jedinjenja zaostalih u soku nakon čišćenja ili obrazovanih u različitim hemijskim reakcijama između prisutnih jedinjenja pri uparavanju i kristalizaciji soka. Melasa predstavlja sporedni proizvod iz kog izdvajanje saharoze direktnom kristalizacijom nije ekonomski opravdano (McGinnis, 1951; Asadi, 2007; Kukić, 1995). Količina i sastav proizvedene melase mogu pružiti informacije o kvalitetu repe (primenjene agrotehničke mere i vremenski uslovi u toku rasta repe) i načinu njenog procesuiranja u šećerani odnosno efikasnosti sprovedenih operacija pri obradi repe i prečišćavanju nastalih međuproizvoda (Olbrich, 1963).

2.1.1 Formiranje melase u procesu proizvodnje šećera

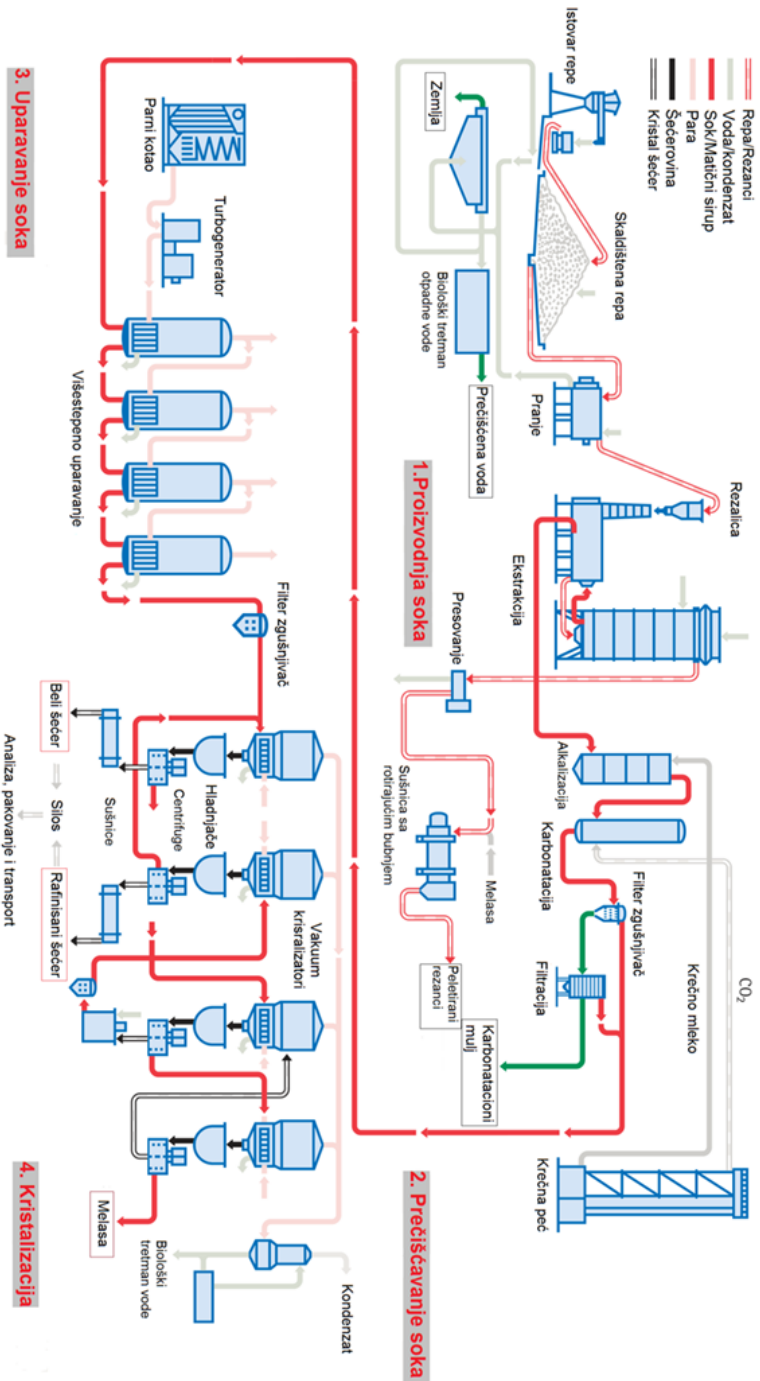
Polazna sirovina za proizvodnju šećera je šećerna repa koja se sa polja doprema u fabriku. Nakon pristizanja u fabriku svaka šarža repe se uzorkuje radi utvrđivanja sadržaja saharoze i prisustva određenih neorganskih nesaharoznih jedinjenja. Potom se pristupa istovaru, pranju i transportu repe do pogona za preradu. Na početku proizvodnog procesa (slika 1) repa se reže na slatke

rezance krovnog oblika koji se potom šalju na ekstrakciju¹ (difuziju). Vodom temperature 69–73°C u protivstrujnoj ekstrakciji izdvaja se prisutni šećer² iz ćelija repe i na taj način dobija ekstrakcioni (difuzioni) sok. Preostali ekstrahovani rezanci se presuju i suše (10–12% SM) i kao sporedni proizvod izvode iz procesa, dok se ekstrakcioni sok šalje na dalje prečišćavanje. Prečišćavanje ekstrakcionog soka sprovodi se postepenim dodatkom krečnog mleka (Ca(OH)₂) i karbonatacionog gasa (CO₂) u operacijama alkalizacije i karbonatacije. Na ovaj način se iz ekstrakcionog soka koagulacijom, adsorpcijom i taloženjem izdvajaju nesaharozna jedinjenja tako da se nakon filtracije dobija prečišćeni sok sa sadržajem suve materije oko 15°Brix koji se naziva retki sok. Povećanje suve materije retkog soka postiže se višestepenim uparavanjem u otparnoj stanici nakon čega nastaje gusti sok sa sadržajem suve materije 65–70°Brix. Daljim ugušćivanjem gustog soka u vakuum aparatima dolazi do formiranja šećerovine iz koje se u procesu kristalizacije rastvoreni šećer izdvaja u vidu kristala. Jednostepenom kristalizacijom ne postiže se izdvajanje celokupne količine saharoze iz gustog soka, zbog čega se primenjuje višestepena kristalacija sa ciljem da u preostalom sirupu sadržaj šećera bude što manji. Uparavanjem („kuvanjem“) gustog soka i odgovarajućih sirupa na povišenim temperaturama (80°C, 85°C i 90°C) u vakuum kristalizatorima (A, B i C) uz dodatak kristalizacionih centara dobijaju se smeše kristala saharoze (čvrsta faza) i matičnog sirupa (tečna faza) koje se nazivaju šećerovinama (A šećerovina, B šećerovina i C šećerovina). Kvocijent čistoće nastalih šećerovina manji je u svakom narednom vakuum kristalizatoru (od 94% za A šećerovinu, preko 88% za B šećerovinu do 77% za C šećerovinu) usled izdvajanja formiranih kristala saharoze. Nasuprot tome, vreme potrebno za kristalizaciju šećerovina u svakom narednom vakuum kristalizatoru se produžava (od 4 h za A šećerovinu, preko 8 h za B šećerovinu do 12 h za C šećerovinu). Naknadna kristalizacija nastalih šećerovina odvija se hlađenjem u hladnjačama sa mešalicom smeštenim ispod svakog vakuum kristalizatora. Nakon dostizanja odgovarajuće temperature u hladnjačama, šećerovine se šalju na centrifugiranje u cilju razdvajanja formiranih

¹ Termin *ekstrakcija* vezuje se za proces izdvajanja jedne specifične komponente iz sistema u ovom slučaju bi to bila saharoza, međutim pored saharoze takođe se izdvajaju i nesaharozna jedinjenja pa je termin *difuzija* prikladniji. U industriji šećera upotrebljavaju se oba prethodno navedena termina a takođe je rasprostranjena upotreba i termina *izluživanje*.

² U industriji šećera terminom *šećer* isključivo se označava sadržaj saharoze u sirovini, međuproizvodima i proizvodima. Ostali ugljeni hidrati svrstani su u grupu nesaharoznih jedinjenja. U daljem tekstu se simultano upotrebljavaju termini *saharoza* i *šećer*.

kristala i matičnog sirupa. Nakon centrifugiranja, izdvojeni kristali sa poslednjih vakuum kristalizatora (B kristal, C kristal) mešaju se sa odgovarajućim matičnim sirupima i vraćaju na ponovno kuvanje. Kao finalni proizvod (A kristal) iz procesa se nakon centrifugiranja i sušenja izvode izdvojeni kristali sa prvog vakuum kristalizatora. Pri centrifugiranju C šećerovine, na poslednjem stepenu kristalizacije, dobijaju se C kristal i njegov matični sirup koji se naziva melasa. Melasa se takođe izvodi iz procesa i predstavlja najvredniji sporedni proizvod industrije šećera (slika 1) (Schiweck i sar., 2017; Šušić i Sinobad, 1995).



Slika 1. Šema proizvodnog procesa fabrike šećera (www.suedzucker.de)

Prosečna količina melase koja nastaje u procesu proizvodnje šećera obično je 4 do 5% na repu i zavisi od uticaja različitih faktora te se razlikuje među kampanjama (Asadi, 2007). U Srbiji, ukupna količina prerađene šećerne repe tokom kampanje 2016.-te godine bila je oko 4 Mt³, dok je tokom 2017.-te godine ukupan iznos bio nešto veći od 3 Mt. Ukupna proizvedena količina melase šećerne repe u navedenim godinama iznosila je 177 673 t i 137 755 t, odnosno u proseku blizu vrednosti koju je objavila Organizacija za hranu i poljoprivredu Ujedinjenih nacija (FAO, 2017) za period 2010–2014. (slika 2). Količina šećera iz melase izdvojena hromatografskim procesom u 2016. godini iznosila je približno 19 000 t. Upporedni prikaz količina proizvedene melase šećerne repe u vodećim Evropskim zemljama po proizvodnji šećera i Srbiji za period 2010–2014. godine dat je na slici 2.



Slika 2. Količine proizvedene melase šećerne repe u Evropskim zemljama za period 2010–2014 (FAO, 2017)

Svaka fabrika ima za cilj postizanje ravnoteže između količine proizvedenog šećera i komercijalno prihvatljive melase. Sastav proizvedene melase prati se i reguliše kvocijentom čistoće melase. Komercijalno dostupna melasa obično ima kvocijent čistoće oko 60%, odnosno približno 48% šećera je prisutno u melasi sa ukupnim sadržajem suve materije od 80% (Olbrich, 1963). Za melasu navedene čistoće, vrednost koeficijenta obrazovanja melase (M), određena na osnovu kvocijenta čistoće melase, iznosi 1,5 što znači da se na jedan deo nesaharoznih jedinjenja u melasi vezuje 1,5 delova saharoze. Koeficijent obrazovanja melase nije konstantan (1,3–1,7) i zavisi od hemijskog sastava repe kao i načina prečišćavanja soka. Sposobnost formiranja melase ne može se pripisati određenoj komponenti soka jer svaka komponenta u manjoj ili većoj meri učestvuje u procesu nastajanja melase (Kukić, 1995). Međutim, na osnovu

³ Mega tona (1 000 000 t)

vrednosti koeficijenta obrazovanja melase nekog nesaharoznog jedinjenja moguće je kvantifikovati afinitet pojedinih komponenti ka obrazovanju melase (tabela 1). Pozitivan predznak i veća vrednost koeficijenta ukazuju na povećan afinitet komponente ka vezivanju saharoze a time i mogućnost formiranja melase. U tabeli 1 prikazani su koeficijenti obrazovanja melase pojedinih nesaharoznih jedinjenja, ali ipak treba istaći da visoki sadržaj nesaharoznih jedinjenja u soku nije jedini razlog nastanka melase. Naime, prisutna voda smatra se najmelasotvornijom komponentom a slede je katjoni kalijuma i natrijuma kao i hidrosil anjon (Asadi, 2007; van der Poel, 1998).

Tabela 1. Koeficijenti obrazovanja melase (M) pojedinih nesaharoznih jedinjenja i katjona (Asadi, 2007)

Nesaharozno jedinjenje	Koef. obrazovanja melase (M)	Katjon	Koef. obrazovanja melase (M)
NaOH	4,61	K	1,00
Na ₂ CO ₃	2,88	Na	0,95
NaCl	2,58	Ca	0,66
KCl	2,48	Mg	0,61

S obzirom da su formiranje melase i problemi pri kristalizaciji šećera usko povezani, jasno razumevanje uticaja nesaharoznih jedinjenja na kristalizaciju saharoze iz vodenih rastvora pojednostavljuje proučavanje nastanka melase. Kompleksni uticaj više faktora na formiranje melase prema dosadašnjim saznanjima objašnjen je pomoću tri teorije: mehaničke, hemijske i fizičko-hemijske (Kukić, 1995; Olbrich, 1963).

Mehaničkom teorijom objašnjava se brzina kristalizacije saharoze u zavisnosti od brzine kojom rastvoreni molekuli šećera bivaju transportovani iz tečnosti na površinu kristala što je uslovljeno viskozitetom rastvora. Sa povećanjem sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi raste i njen viskozitet što se negativno odražava na brzinu kristalizacije saharoze. Pored viskoziteta, i brzina ugradnje rastvorenih molekula šećera u kristalnu rešetku ima uticaja na smanjenje brzine kristalizacije saharoze (Olbrich, 1963; Kukić, 1995).

Hemijska teorija formiranja melase zasniva se na međusobnom uticaju rastvorljivosti komponenata u sistemu voda, šećer, soli i nesaharozna jedinjenja (Olbrich, 1963). Tačnije, uzrokom formiranja melase smatra se obrazovanje kompleksnih jedinjenja saharoze i pojedinih nesaharoznih jedinjenja čija je rastvorljivost veća od rastvorljivosti same saharoze (Kukić, 1995).

Fizičko-hemijska teorija opisuje kombinovani efekat viskoziteta melase i nesaharoznih jedinjenja na rastvorljivost saharoze. Prema tome, prisustvo nesaharoznih jedinjenja u sirupu, bez obzira da li obrazuju kompleks sa saharozom ili ne, povećava sadržaj suve materije a time i viskozitet sirupa. Dalja kristalizacija ovakvog sirupa je moguća ali je tehnički nemoguće izvesti razdvajanje formiranih kristala od viskoznog sirupa na centrifugama (Kukić, 1995).

Zaključak je da prisustvo vode u melasi, povećanje rastvorljivosti saharoze u prisustvu nesaharoznih jedinjenja kao i povećanje viskoziteta predstavljaju osnovne prekursore za obrazovanje melase pri čemu između navedenih faktora postoji uzročno posledična veza.

2.1.2 Hemijski sastav melase

Melasa ne predstavlja homogenu tečnost niti pravi šećerni rastvor. Melasa uvek sadrži i suspendovane komponente različitog sastava i u različitim količinama, a to su najčešće (Olbrich, 1963):

- komponente koje su poreklom iz sirovine, prolaze kroz sve faze procesa nepromenjene i ne mogu se ukloniti na ekonomičan način
- komponente koje se stvaraju tokom procesa proizvodnje ili podležu promenama u toku procesa proizvodnje te na kraju dospevaju u melasu
- nesaharozna jedinjenja koja postaju nerastvorna tokom uparavanja i kristalizacije kao rezultat njihove slabe rastvorljivosti u visokokoncentrovanim rastvorima.

Složeni sastav melase može se posmatrati preko udela prisutnih komponenata pri čemu se razlikuju dve grupe (Olbrich, 1963):

- glavne komponente melase su one prisutne u većim količinama (voda, saharoza i nesaharozna jedinjenja)
- komponente prisutne u malim količinama (vitamini, elementi u tragovima i supstance za rast).

Prikaz komponenata koje čine hemijski sastav melase šećerne repe dat je u tabeli 2.

Kao jedna od glavnih komponenata, voda prisutna u melasi većim delom je slobodna ali je i jedan manji deo u vidu vezane vode. Komercijalno dostupna melasa ima uglavnom prosečan sadržaj vode od 20% dok je taj procenat u samom pogonu na kraju kristalizacije manji i iznosi 12 do 17%. Praksa razblaživanja melase dodatkom vode sprovodi se pre svega radi lakše dalje manipulacije, odnosno njenog lakšeg proticanja (pogotovo zimi), a takođe i u cilju rastvaranja preostalih kristala saharoze. Sadržaj šećera u melasi je u proseku oko 50% i ovim terminom u industriji šećera označava se isključivo sadržaj saharoze. Pored saharoze u melasi su prisutni i drugi šećeri kao što su rafinoza i invertni šećer ali se oni ubrajaju u kategoriju nesaharoznih jedinjenja. Jedan od razloga prisustva rafinoze i invertnog šećera u melasi, pored toga što su prisutni i u samoj repi naročito nakon dužeg skladištenja, je konverzija određene količine saharoze u proizvodnom procesu. Navedene komponente ne ispoljavaju redukciono svojstvo i ne pokazuju tendenciju ka formiranju kristala te stoga ulaze u sastav melase (Olbrich, 1963). U nesaharozna jedinjenja prisutna u melasi ubrajaju se i druge komponente a sve se mogu razvrstati u sledeće grupe (Kukić, 1995; Olbrich, 1963):

- Organska nesaharozna jedinjenja koja sadrže azot: aminokiseline i betain
- Organska nesaharozna jedinjenja bez azota: glukoza, fruktoza, organske kiseline, arabani, galaktani
- Neorganska nesaharozna jedinjenja: soli karbonata, sulfata, hlorida i nitrata, makroelementi (kalcijum, kalijum, magnezijum, natrijum i dr.)
- Bojene materije: melanoidini, produkti alkalne razgradnje heksoza i karameli čine posebnu grupu nesaharoznih jedinjenja bez obzira na hemijski sastav (literaturni podaci o sadržaju bojenih materija u melasi nisu dostupni dok je sadržaj pojedinih prekursora za njihovo formiranje, poznat, tabela 2)

U grupu komponenata koje su prisutne u malim količinama ubrajaju se elementi u tragovima (gvožđe, cink, bakar, mangan) i vitamini (Curtin, 1983). U melasi šećerne repe biotin je prisutan u tragovima dok su u nešto većim količinama prisutni drugi vitamini poput tiamina, holina, riboflavina, piridoksina, pantotenske i nikotinske kiseline (Athnasios i Quantz, 2017; Curtin, 1983).

Tabela 2. Prosečan hemijski sastav melase šećerne repe

Komponenta	Sadržaj %	Literatura		
Organska nesaharozna jedinjenja bez azota	saharoza	48,0 44,7–54,9 51,0	Šarka i sar., 2013 Kukić, 1995	
	invertni šećer	0,5	Kukić, 1995	
	rafinoza	0,5–2,0 0,8–1,5 1,0	Šarka i sar., 2013 Kukić, 1995	
	kestoza	0,1–0,3	Šarka i sar., 2013	
	galaktinol	0,1–0,3	Šarka i sar., 2013	
	ostali oligosaharidi	1,0	Šarka i sar., 2013	
	redukujući derivati ugljenih hidrata (nefermentabilni)	1,0	Šarka i sar., 2013	
	gume, skrob, levan	1,0	Šarka i sar., 2013	
	dekstran, celuloza	3,0	Šarka i sar., 2013	
	voskovi, vanilin, lignin	<0,2	Šarka i sar., 2013	
	heksitol, mio-inozitol, manitol	0,1–0,3	Šarka i sar., 2013	
	mlečna kiselina	1,0–1,7 1,9 1,6	Šarka i sar., 2013	
	mravlja kiselina	0,0–0,2 0,21	Šarka i sar., 2013	
	buterna kiselina	0,2–0,4 0,0–0,2 0,02–0,05	Kukić, 1995 Šarka i sar., 2013	
	propionska kiselina	0,3–0,6 0,0–0,2	Kukić, 1995 Šarka i sar., 2013	
	valerijanska kiselina	0,1–0,3 u tragovima 0,0–0,1	Kukić, 1995 Šarka i sar., 2013 Kukić, 1995	
	Organska nesaharozna jedinjenja sa azotom	betain	4,0–7,0 3,0–4,0 2,42–4,28	Kukić, 1995 Higginbotham, 1998 Kruľj i sar., 2014
		glutaminska kiselina	0,18–0,9 0,06–0,5 4,17	Olbrich, 1963 Šarka i sar., 2013 Kukić, 1995
		asparaginska kiselina	0,12–0,6 0,6–1,4 0,37	Olbrich, 1963 Šarka i sar., 2013 Kukić, 1995

Organska nesaharozna jedinjenja sa azotom	γ -aminobuterna kiselina	0,1–0,8	Olbrich, 1963
		0,07–0,4	Šarka i sar., 2013
		0,30	Kukić, 1995
	alanin	0,03–0,6	Olbrich, 1963
		0,08–0,2	Šarka i sar., 2013
		0,28	Kukić, 1995
	glicin	0,0–0,4	Olbrich, 1963
		0,05	Šarka i sar., 2013
		0,30	Kukić, 1995
	valin	0,03–0,3	Olbrich, 1963
		0,14–0,18	Šarka i sar., 2013
		0,30	Kukić, 1995
	leucin	0,3–1,3	Olbrich, 1963
		0,09	Šarka i sar., 2013
		0,16–0,2	
	izoleucin	0,12	Šarka i sar., 2013
		0,19–0,3	
	tirozin	0,2	Šarka i sar., 2013
		0,19–0,3	
		0,21	Kukić, 1995
serin	0,05	Kukić, 1995	
	0,015–0,5	Olbrich, 1963	
prolin	0,11	Kukić, 1995	
	0,13–0,15	Šarka i sar., 2013	
fenilalanin	0,09	Kukić, 1995	
cistin	0,05	Kukić, 1995	
lizin	0,03	Kukić, 1995	
arginin	0,03	Kukić, 1995	
histidin	0,03	Kukić, 1995	
treonin	0,02	Šarka i sar., 2013	
	0,05–0,07		
metionin	0,014	Šarka i sar., 2013	
Neorganska nesaharozna jedinjenja	CO_3^{2-}	3,2	Šarka i sar., 2013
		4,8	
	Cl^-	0,5–2,5	Šarka i sar., 2013
		1,5	
		1,6	
	SO_4^{2-}	0,45–1,5	Šarka i sar., 2013
		0,2	
	0,16–0,40		
	0,05–0,231		

Neorganska nesaharozna jedinjenja

SO ₂	0,01–0,05 160–230 ^a 1–32 ^a	Kukić, 1995 Šarka i sar., 2013
PO ₄ ³⁻	0,03–0,10 0,05–0,35	Šarka i sar., 2013
NO ₃ ⁻	0,2–0,6 0,03–0,9	Šarka i sar., 2013
NO ₂ ⁻	0,013–0,17 <2–940 ^a 20–130 ^a	Kukić, 1995 Šarka i sar., 2013
SiO ₃ ²⁻	0,00–0,13 0,2	Šarka i sar., 2013
K ⁺	0,9–3,6 2,0–6,0	Šarka i sar., 2013
Ca ²⁺	0,07–0,66 0,1–1,5	Šarka i sar., 2013
Mg ²⁺	0,005–0,02 0,01–0,2	Šarka i sar., 2013
Na ⁺	0,4–2,5	Šarka i sar., 2013
NH ₄ ⁺	0,04–0,06 0,12–0,18	Šarka i sar., 2013
voda	~20	Šarka i sar., 2013; Kukić, 1995
Ni	1,6–1,7 1,6–3,1	Kukić, 1995 Šarka i sar., 2013
Co	1,0–7,6 0,2–2,0 0,3–1,5	Kukić, 1995 Šarka i sar., 2013
Fe	27–100 ^a 5–230 ^a 19–35 ^a 2,1–7,0 ^a	Šarka i sar., 2013
Pb	2,1–6,1 ^a 0,1–1,4 ^a 0,0–0,33 ^a	Kukić, 1995 Kukić, 1995 Šarka i sar., 2013
Sn	1,0–4,1 ^a <8 ^a	Kukić, 1995 Šarka i sar., 2013
Al	0,0–0,1 ^a 93–691 ^a	Šarka i sar., 2013 Kukić, 1995
Mn	2–10 ^a 14–76 ^a	Šarka i sar., 2013 Kukić, 1995

Neorganska nesaharozna jedinjenja	Cu	1,5–3,0 ^a 10–15 ^a 0,9–2,6 ^a 10–69 ^a	Šarka i sar., 2013 Kukić, 1995
	Sr	40 ^a 46–594 ^a	Šarka i sar., 2013 Kukić, 1995
	Si	66–547 ^a	Kukić, 1995
	Zn	1–18 ^a 9–13 ^a	Šarka i sar., 2013
	tiamin	1,8 ^a 1,3 ^a	Šarka i sar., 2013 Kukić, 1995
Vitamini	riboflavin	0,41 ^a 2,5 ^a	Kukić, 1995 Šarka i sar., 2013
	piridoksin	2,6–5,0 ^a 5,4 ^a	Kukić, 1995 Šarka i sar., 2013
	pantotenska kiselina	54–64 ^a 23–70 ^a 130 ^a	Šarka i sar., 2013 Kukić, 1995
	folna kiselina	0,04 ^a 0,21 ^a	Šarka i sar., 2013 Kukić, 1995
	biotin	0,053 ^a 0,03–0,1 ^a 1,2–3,2 ^a	Kukić, 1995 Šarka i sar., 2013

^aizraženo u mg/kg

2.1.3 Desaharifikacija melase

Gubitak šećera u melasi predstavlja najveći pojedinačni gubitak šećera u procesu proizvodnje jer se 12% do 18% sadržaja saharoze iz repe ne može izdvojiti u kristalnom obliku i zaostaje u melasi (Schiweck i sar., 2017). Unapređenje postojećeg procesa proizvodnje šećera kroz razvoj novih postupaka i metoda za povećanje prinosa šećera oduvek je bilo u fokusu istraživanja. Ova inicijativa dovela je do razvoja procesa za desaharifikaciju⁴ („odšećeravanje“) melase.

Postojeći procesi za desaharifikaciju melase šećerne repe mogu se svrstati u dve glavne grupe prema principu izdvajanja saharoze (Kukić, 1995). Prva grupa obuhvata procese u kojima je separacija saharoze omogućena primenom

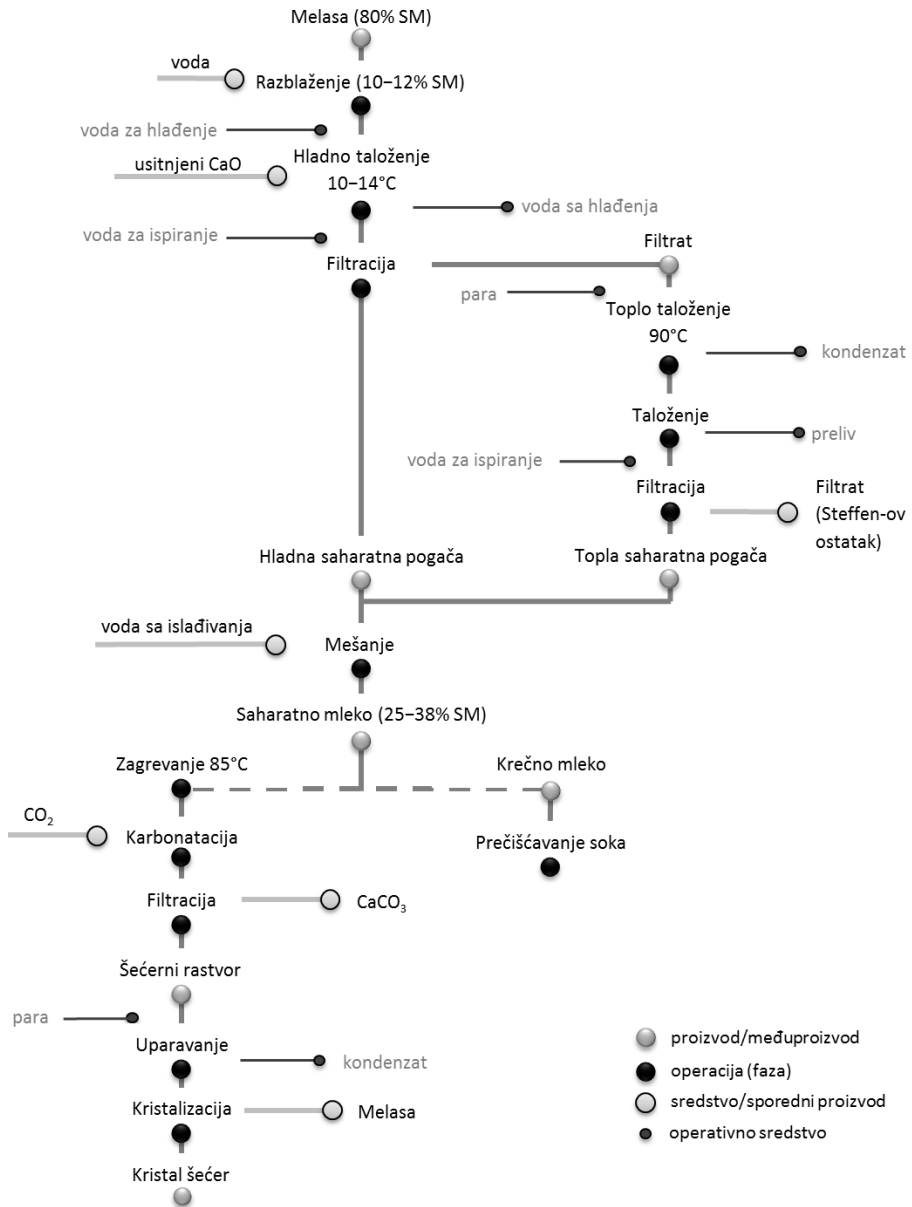
⁴ Dodatni proces koji obuhvata izdvajanje prvenstveno saharoze iz melase, ali i ostalih visoko vrednih jedinjenja kao što je betain. Termin koji se primenjuje u industriji je *odšećeravanje*.

hemijskih sredstava. Ovi procesi se zasnivaju na sposobnosti saharoze da formira teško rastvorna jedinjenja (saharate) u reakcijama sa oksidima i/ili hidroksidima zemno-alkalnih elemenata pod odgovarajućim procesnim uslovima. Pored kalcijum-oksida koji se u ovom pogledu intenzivno primenjuje i još uvek koristi u industrijskim razmerama (*eng.* Steffen process), upotrebljavaju se i stroncijum i barijum hidroksid (*eng.* Strontian process, baryte process, respektivno) (Hartmann, 1951; Schiweck i sar., 2017). U drugu grupu spadaju metode zasnovane na izdvajanju nesaharoznih jedinjenja i dobijanju rastvora šećera većeg kvocijenta čistoće koji se naknadno podvrgava konvencionalnim operacijama (uparavanje, kristalizacija). Hromatografski procesi uz osmozu i elektrodijalizu pripadaju ovoj grupi, stin da su samo hromatografski procesi razvijeni u adekvatnoj meri za primenu u industrijskim razmerama (Kukić, 1995).

2.1.3.1 Desaharifikacija melase Steffen procesom

Prvi primenjeni proces desaharifikacije melase u industrijskim razmerama bio je *Steffen* proces koji je patentirao 1883. godine izumitelj Carl Steffen (Asadi, 2007). Osnovni princip ovog procesa je precipitacija saharoze u obliku praktično nerastvorljivog trikalcijum saharata obrazovanog pri postepenom dodatku usitnjenog kalcijum oksida ($<100 \mu\text{m}$) uz primenu odgovarajuće temperature. Tačan mehanizam nastanka trikalcijum saharata nije u potpunosti poznat, međutim predloženo je nekoliko teorija (Hartmann, 1998; Kukić, 1995). Detaljan šematski prikaz desaharifikacije melase šećerne repe *Steffen* procesom dat je na slici 3.

Procenjuje se da je primenom navedenog procesa moguće izdvojiti 80–85% saharoze zaostale u melasi. Ipak, ukoliko se dobijeno saharatno mleko vrati u fazu prečišćavanja soka, mogućnost izdvajanja saharoze opada na 60% usled povećanja koncentracije nesaharoznih jedinjenja (15%). Uzimajući u obzir dati koeficijent obrazovanja melase (1,5), povećana količina nesaharoznih jedinjenja u soku povlači 25% saharoze nazad u melasu (Asadi, 2007). Po istom principu, primenom stroncijum i barijum hidroksida, moguće je izdvojiti 90% i 80% saharoze prisutne u melasi, respektivno (Kukić, 1995). Međutim, nedostaci ovih procesa u poređenju sa *Steffen*-ovim procesom su veći troškovi kao i toksičnost primenjenih hidroksida (Hartmann, 1998). U pozitivne aspekte primene *Steffen*-ovog procesa ubrajaju se mogućnost procesuiranja melase različitog stepena tvrdoće, kao i niska cena i dostupnost CaO (Asadi, 2007; Hartmann, 1998).

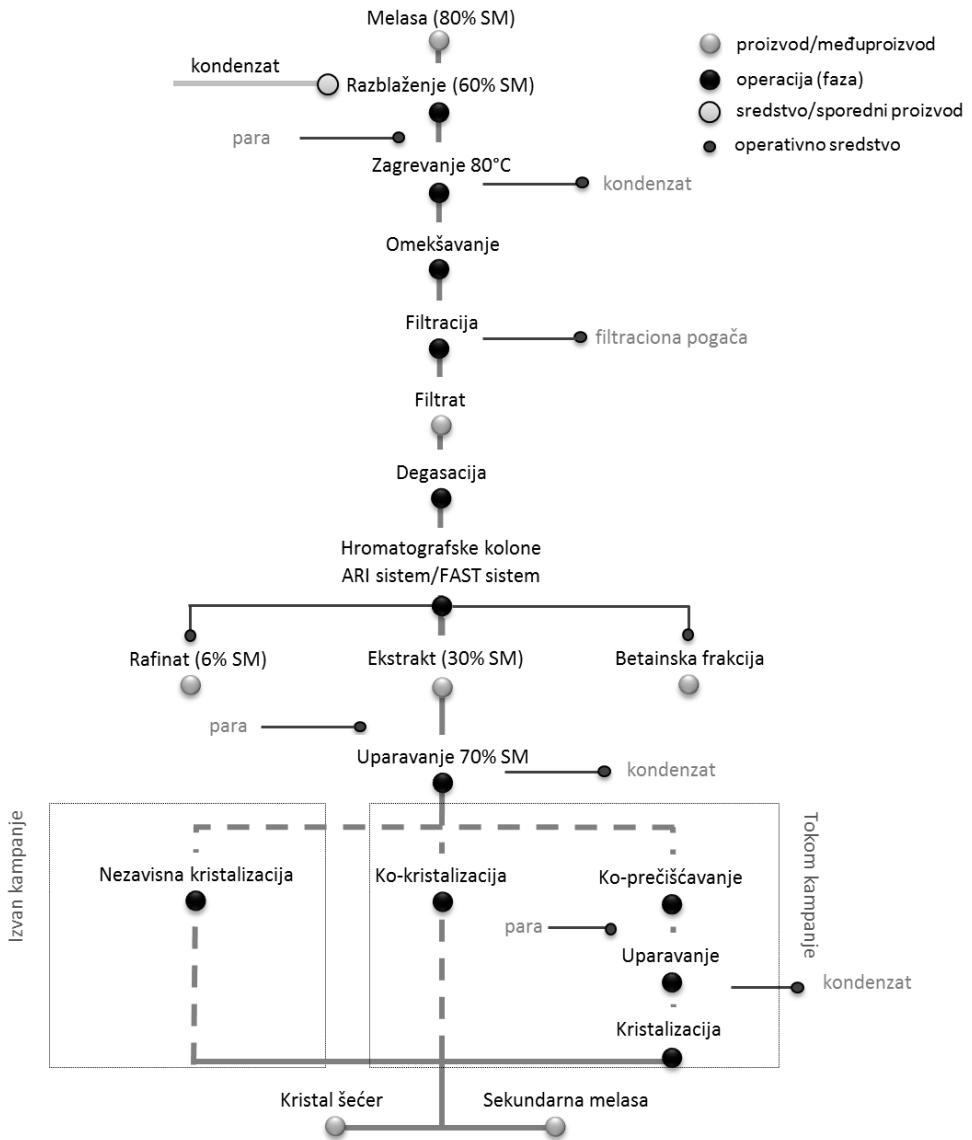


Slika 3. Desaharifikacija melase šećerne repe primenom *Steffen* procesa

Ipak, ukoliko je sadržaj invertnog šećera u melasi veći od 0,4 % (kao u slučaju melase iz trske) primena *Steffen*-ovog procesa je onemogućena (Perschak, 1998a). Glavnim nedostacima *Steffen*-ovog procesa smatraju se mogućnost izdvajanja samo jedne čiste komponente (saharoze), velika potrošnja vode i stvaranje velikih količina otpadne vode (800–1000% na prerađenu melasu) (Asadi, 2007; Hartmann, 1998).

2.1.3.2 Desaharifikacija melase hromatografskim procesom

U cilju prevazilaženja nedostataka prvobitno razvijenih procesa desaharifikacije melase (generisanje i odlaganje velikih količina otpadnih voda) dolazi do razvoja i implementacije novih tehnologija. Jonoizmenjivačka hromatografija otkrivena 1950-ih u SAD privukla je pažnju tehnologa industrije šećera, tako da značaj primene hromatografskih procesa u desaharifikaciji melase (*eng.* Molasses desugaring by chromatographic process-MDC) naglo raste. Hongisto (1976) i Schoenrock (1983) smatraju se pionirima u istraživanju upotrebe jonoizmenjivača za izdvajanje saharoze iz melase i razvoj MDC procesa primenljivih u industriji šećera (Asadi, 2007). Osnovni princip jonoizmenjivačke hromatografije, a time i MDC procesa, predstavlja odbacivanje jonskih komponenata uz apsorpciju nejonskih komponenata pri prolasku rastvora kroz kolonu napunjenu određenom smolom. U slučaju melase, nesaharozna jedinjenja, kao jonske komponente, se odbacuju i prva napuštaju kolonu (rafinat) dok se saharoza kao nejonska komponenta zadržava u sloju smole i naknadno ispira vodom (ekstrakt). Osim toga, moguće je izolovanje još jedne vredne komponente, betaina u vidu betainske frakcije (Asadi, 2007). MDC procesima omogućeno je izdvajanje do 80% saharoze u vidu kristal šećera, dok se oko 10% saharoze zadržava u frakciji nesaharoznih jedinjenja. Preostalih 10% saharoze zaostaje u sekundarnoj melasi (Schiweck i sar., 2017; Perschak, 1998a). Na slici 4, šematski je prikazan proces desaharifikacije melase šećerne repe jonoizmenjivačke hromatografije. Prvobitno razvijeni sistem za primenu u industriji bio je kontinualni sistem simulirano pokretnih kolona (*eng.* simulated moving bed-SMB) predstavljen 1950-te godine (Hassan i sar., 2016). Tipični sistem simulirano pokretnih kolona sastoji se od osam kolona pri čemu se pozicije ulaza (melasa i voda) i izlaza istovremeno prebacuju na sledeću redno vezanu kolonu u sistemu u određenom vremenskom intervalu. Na ovaj način postiže se simuliranje kretanja jonoizmenjivačke smole (Asadi, 2007).



Slika 4. Desaharifikacija melase šećerne repe primenom hromatografskog procesa

Primena ovakvog hromatografskog sistema omogućava razdvajanje samo dve komponente, saharoze i nesaharoznih jedinjenja. U cilju izdvajanja više komponenti, uključujući betain kao visokovredan proizvod, sistem je dodatno unapređen što je dovelo do razvoja dva kontinualna komercijalno dostupna sistema koji su danas u upotrebi (Asadi, 2007):

- ARI sistem (Amalgamated Research Inc. USA) ili sistem spojenih petlji (eng. Closed Loop Chromatography-CLC)
- FAST sistem (Finnsugar-Applexion Separation Technology)

Prednosti MDC procesa u poređenju sa *Steffen*-ovim procesom su pre svega u mogućnosti razdvajanja većeg broja komponenti prisutnih u melasi (frakcije nesaharoznih jedinjenja, saharoze i betaina) i visokoj efikasnosti procesa bez generisanja otpadnih voda (Asadi, 2007). Međutim, za razliku od *Steffen*-ovog procesa desaharifikacije, proces desaharifikacije melase primenom hromatografije nije moguće sprovesti na zadovoljavajućem nivou ukoliko sadržaj nesaharoznih jedinjenja (koja povećavaju stepen tvrdoće) u melasi koja napaja kolonu prelazi granicu od 3 mg CaO/100 g SM melase (tvrda melasa). Kao posledica uvođenja tvrde melase u hromatografske kolone, jonoizmenjivačka smola unutar kolona brzo gubi sposobnost da efikasno zadržava saharozu usled zasićenja katjonima kalcijuma i magnezijuma. Za postizanje efikasnog razdvajanja komponentata u hromatografskim kolonama neophodno je omekšati melasu što se može postići omekšavanjem retkog soka (dekalifikacija u jonoizmenjivačkim kolonama pre uparavanja) ili omekšavanjem melase (hemijska dekalifikacija melase) (Asadi, 2007). Visok sadržaj bojenih materija u melasi takođe otežava proces desaharifikacije usled bržeg zasićenja smole organskim komponentama.

2.1.4 Primena melase šećerne repe u različitim industrijama

Usled povoljnog i raznovrsnog hemijskog sastava melasa može učestvovati u velikom broju biohemijskih i hemijskih procesa. Zbog toga predstavlja osnovnu sirovinu za veliki broj industrija a takođe i pogodan izvor za izolovanje različitih jedinjenja i bioaktivnih komponentata. Prisustvo značajnih količina ugljenih

hidrata pogodno je za primenu melase kao supstrata u biohemijskim procesima koji predstavljaju osnove fermentacione industrije. Izuzimajući tradicionalnu upotrebu u industriji stočne hrane (hranljivi dodatak i vezivno sredstvo), melasa kao najjeftiniji izvor fermentabilnih šećera, predstavlja sirovinu za proizvodnju pekarskog kvasca i etanola. Pored toga, upotrebom melase kao supstrata (izvora ugljenika) za različite vrste mikroorganizama (kvasce, bakterije, plesni) omogućeno je dobijanje (Kukić, 1995; Šarka i sar., 2013):

- različitih organskih kiselina bez azota (mlečna, buterna, propionska, limunska, itakonska)
- glicerina
- acetona i butanola
- biopolimera (polihidroksi-butirat)
- biosurfaktanata i bioemulgatora
- enzima ili koenzima
- antibiotika i vitamina
- efedrina
- estara masnih kiselina

Pored mogućnosti izdvajanja saharoze i betaina, primenom hromatografskih procesa iz melase je moguće izolovati i aminokiseline.

Upotreba melase u različitim granama prehrambene industrije takođe ima tendenciju rasta. U pekarstvu, nutritivni kvalitet pekarskih proizvoda pre svega u pogledu sadržaja minerala i vitamina a potom i betaina moguće je poboljšati dodatkom određene količine melase. U okviru predtretmana voća i povrća na koji se nadovezuje neki od konvencionalnih postupaka konzervisanja (sušenje, zamrzavanje) najčešće korišćeni proces je osmotska dehidracija koja se može sprovesti uz upotrebu melase kao hipertoničnog rastvora. Proces konzervisanja u industriji mesa koji se bazira na osmotskoj dehidraciji takođe se može poboljšati korišćenjem melase kao medijuma (Filipčev, 2019).

Potencijal melase kao aktivatora u biološkom tretmanu otpadnih voda i zagađenog zemljišta takođe je prepoznat. Novi pravci primene melase šećerne repe okrenuti su ka zaštiti bilja (dodata komponenta u preparatima za zaštitu), održavanju putne infrastrukture (baza materijala za sprečavanje zamrzavanja kolovoza) a takođe i primeni u energetske industriji (sredstvo za likvefakciju lignita) (Šarka i sar., 2013)

Usled promena koje mogu nastati tokom skladištenja melase (taloženje nerastvorljivih komponenata) poželjno je podvrgnuti je prečišćavanju. Cilj prečišćavanja je uklanjanje komponenti koje mogu nepovoljno uticati na proces u kome se melasa dalje obrađuje (npr. uklanjanje inhibitora rasta kvasca pre procesa proizvodnje kvasca) (Athnasios i Quantz, 2017). Najčešće se praktikuje prečišćavanje melase filtracijom (klasična ili membranska), a ukoliko je povećan sadržaj koloidnih komponenata prečišćavanje se sprovodi na razblaženoj melasi (30 do 40°Brix) dodatkom sumporne kiseline i sterilizacijom nakon čega sledi centrifugiranje (Athnasios i Quantz, 2017).

2.2 FORMIRANJE BOJENIH MATERIJA I POSTUPCI ZA DEKOLORIZACIJU MEĐUPROIZVODA U PROCESU PROIZVODNJE ŠEĆERA

Prisustvijo bojenih materija u međuproizvodima i melasi je nepoželjno kako sa aspekta odvijanja operacija u samom procesu proizvodnje šećera i kvaliteta proizvedenog kristal šećera (veća vrednost boje usled ugradnje i/ili adsorpcije bojenih materija na kristale saharoze) tako i iskorišćenja melase (brže zasićenje kolona prilikom desaharifikacije hromatografskim procesom, potencijalni inhibitori rasta pri korišćenju melase kao supstrata). Međutim, praćenjem njihovog sadržaja u pomenutim proizvodima na najlakši način se može odrediti smanjenje sadržaja nesaharoznih jedinjenja što je iskorišćeno u eksperimentalnom delu disertacije.

2.2.1 Bojene materije u procesu proizvodnje šećera: formiranje i klasifikacija

Bojene materije prisutne u melasi predstavljaju grupu nesaharoznih jedinjenja koja mogu izazvati najviše poteškoća pri daljoj upotrebi melase. Bojene materije imaju kompleksnu polimernu strukturu i suspendovane su u soku budući da se ubrajaju u grupu koloidnih materija. Koloidna priroda bojenih materija, pre svega njihovo negativno naelektrisanje, omogućava adsorbovanje na materijale odgovarajućeg naelektrisanja (Asadi, 2007). U samoj repi prisutni su prekursori bojenih materija, dok se u daljem postupku obrade sadržaj bojenih materija povećava kao posledica primene prvenstveno visokih temperatura a potom i promena u kiselosti i baznosti odgovarajućih međuproizvoda nastalih tokom ekstrakcije, uparavanja i kristalizacije. Različita jedinjenja prisutna u repi i njenom soku pri određenoj temperaturi i pH vrednosti sredine učestvuju u odvijanju kompleksnih reakcija koje kao rezultat daju obojene produkte-bojene materije (Asadi, 2007; Schlumbach i sar., 2017). U zavisnosti od uslova, komponente koja učestvuje u reakciji kao i tipa reakcije nastaju različite vrste bojenih materija koje su navedene u daljem tekstu. U tabeli 3 prikazane su operacije u tehnološkom postupku proizvodnje šećera u kojima dolazi do formiranja određenih bojenih materija.

Tabela 3. Operacije u tehnološkom postupku proizvodnje šećera iz šećerne repe i bojene materije koje se tokom njih formiraju (Erdoğan i sar., 1996; Coca i sar., 2004; Olbrich, 1963)

Operacija	Bojene materije				
	Melanini	Melanoidini	Karameli	Produkti alkalne razgradnje heksoza	Kompleksi gvožđa i polifenola
Ekstrakcija	✓	×	×	×	✓
Prečišćavanje soka	×	✓	×	✓	✓
Uparavanje	×	✓	✓	×	✓
Kristalizacija	×	✓	✓	×	✓

✓ - formiranje bojenih materija

×

Bojene materije nastale tokom procesa proizvodnje šećera podeljene su u dve grupe (Schlumbach i sar., 2017):

- Bojene materije nastale dejstvom enzima: melanini
- Neenzimske bojene materije: melanoidini, karameli, produkti alkalne razgradnje heksoza, kompleksi gvožđa i polifenola

Budući da se temperatura smatra glavnim uzrokom nastanka bojenih materija takođe je zastupljena podela bojenih materija na one koje nastaju pri nižim temperaturama (melanini) i bojene materije koje nastaju pri povišenim temperaturama (melanoidini, karameli) (Asadi, 2007). U interesu šećerana je izdvajanje prvobitno prisutnih bojenih materija kao i bojenih materija formiranih tokom procesa i njihovo akumuliranje u melasi. Obojenost melase prvenstveno zavisi od prisustva sledećih vrsta bojenih materija: melanoidina, produkata alkalne razgradnje heksoza i karamela čiji je udeo u ukupnom sadržaju bojenih materija 14%, 70% i 16%, respektivno (Kukić, 1995). Prema Olbrich-u (1963) pored navedenih, dodatne bojene materije prisutne u melasi su i kompleksna jedinjenja polifenola i gvožđa. Fizičko ponašanje svake od prisutnih grupa bojenih materija u melasi se razlikuje tako da je boja melase generalno gledano izuzetno nestalna (Olbrich, 1963). Prosečna vrednost boje melase (određene na 420 nm) je u intervalu od 40 000 do 70 000 IJ (internacionalnih jedinica) i razlikuje se među fabrikama kao i na dnevnom nivou u istoj fabrici (Asadi, 2007).

2.2.1.1 Melanini

Melanini su bojene materije koje nastaju kao produkti oksidacije fenola (tirozin) i reakcija fenola i amina. Fenoli su uglavnom bezbojni prekursori prisutni u repi i trsci s tom razlikom da fenoli iz repe imaju veći sadržaj azota. Oksidacija fenola učestalija je u prisustvu enzima polifenoloksidaze što za posledicu ima formiranje tamnih žuto-braon pigmenata velike molekulske mase koji se nazivaju melanini. Formiranje melanina u procesu proizvodnje šećera iz repe javlja se usled oksidacije ćelijskih supstanci, odnosno tirozina prvenstveno prilikom rezanja repe na rezance i u fazi ekstrakcije ukoliko se odvija u prisustvu vazduha. Nastali melanini su nerastvorni u vodenim rastvorima, adsorbuju se na kristale kalcijum karbonata i talože u postupku prečišćavanja soka, tako da se najčešće uklanjaju iz soka i ne dospevaju u melasu. Ukoliko se ipak desi da

ostanu u soku nakon karbonatacije mogu izazvati tamnjenje kristala šećera (Buchholz i sar., 1998; Schlumbach i sar., 2017).

2.2.1.2 Melanoidini

Melanoidini su tamnobraon produkti velike molekulske mase koji nastaju u poslednjoj fazi kompleksne *Maillard*-ove reakcije. Ova neenzimska reakcija odvija se u termički tretiranoj hrani između redukujućih šećera i jedinjenja koja sadrže slobodne amino grupe (peptidi, aminokiseline) (Liakos i Lazaridis, 2016). Veći sadržaj azota u repi pri poređenju sa trskom, indukuje formiranje melanoidina usled *Maillard*-ovih reakcija koje počinju da se odvijaju već pri niskim procesnim temperaturama (ekstrakcija). Povoljni uslovi uspostavljeni u narednim fazama procesa (prečišćavanje, uparavanje, kristalizacija) dalje favorizuju odvijanje *Maillard*-ovih reakcija (tabela 3) (Schlumbach i sar., 2017). Odvijanje *Maillard*-ovih reakcija a time i formiranje melanoidina zavisi od više procesnih parametara, prvenstveno temperature, pH sredine, vremena zagrevanja, sadržaja vode, prirode i koncentracije reaktanata (Nooshkam i sar., 2019). Sa povećanjem pH ili temperature dolazi do povećanja reaktivnosti između redukujućih šećera i amino grupa a time i stepena odvijanja *Maillard*-ovih reakcija. Takođe, prisustvo katjona bakra i gvožđa deluje katalitički na navedenu reakciju. *Maillard*-ove reakcije odvijaju se značajno brže na visokim temperaturama (>89°C) (Schlumbach i sar., 2017) u alkalnoj sredini (pH 6 do 9) kao i u sokovima veće koncentracije (80 do 90°Brix) (Coca i sar., 2004). Iako se formirani melanoidini mogu ukloniti tokom prečišćavanja soka, u ovoj fazi takođe dolazi i do povećanja stepena inverzije saharoze što za posledicu ima povećanje koncentracije redukujućih šećera koji učestvuju u reakciji formiranja melanoidina. Usled toga odvijanje *Maillard*-ovih reakcija omogućeno je pri daljem izlaganju soka visokim temperaturama (do 120°C) u dužem vremenskom periodu tokom uparavanja i kristalizacije (Coca i sar., 2004). Osim toga, u navedenim operacijama takođe dolazi i do intenziviranja boje soka usled polimerizacije već prisutnih melanoidina (Schlumbach i sar., 2017). Imajući u vidu da je formiranje melanoidina omogućeno u gotovo svim fazama procesa proizvodnje šećera (tabela 3), jedna su od komponenti koja ostaje akumulirana u melasi. Intenzitet obojenosti melase prvenstveno potiče od melanoidina, iako su prisutni u najmanjoj količini, budući da je intenzitet boje melanoidina 5 do 6 puta veći od intenziteta obojenosti ostalih prisutnih bojenih materija (Kukić, 1995).

Melanoidini predstavljaju kisele komponente koje po prirodi poseduju negativno naelektrisanje (Coca i sar., 2004; Wang i sar., 2011). Stoga, tehnike koje se primenjuju za uklanjanje melanoidina sa različitom stepenom uspešnosti su: adsorpcija, koagulacija, UV/H₂O₂ oksidacija, elektrohemijske metode, ozonizacija, membranska separacija i uparavanje (Liakos i Lazaridis, 2016).

2.2.1.3 Produkti alkalne razgradnje heksoza (ADH)

Produkti alkalne razgradnje heksoza (*eng.* alkaline degradation products of hexoses-ADH) zajedno sa melanoidinima odgovorni su za do 80% boje u soku šećerne repe (Coca i sar., 2004). Preduslov za formiranje produkata alkalne razgradnje heksoza je inverzija saharoze (razlaganje na glukozu i fruktozu) koja se odvija u kiseloj sredini. Nastali monosaharidi (prvenstveno fruktoza) u alkalnoj sredini podležu reverzibilnim i ireverzibilnim transformacijama (enolizacija i izomerizacija monosaharida) na koje se nadovezuju ireverzibilne reakcije alkalne razgradnje čiji je finalni produkt organska kiselina (karboksilna kiselina). Po broju prisutnih C atoma, proizvodi ovih reakcija se svrstavaju u dve grupe. Prvu grupu čine karboksilne kiseline sa $\leq C_6$ atoma (mlečna, sirćetna, oksalna) koje predstavljaju bezbojne proizvode i svojim kiselim karakterom doprinose inverziji saharoze a time daljem intenziviranju *Maillard*-ovih reakcija (Davis, 2001; Schlumbach i sar., 2017). Karboksilne kiseline sa $>C_6$ atoma ubrajaju se u drugu grupu produkata koji su tamnije braon boje i mogu nastati u značajnim količinama (Coca i sar., 2004; Schlumbach i sar., 2017). Faktori koji utiču na brzinu i tok reakcije alkalne razgradnje su pH sredine, temperatura, koncentracija monosaharida i priroda upotrebljenog alkalnog sredstva. Prisustvo dvovalentnih katjona kao što su kalcijum i magnezijum takođe ubrzava razgradnju monosaharida i utiče na sastav finalnog produkta reakcije. Formiranje produkata alkalne razgradnje heksoza dešava se tokom faze prečišćavanja soka (tabela 3, karbonatizacija) kada temperatura raste do 85°C a sredina postaje alkalna (pH 11–12) te dospevaju u melasu (Coca i sar., 2004).

2.2.1.4 Karameli

Karameli predstavljaju proizvode termičke razgradnje saharoze koji se formiraju pri zagrevanju koncentrovanih šećernih sirupa u takozvanoj reakciji karamelizacije (Coca i sar., 2004). Prilikom odvijanja reakcije karamelizacije, saharoza se razgrađuje do monosaharida koji podležu polimerizaciji, izomerizaciji i dehidrataciji pri čemu nastaju raznovrsni produkti koloidne

prirode (Schlumbach i sar., 2017). Neophodni uslovi za odvijanje reakcije karamelizacije su visoke temperature i pH vrednost sredine 3 do 9. U pogledu temperature, više autora navodi različite temperature koje iniciraju pokretanje reakcije karamelizacije počevši od $>159^{\circ}\text{C}$ (Schlumbach i sar., 2017), preko 185°C (Asadi, 2007) do temperatura $>210^{\circ}\text{C}$ (Coca i sar., 2004). U zavisnosti od temperature i vremena izloženosti temperaturi, nastali produkti daju žuto ili braon obojene rastvore (Coca i sar., 2004). Međutim, reakcija karamelizacije kao proces nastajanja bojenih materija u soku ne smatra se relevantnom jer su za odvijanje ove reakcije neophodne visoke temperature koje se u proizvodnom procesu ne postižu (ostaju ispod $159,85^{\circ}\text{C}$) (Asadi, 2007; Schlumbach i sar., 2017). Ipak, prisustvo nečistoća u niskim koncentracijama, pre svega gvožđa, utiče na snižavanje temperature na kojoj je omogućena karamelizacija i za 40°C . Na ovaj način, stvaraju se povoljni uslovi za odvijanje karamelizacije tokom proizvodnog procesa pri uparavanju retkog soka usled primene visokih temperatura (Coca i sar., 2004). Pojedini autori smatraju da reakcija karamelizacije zapravo predstavlja jedan segment kompleksne *Maillard*-ove reakcije i navode da je stoga nepotrebno smatrati karamele i melanoidine različitim vrstama bojenih materija (de Bruijn, 1998).

2.2.1.5 Kompleksna jedinjenja polifenola i gvožđa

U epidermu glave repe prisutno je jedinjenje pirokatehol u količini od 0,02% koje u reakciji sa gvožđem stvara kompleksno jedinjenje odgovorno za žutčkasto-zelenkastu boju soka. Nastalo kompleksno jedinjenje se u potpunosti ne uklanja tokom prečišćavanja soka i može se naći u melasi kao sporednom proizvodu (Olbrich, 1963).

Sumarno, uzimajući u obzir navode više autora, bojene materije koje su u najvećoj meri zastupljene u melasi su melanoidini, karameli, produkti alkalne razgradnje heksoza i kompleksna jedinjenja polifenola i gvožđa (Olbrich, 1963; Kukić, 1995). Redukovanje sadržaja pomenutih bojenih materija i drugih korišćenih agenasa u proizvodnom procesu nameće se kao imperativ u cilju izdvajanja saharoze iz melase kao i primene melase u različitim industrijama.

2.2.2 Postupci za dekolorizaciju međuproizvoda u procesu proizvodnje šećera

Od rastvorljivih nesaharoznih jedinjenja u šećernoj repi 30% do 40% na masu repe biva uklonjeno tokom prečišćavanja ekstrakcionog soka u operacijama alkalizacije i karbonatacije (taloženje Ca^{2+} i Mg^{2+} jona, pektina, proteina, melanina). Deo ovih nesaharoznih jedinjenja ipak zaostaje u soku i ometa potpunu kristalizaciju saharoze što dovodi do formiranja melase u kojoj su skoncentrisana preostala nesaharozna jedinjenja (Asadi, 2007). Pored operacija alkalizacije i karbonatacije koje su sastavni deo procesa proizvodnje šećera, smanjenje sadržaja nesaharoznih jedinjenja u međuproizvodima i sporednim proizvodima industrije šećera može se postići uvođenjem određenih kontrolnih mera tokom procesa kao i uvođenjem dodatnih postupaka. Cilj uvođenja dodatnih postupaka je uklanjanje što veće količine nesaharoznih jedinjenja, naročito bojenih materija, iz retkog soka čime se smanjuje mogućnost ugradnje u kristal saharoze i povećanje prinosa melase.

Kako bi se kontrolisao nastanak bojenih materija (melanoidina, produkata alkalne razgradnje heksoza i karamela) tokom procesa proizvodnje šećera, potrebno je preduzeti sledeće mere i/ili primeniti dodatne postupke (Coca i sar., 2004):

- Snižavanje temperature i vremena zadržavanja soka pri uparavanju i kristalizaciji
- Kontrolisanje inverzije saharoze i koncentracije invertnog šećera tokom procesa-dodatak krečnog mleka u ekstrakcioni sok transformiše monosaharide iz inverta u termostabilne komponente na taj način sprečavajući njihovu dalju reakciju sa amino kiselinama iz soka
- Upotreba opreme od nerđajućeg čelika i sprečavanje nastanka korozije-prisustvo katjona bakra i gvožđa, kao i soli gvožđa može imati katalitički efekat na reakcije u kojima dolazi do obrazovanja bojenih materija
- Izbegavanje direktnog kontakta soka i zagrejanih metalnih površina posebno pri kristalizaciji
- Izbegavanje recirkulacije međuproizvoda niskog kvaliteta (malog kvocijenta čistoće)
- Formiranje uniformnih kristala pri kristalizaciji-aglomerati sadrže obojeni matični sirup

- ▣ Uvođenje tretmana sumpor dioksidom (SO₂) (sulfatacije) ili kiseonikom odnosno inhibiranje *Maillard*-ove reakcije i reakcije degradacije saharoze
- ▣ Upotreba specifičnih postupaka za dekolorizaciju soka-primena jonoizmenjivačkih smola ili adsorbenata (dijatomejska zemlja, aktivni ugalj, Ca₃(PO₄)₂).

Dodatni postupci za prečišćavanje retkog soka koji se najčešće upotrebljavaju mogu se podeliti u dve osnovne grupe (Petrov, 1994a):

- ▣ Postupci kojima se smanjuje obojenost soka ili se nepoželjna nesaharozna jedinjenja prevode u inaktivirani oblik. Izdvojena količina nesaharoznih jedinjenja ovim tretmanima je vrlo mala pa kvocijent čistoće soka ostaje nepromenjen. Ovde se ubrajaju postupci sulfatacije i oksidacije soka kao i tretman adsorbentima (prvenstveno aktivnim ugljem)
- ▣ Postupci kojima se izdvaja značajna količina nesaharoznih jedinjenja iz soka a kvocijent čistoće i iskorišćenje šećera se značajno poboljšavaju. Ovde se ubrajaju različiti postupci koji uključuju primenu jonoizmenjivačkih smola.

Tabela 4. Efekti primenjenih postupaka dekolorizacije na određene vrste bojenih materija koje se javljaju u procesu proizvodnje šećera (Davis, 2001)

Postupak	Bojene materije			
	Melanoidini	Karameli	Produkti alkalne razgradnje heksoza	Prekursori bojenih materija
Karbonatacija	✓	✓	!	
Sulfitacija	✓			✓
Oksidacija				✓
Adsorpcija na aktivnom uglju	✓	✓	×	
Jonoizmenjivačke smole	✓	×	✓	

✓ - uklanjanje bojenih materija

×

! - formiranje bojenih materija

U tabeli 4 prikazani su postupci koji se najčešće primenjuju za dodatno prečišćavanje (prvenstveno uklanjanje bojenih materija-dekolorizaciju) međuproizvoda u procesu proizvodnje šećera i njihov uticaj na prisutne bojene materije. Efikasnost navedenih postupaka dekolorizacije u ogromnoj meri zavisi od osobina koje ispoljava bojena materija pri određenim uslovima. Među najznačajnije osobine ubrajaju se stepen jonizacije date komponente koji je u direktnoj zavisnosti od pH sredine kao i polarnost komponente koja se izdvaja (Davis, 2001).

2.2.2.1 Sulfitacija

Smanjenje obojenosti prečišćenog soka može se postići uvođenjem sumpor dioksida (SO_2) odnosno sulfitacijom što se često praktikuje u fabrikama u cilju sprečavanja odvijanja reakcija enzimskog i neenzimskog tamnjenja, degradacije saharoze kao i vezivanja formaldehida-prekursora bojenih materija (Coca i sar., 2004). Sumpor dioksidom se obično tretira retki sok pre uparavanja ili standardni/matični sirup pre kristalizacije. Sulfitacijom se ne povećava kvocijent čistoće soka jer inaktivirane bojene materije ostaju u soku kao nesaharozna jedinjenja (Asadi, 2007). Princip sulfitacije zasniva se na formiranju sumporaste kiseline koja nastaje nakon dodatka SO_2 u sok pri reakciji sa vodom. Nastala sumporasta kiselina predstavlja jako redukciono sredstvo i deluje na dva načina (Asadi, 2007):

- Smanjuje obojenost soka-sulfitni joni deluju direktno na bojene materije i smanjuju obojenost. Pored toga, afinitet vodoničnih jona sumporaste kiseline ka ugrađivanju u strukturu bojenih materija doprinosi smanjenju njihovog sadržaja. Usled odvijanja obe reakcije postiže se smanjenje obojenosti soka i do 30%.
- Prevencija nastanka bojenih materija-sulfitni joni su efikasni u blokiranju karbonilne grupe redukujućih šećera čime onemogućavaju odvijanje *Maillard*-ovih reakcija. Na ovaj način sok je zaštićen od tamnjenja tokom izlaganja visokim temperaturama u narednim fazama procesa. Šećer proizveden u procesu gde je sprovedena sulfitacija manje je sklon tamnjenju tokom skladištenja.

Pored navedenih prednosti, primena sulfitacije ispoljava i dva nedostatka (Asadi, 2007):

- Smanjenje alkalnosti soka-sulfitacija dovodi do smanjenja alkalnosti za 0,01% usled zamene alkalnog karbonata neutralnim sulfitom
- Smanjuje pH vrednost soka-sulfitacijom se obično redukuje pH vrednost soka za oko 0,5 pri standardnoj upotrebi.

2.2.2.2 Oksidacija soka

Za dekolORIZACIJU soka moguće je primeniti i oksidaciona sredstva. Ovo se prvenstveno odnosi na aeraciju soka kiseonikom ili primenu jačeg oksidacionog sredstva kao što je ozon (O_3) ili vodonik peroksid (H_2O_2). Mehanizam delovanja oksidacionih sredstava vezuje se za nastanak slobodnih radikala koji pokazuju veliki afinitet ka osetljivim funkcionalnim grupama podložnim oksidaciji. Priroda i pravac delovanja nastalih radikala zavise od karakteristika rastvora pre svega od pH vrednosti. Dodatkom ozona u neutralnoj ili kiseloj sredini nastaje kiseonikov radikal koji ne reaguje sa molekulom saharoze dok u alkalnoj nastaje hidroksil radikal koji reaguje i sa molekulom saharoze što dovodi do gubitaka. Pozitivne efekte pri oksidaciji soka bez gubitka saharoze moguće je postići održavanjem neutralne ili kisele sredine (Davis, 2001). Primena intenzivne oksidacije tokom ekstrakcije i prečišćavanja (alkalizacije i karbonatacije) doprinosi smanjenju obojenosti retkog soka od 20% do 40% i povećanju njegove termostabilnosti. Primenom H_2O_2 znatno se povećava efekat obezbojavanja koji je izraženiji sa povećanjem količine dodatog sredstva. Pored obezbojavanja, H_2O_2 ispoljava i baktericidan efekat a dodatne prednosti su lako doziranje i razgradnja neutrošenog dela u soku pri čemu ne dolazi do povećanja količine nesaharoznih jedinjenja (Petrov, 1994a).

Tri glavna efekta oksidacionih sredstava su (Davis, 2001):

- razgradnja bojenih materija, posebno onih koje se lako ugrađuju u kristal saharoze (kompleksi gvožđa i polifenola, ADH, melanoidini)
- razgradnja prekursora bojenih materija čime se ograničava nastanak bojenih materija u narednim fazama procesa
- povećanje stepena jonizacije bojenih materija čime se poboljšava uklanjanje bojenih materija na karbonataciji

Budući da se oksidacionim sredstvima tretira prvenstveno ekstrakcioni sok, postupak oksidacije treba da prati operacija prečišćavanja odnosno karbonatacije kako bi se produkti oksidacije uklonili i sprečilo ponovno formiranje bojenih materija iz nastalih produkata oksidacije (Davis, 2001).

2.2.2.3 Adsorpcija na aktivnom uglju

Dekolorizacija soka upotrebom aktivnog uglja pokazala se kao adekvatan dodatni postupak koji je našao svoju primenu u fabrikama.

Aktivni ugalj ispoljava veliku efikasnost u zadržavanju bojenih materija zahvaljujući poroznoj strukturi i veoma velikoj specifičnoj površini (500–3000 m²/g) (Davis, 2001; Otowa i sar., 1997) kao i pozitivnom površinskom naelektrisanju. Mehanizam delovanja zasniva se na međusobnom privlačenju većinom negativno naelektrisanih bojenih materija i pozitivnih funkcionalnih grupa aktivnog uglja (Asadi, 2007). Površinske sile (*van der Waals-ove* i *London-ove* sile) stvaraju jaču privlačnost između površine aktivnog uglja i molekula bojenih materija u poređenju sa privlačnim silama među molekulima bojenih materija i rastvora šećera te na taj način omogućavaju jaku fizičku adsorpciju bojenih materija. Pored toga, aktivni ugalj sadrži i kiseonične funkcionalne grupe (karboksilna, laktonska, hidroksilna, fenolna) (Tessmer i sar., 1997) prisutne u manjem broju (zavisno od načina aktivacije) koje mogu učestvovati u hemisorpciji polarnih molekula, tako da bojene materije mogu biti istovremeno zadržane bilo fizičkom bilo hemijskom adsorpcijom. Kao rezultat, aktivni ugalj daje visok procenat dekolorizacije međuproizvoda (80%) iako nije specifičan za određenu vrstu bojenih materija dok je veoma efikasan u uklanjanju fenolnih jedinjenja i flavonoida. Razlog efikasnog uklanjanja fenolnih jedinjenja i flavonoida je njihova sposobnost da difunduju dublje u pore aktivnog uglja usled male veličine, pronalaze i pravilno se orijentišu ka adsorpcionim mestima koja su nedostupna velikim polimernim molekulima (Davis, 2001). Pored bojenih materija, aktivnim ugljem moguće je delimično ukloniti i druga nesaharozna jedinjenja kao što su komponente koje izazivaju mirise i komponente koje stvaraju penu (saponini), a takođe i neprijatan ukus (Asadi, 2007).

U zavisnosti od granulacije aktivni ugalj se može koristiti u vidu nagrađenog sloja na filterima u količini od 0,05% do 0,2% na suhu materiju soka koji se filtrira ili punjenja za adsorpcione kolone (Asadi, 2007; Petrov, 1994a).

Tri najznačajnija faktora koja utiču na efikasnost dekolorizacije primenom aktivnog uglja su (Asadi, 2007; Petrov, 1994a):

- vreme kontakta između soka i aktivnog uglja (20 minuta)
- količina aktivnog uglja (optimalna količina 0,4–0,6%)
- temperatura soka (80°C)

U šećeranama, aktivni uglj se koristi za dekolorizaciju retkog, gustog soka i matičnog sirupa u dva oblika kao praškasti (PAU; *eng.* powdered activated carbon-PAC; <40 μ m) i granularni (GAU; *eng.* granular activated carbon-GAC; 0,5–4 mm). PAU se dodaje direktno u zagrejani sok (80°C) uz mešanje a njegova efikasnost u uklanjanju bojениh materija je oko 50%. Primena PAU-a je preporučljiva za sokove sa sadržajem suve materije od 55% do 60%. Dekolorizacija GAU-om sprovodi se kontinualno pri protivstrujnom režimu u kolonama sa fiksiranim ili pokretnim slojem navedenog aktivnog uglja. Stanica za dekolorizaciju sastoji se od dve kolone koje su operativne dok se u trećoj vrši regeneracija iskorišćenog GAU-a. Sok zagrejan na 85°C uvodi se u kolonu sa dna i kreće se naviše, suprotno od kretanja GAU-a, te napušta kolonu na vrhu. Deo iskorišćenog aktivnog uglja u dnu kolone izvodi se sa dna i šalje na regeneraciju dok se regenerisani kao dopuna uvodi sa vrha kolone (Asadi, 2007). Primenom ovog postupka smanjuje se sadržaj flavonoida, karamela i melanoidina u soku i sirupima (Davis, 2001).

2.2.2.4 Jonoizmenjivačke smole

Sa porastom dostupnosti različitih tipova jonoizmenjivačkih smola intenzivira se njihova upotreba za dekolorizaciju međuproizvoda industrije šećera čime polako potiskuju upotrebu aktivnog uglja (Perschak, 1998b). Jonoizmenjivačke smole se u industriji šećera koriste za dekolorizaciju gustog soka i matičnog sirupa (Asadi, 2007) kao i za dejonizaciju retkog soka ili melase (Petrov, 1994a; Kukić, 1995). Priroda bojениh materija u rastvorima šećera, koje su uglavnom anjonske i imaju veliku molekulsku masu, određuje tip jonoizmenjivačkih smola koje će se primeniti. Jake bazne anjonske smole sa kvaternom amino funkcionalnom grupom u obliku hlorida (Amberlite 900 i Dowex MSA-1) koje su u osnovi akrilni ili stiren-divinilbenzen polimeri, pokazale su se kao odgovarajuće za obezbojavanje međuproizvoda u industriji šećera (Asadi, 2007; Davis, 2001). Jedan od glavnih mehanizama delovanja jonoizmenjivačke smole je izmena anjonske grupe molekula bojениh materija sa jonima hlorida u matrici smole. Međutim dolazi i do konkurentnih reakcija na mestima izmene jona usled prisustva neobojenih organskih i neorganskih molekula koji su u mogućnosti da zauzmu mesta predviđena za adsorpciju bojениh materija. Veličina molekula ovde takođe igra veliku ulogu jer molekuli moraju difundovati u pore smole te prednost imaju manji molekuli. Pored toga, fizička adsorpcija se pokazala jednim od značajnih mehanizama zadržavanja bojениh materija, vezivanjem preko

hidrofobnih veza i *van der Waals*-ovih sila kao i u slučaju aktivnog uglja. Putem kog mehanizma će se izvršiti vezivanje bojenih materija zavisi od njihovog stepena jonizacije koji je s druge strane zavistan od pH vrednosti soka i prisustva drugih organskih i neorganskih komponenata u soku. Preporuka je da se pH soka održava između 8 i 9 kako bi se povećala jonizacija bojenih materija i omogućilo njihovo potpunije uklanjanje putem izmene jona (Davis, 2001).

2.3 ADSORPCIJA

Adsorpcija ima široku primenu u različitim industrijama usled jednostavnosti izvođenja samog procesa, prilagodljivosti različitim tehničkim i procesnim uslovima kao i relativno niskim operativnim troškovima. Generalno gledano, celokupna isplativost procesa adsorpcije vezuje se za vrstu primenjenog adsorpcionog sredstva, mogućnost njegovog odlaganja i regeneracije, postavku opreme i neophodne procesne uslove (Al-Senani i Al-Fawzan, 2018).

2.3.1 Osnovni principi adsorpcije

Proces adsorpcije predstavlja površinski fenomen akumuliranja atoma, molekula ili jona na graničnoj površini dve faze koje mogu biti čvrsta i gasovita ili čvrsta i tečna. Za odvijanje procesa adsorpcije odgovoran je disbalans privlačnih sila među atomima na površini čvrste faze. Čvrsta faza na čijoj površini se dešava adsorpcija naziva se adsorbent dok se komponenta koja se vezuje na čvrstu fazu naziva adsorbatom. Proces adsorpcije uključuje prenos mase iz gasovite ili tečne faze na površinu čvrste faze usled uspostavljanja fizičkih veza (*van der Waals*-ove sile) ili odigravanja hemijskih reakcija (izmena jona) između molekula adsorbata i adsorbenta na odgovarajućim aktivnim mestima. Stoga, u zavisnosti

od prirode interakcije, razlikujemo fizičku adsorpciju ili fizisorpciju i hemijsku adsorpciju ili hemisorpciju (Tareq i sar., 2019). Fizičku adsorpciju karakterišu reverzibilnost procesa kao i mogućnost vezivanja adsorbata na bilo kom aktivnom mestu na površini adsorbenta. Nasuprot tome, hemijska adsorpcija se smatra ireverzibilnim procesom i omogućava vezivanje adsorbata samo na određenim aktivnim mestima što je čini specifičnom (Faust i Aly, 1987). Osnovne razlike između fizičke i hemijske adsorpcije, pored mehanizma vezivanja, su i u brzini odvijanja procesa, vrsti reakcije, entalpiji procesa, potrebnoj energiji aktivacije i adsorpcionoj slojevitosti (Crittenden i sar., 2012). Procesi fizičke i hemijske adsorpcije se veoma često dešavaju simultano i ispoljavaju uzajamni uticaj (Tareq i sar., 2019).

Efikasnost procesa adsorpcije zavisi od više parametara među kojima su najznačajniji (Tareq i sar., 2019):

- karakteristike adsorbenta
- karakteristike adsorbata,
- procesni uslovi pri kojima dolazi do adsorpcije.

Pri promeni nekog od navedenih parametara može doći do otpuštanja adsorbata sa površine adsorbenta nazad u gasovitu ili tečnu fazu. Ovaj proces suprotan procesu adsorpcije poznat je kao desorpcija (Sovilj, 2004).

Budući da se adsorpcija odvija na površini adsorbenta, efikasnost adsorpcije u najvećoj meri zavisi od specifične površine adsorbenta. Osobine kao što su poroznost i veličina čestica adsorbenta igraju glavnu ulogu u povećanju njegove specifične površine i osnovni su preduslovi za industrijsku primenu. Pored toga, efikasan adsorbent mora posedovati dobre mehaničke karakteristike kako bi se povećala otpornost na abraziju kao i adekvatnu dinamičku i statičku aktivnost kako bi lako adsorbovao molekule adsorbata na aktivnim mestima (Tareq i sar., 2019; Sovilj, 2004).

Karakteristike adsorbovane komponente takođe značajno utiču na efikasnost procesa adsorpcije. Slabija rastvorljivost adsorbata u tečnoj fazi, kompatibilnost veličine molekula adsorbata i veličine pora adsorbenta, kao i njihova slična polarnost su preduslovi za efikasniju adsorpciju (Tien, 2019; Kukić, 2016).

Od primenjenih procesnih uslova najviše uticaja ispoljavaju temperatura, pH sredine, vreme kontakta, koncentracija adsorbata u tečnoj fazi kao i prisustvo interferirajućih ili konkurentnih komponenata (Faust i Aly, 1987; Blagojev, 2019).

Kompleksni proces adsorpcije moguće je objasniti preko adsorpcione ravnoteže, kinetike adsorpcije i dinamike adsorpcije ukoliko se radi o kontinualnim sistemima.

Adsorpcionom ravnotežom naziva se trenutak uspostavljanja ravnoteže između koncentracije adsorbata na površini adsorbenta i koncentracije adsorbata u tečnoj ili gasovitoj fazi. Adsorpciona ravnoteža specifična je za svaki sistem budući da je zavisna od međusobne interakcije adsorbata i adsorbenta kao i od procesnih uslova. Cilj ispitivanja adsorpcione ravnoteže je utvrđivanje optimalnih procesnih uslova za odigravanje adsorpcije i primena opreme adekvatne konfiguracije. Uspostavljanje adsorpcione ravnoteže najčešće se prikazuje pomoću adsorpcionih izoterma (Faust i Aly, 1987). Adsorpciona izoterma predstavlja matematički izraz kojim se opisuje ravnotežna zavisnost količine adsorbata adsorbovanog po jedinici mase adsorbenta i preostale količine adsorbata u tečnoj fazi pri konstantnoj temperaturi. Ovi matematički izrazi formiraju se na osnovu eksperimentalnih podataka a najpoznatije su Frojndlihova (Freundlich) i Lengmirova (Langmuir) adsorpciona izoterma (Sovilj, 2004). Unapređenjem pomenutih adsorpcionih izoterma razvijene su nove od kojih su često u primeni Temkinova izoterma (Temkin i Levich, 1946), Dubinin-Raduškevičeva (Dubinin i Radushkevich, 1947), Brunauer-Emmett-Teller izoterma (BET) (Brunauer i sar., 1938) i druge.

Uspostavljanje adsorpcione ravnoteže u realnim sistemima ne dešava se trenutno i u velikoj meri zavisi od stepena poroznosti površine adsorbenta. Prenos mase iz tečne faze do aktivnih mesta na površini adsorbenta ograničen je otporima prenosa mase koji diktiraju vreme neophodno za uspostavljanje ravnoteže. Uticaj vremena na proces adsorpcije definiše se adsorpcionom kinetikom što podrazumeva da sa povećanjem vremena kontakta raste i količina adsorbovanog adsorbata čime se smanjuje njegova koncentracija u tečnoj fazi. Cilj ispitivanja **kinetike adsorpcije** je utvrđivanje mehanizma koji utiče na brzinu postizanja adsorpcione ravnoteže, kao i određivanje karakterističnih parametara prenosa mase. Adsorpciona kinetika takođe zavisi od karakteristika adsorbenta i adsorbata i procesnih uslova. Proces adsorpcije odvija se u fazama koje se nadovezuju prema sledećim mehanizmima (Blagojev, 2019; Pap, 2017).

- ▣ transport molekula adsorbata iz tečne faze do hidrodinamičkog graničnog sloja koji obavlja čestice adsorbenta

- transport molekula adsorbata kroz hidrodinamički granični sloj do spoljašnje površine adsorbenta-spoljašnja difuzija
- transport molekula adsorbata kroz unutrašnje kanale porozne čestice adsorbenta-unutrašnja difuzija
- energetska interakcija između molekula adsorbata i aktivnih mesta adsorbenta koja je u slučaju hemisorpcije jaka (slična kovalentnim vezama), a u slučaju fizičke adsorpcije slabija (slična *van der Waals*-ovim silama).

Ukupnu brzinu a time i kinetiku adsorpcije određuje faza koja se odvija najsporije. Pretpostavke su da se prva i poslednja faza odigravaju najbrže tako da brzina adsorpcije prvenstveno zavisi od difuzije kroz hidrodinamički granični sloj-spoljašnje difuzije i/ili difuzije unutar kanala poroznih čestica adsorbenta-unutrašnje difuzije. Sporija od ove dve faze određuje kinetiku celog procesa, na osnovu uticaja određenih parametara. Spoljašnja difuzija zavisna je od hidrodinamičkih parametara u sistemu kao što su brzina mešanja pri diskontinualnoj i protok pri kontinualnoj adsorpciji. Sa povećanjem brzine mešanja/protoka redukuje se debljina hidrodinamičkog graničnog sloja čime se omogućava brža difuzija komponenta iz tečne faze. Nasuprot tome, unutrašnja difuzija je u potpunosti nezavisna od navedenih hidrodinamičkih parametara. Uticaj veličine prečnika čestice adsorbenta izražen je i pri spoljašnjoj i pri unutrašnjoj difuziji usled promene veličine dodirne površine i promene putanje difuzije (Pap, 2017). Matematički, kinetiku adsorpcije moguće je opisati kinetičkim modelima (modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovičev model i drugi) i difuzionim modelima (modeli spoljašnje i unutrašnje difuzije i drugi) (Russo i sar., 2017).

Adsorpcija iz tečne faze predstavlja najčešće primenjeni vid adsorpcije u prehrambenoj industriji (uklanjanje bojenih materija iz šećernih rastvora i jestivih ulja) i u tretmanu voda (uklanjanje metala i komponenta organskog porekla iz vode za piće i otpadnih voda).

Proces adsorpcije u praksi, nezavisno od agregatnog stanja medijuma, može se izvesti diskontinualno (šaržno), polukontinualno (periodično) ili kontinualno (Sovilj, 2004).

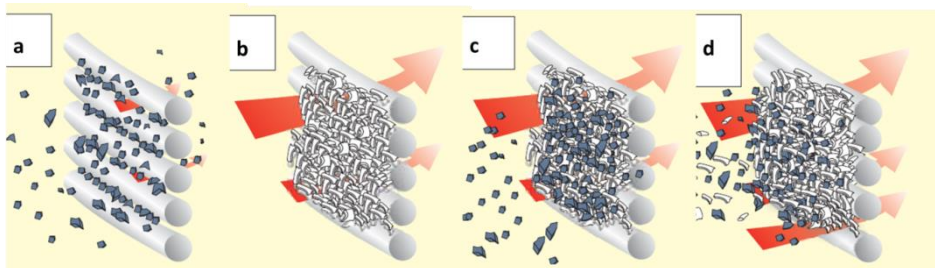
2.3.2 Diskontinualna adsorpcija

Diskontinualna (šaržna) adsorpcija najčešće se primenjuje u cilju izdvajanja željenih komponenata iz tečnih sistema posebno u slučajevima kada se raspolaže sa malim količinama ovih sistema. Sam proces adsorpcije odvija se u reakcionom sudu koji sadrži tečnu fazu sa prisutnim komponentama i određenu količinu dodatog adsorbenta. Intenzivnim mešanjem omogućava se ostvarivanje boljeg kontakta između komponente koja se izdvaja i adsorbenta do postizanja ravnotežnog stanja. Razdvajanje tečne faze i adsorbenta nakon adsorpcije najčešće se vrši filtracijom (Sovilj, 2004). U zavisnosti od primenjenog uređaja za filtraciju, korišćeni adsorbent može imati i ulogu filtracionog medijuma. Za utvrđivanje afiniteta određenih adsorbenata ka vezivanju specifičnih komponenti iz tečnih sistema u laboratorijskim uslovima najčešće se primenjuje diskontinualna adsorpcija budući da se pri tretmanu koriste male količine adsorbenta i tečnog sistema. Pored toga, diskontinualnom adsorpcijom dolazi se do podataka i pretpostavki o potencijalnim mehanizmima njenog odvijanja. Istraživanja u okviru ove disertacije sprovedena su primenom diskontinualne adsorpcije.

2.3.3 Primena adsorbenata u procesu proizvodnje šećera

Upotreba adsorbenata u procesu proizvodnje šećera je višestruka. Pored pomenutog dodatnog postupka za dekolorizaciju retkog soka primenom aktivnog uglja, različiti adsorbenti koriste se u vidu filtracionih medijuma pri filtraciji međuproizvoda u više navrata tokom procesa. Filtracioni medijumi predstavljaju krute porozne materijale koji poboljšavaju efikasnost procesa filtracije tako što povećavaju permeabilnost formirane filtracione pogače. Obično se upotrebljavaju pri filtraciji suspenzija koje sadrže veoma fine čestice ili koloidne i želatinozne komponente koje veoma brzo mogu dovesti do zagušenja pora filtera (Asadi, 2007). Filtracioni medijumi mogu se primeniti dvojako, u vidu nagrađenog sloja na uređajima za filtraciju (*eng.* precoat) (slike 5b i 5c) ili dodati tečnom sistemu u određenoj količini pre same filtracije (*eng.* bodyfeed). Takođe, često se kombinuju prethodno navedeni načini primene filtracionog

medijuma (Slika 5d) (Lihong i sar., 2011). Na slici 5, dat je prikaz procesa filtracije uz primenu filtracionog medijuma.



Slika 5. Proces filtracije: **(a)** filtracija bez upotrebe filtracionog medijuma **(b)** formirani nagrađeni sloj filtracionog medijuma **(c)** filtracija kroz formirani nagrađeni sloj filtracionog medijuma **(d)** filtracija sa formiranim nagrađenim slojem filtracionog medijuma i dodatim filtracionim medijumom

Adsorbenti koji se upotrebljavaju u industriji šećera mogu biti mineralnog ili organskog porekla. Najčešće korišćeni mineralni adsorbenti u vidu filtracionih medijuma su dijatomejska zemlja (kizelgur) i perlit, dok se od organskih upotrebljavaju aktivni ugalj i celulozna vlakna.

Dijatomejska zemlja je prirodan materijal koji predstavlja fosilne ostatke skeleta jednoćelijskih mikroskopskih algi-diatomita izgrađenih od silicijum dioksida. Pre primene, materijal se termički tretira na temperaturi iznad 800°C, a može biti različitih veličina čestica (5–15 μm) sa specifičnom površinom od 4 m^2/g (Tsai i sar., 2006). Osobine kao što su mala nasipna gustina, velika poroznost, velika specifična površina, inertnost, svetla boja i visok sadržaj silicijum dioksida čine dijatomejsku zemlju sastavnom komponentom različitih proizvoda i pogodnom za primenu u različitim industrijskim procesima. U industriji šećera, upotrebljava se kao filtracioni medijum na kontinualnim vakuum filtrima za izdvajanje preostalog kalcijum karbonata i nesaharoznih jedinjenja nakon prečišćavanja soka (Asadi, 2007).

Perlit je amorfnu alumosilikatni materijal vulkanskog porekla sa izraženom koncentričnom strukturom i sadržajem vode 2–5% (Mathialagan i Viraraghavan, 2002; Celik i sar., 2013). Primenjuje se nakon termičkog tretmana pri temperaturi 760–1100°C koji dovodi do ekspanzije strukture usled formiranja agregata velike poroznosti čime se povećava specifična površina sa 1,2 m^2/g na 2,3 m^2/g (Celik i sar., 2013). Perlit se koristi samostalno ili u kombinaciji sa

dijatomejskom zemljom u vidu nagrađenog sloja na kontinualnim vakuum filtrima pri filtraciji soka čime se izdvaja formirani kalcijum karbonat sa nesaharoznim jedinjenjima zaostao nakon alkalizacije i karbonatacije.

Aktivni ugalj (AU) predstavlja mikrokristalan materijal koji se može proizvesti iz različitih sirovina koje predstavljaju izvor ugljenika primenom adekvatnih fizičkih i/ili hemijskih aktivacionih postupaka (Mudoga i sar., 2008). U zavisnosti od sirovine i primenjenog aktivacionog postupka, specifična površina AU može iznositi 500–3000 m²/g (Davis, 2001; Otowa i sar., 1997). Pored velike specifične površine, na površini aktivnog uglja prisutne su različite funkcionalne grupe, a takođe poseduje i razvijenu unutrašnju strukturu u vidu mikro i mezo pora (Marsh i Rodríguez-Reinoso, 2006). U industriji šećera za dekolizaciju soka u početku se koristio aktivni ugalj dobijen suvom destilacijom kostiju. Međutim, postupci dobijanja i regeneracije ovog aktivnog uglja su skupi tako da je ubrzo zamenjen aktivnim ugljem dobijenim iz pristupačnijih i povoljnijih sirovina, kao što je drvo. AU poreklom iz drveta pokazao se kao bolji adsorbent bojenih materija iz soka od prvobitno korišćenog i do 150 puta (Petrov, 1994a). Danas, najčešće sirovine za komercijalnu proizvodnju AU su ugalj, treset i drvo. Sa težnjom ka održivom razvoju, pored navedenih sirovina, fokus je usmeren ka novim potencijalnim izvorima za dobijanje AU kao što su sporedni proizvodi prehrambene industrije i ostaci agroindustrije. Tako je moguća primena tvrde ljuske orašastih plodova (lešnik, orah), tropa, koštica i semenki voća (breskva, jabuka i td.), kao i žetvenih ostataka u vidu sirovina (Mudoga i sar., 2008). U industriji šećera AU se upotrebljava kao filtracioni medijum i punjenje za adsorpcione kolone.

Celuloza je najrasprostranjeniji biopolimer u prirodi koji predstavlja glavnu komponentu ćelijskog zida biljnih ćelija pružajući potporu i čvrstinu biljci. Materijali na bazi celuloze mogu se dobiti iz različitih prirodnih izvora i upotrebiti se u vidu jeftinih adsorbentata što detaljnije opisuje poglavlje 2.4.3.

2.4 NEKONVENCIONALNI ADSORBENTI MINERALNOG I CELULOZNOG POREKLA

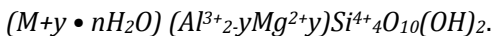
Dostupnost i veće količine potrebnih adsorbenata prvenstveno upućuju na ispitivanje prirodnih materijala koji nas okružuju. Stoga, istraživanja su orijentisana ka primeni različitih mineralnih i organskih materijala koji poseduju karakteristike adsorbenata (izvesna specifična površina, sposobnost izmene jona, prisustvo funkcionalnih grupa i druge) u cilju adsorpcije nesaharoznih jedinjenja iz šećernih rastvora. Kao nekonvencionalna sredstva mineralnog porekla sve češće koriste se različiti tipovi bentonita (Lambri i sar., 2016; Savić i sar., 2014) dok se od organskih, u skladu sa principom održivog razvoja, ispituje upotreba sporednih proizvoda prehrambene i agroindustrije celulozne i lignocelulozne strukture (Hokannen i sar., 2016; Anastopoulos i sar., 2017). Takođe, modifikacijom uz primenu adekvatnih fizičkih i hemijskih postupaka kapacitet adsorpcije navedenih adsorbenata moguće je dodatno poboljšati i prilagoditi izdvajanju ciljane komponente što otvara novi segment istraživanja.

2.4.1 Bentonit

Tendencije ka upotrebi glina⁵, kao što je bentonit, u vidu prirodnih mineralnih adsorbenata izražene su pre svega usled stabilnosti u životnoj sredini, dostupnosti i relativno niske cene. Na svetskom nivou proizvodnja bentonita u 2017. godini iznosila je 18,9 Mt a vodeći proizvođači su Kina, SAD, Indija, Turska i Grčka (British geological survey, 2019). Bentonitne naslage formirane su razlaganjem vulkanskih tufova koji nastaju taloženjem vulkanskog peska, pepela i prašine (Randelović, 2012). U sastav bentonita ulazi nekoliko minerala od kojih je dominantan glineni mineral montmorilonit sa udelom od najmanje 70%. Pored montmorilonita, prisutni su i drugi minerali obično kvarc, feldspat, vulkansko staklo, gips, pirit, i organske materije čiji je sadržaj u bentonitu oko 30% (Savic i sar., 2014). Termin bentonit u upotrebi je od 1848. godine i vezuje se za veliko nalazište gline koja je prvi put otkrivena u blizini Fort Bentona u Vajomingu, SAD. I pored nedovoljnih geoloških ispitivanja, pretpostavlja se da u Srbiji ležišta bentonita postoje u Pomoravlju, istočnoj i jugoistočnoj Srbiji (okolina Zaječara i Pirota) i Fruškoj gori (Stojiljković i Todorović, 2018; Randelović, 2012). Nasuprot tome, bentonit se uveliko eksploatiše sa nalazišta u blizini Šipova u Bosni i Hercegovini i korišćen je u eksperimentalnom delu ove disertacije. U pogledu sadržaja Na^+ i Ca^{2+} , koji određuju bubrenje i reološka svojstva bentonita, postoji velika varijabilnost među glinama iz različitih nalazišta. Generalno, američki bentoniti su bogati Na^+ katjonima dok su evropski bentoniti bogati Ca^{2+} katjonima uz nekoliko izuzetaka (Lambri i sar., 2016).

2.4.1.1 Hemijski sastav i struktura bentonita

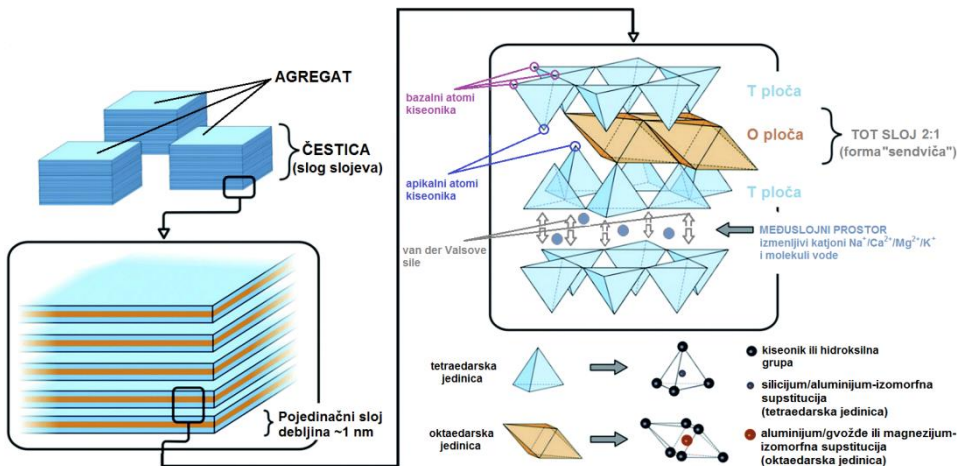
Glavna komponenta bentonita je glineni mineral montmorilonit koji po hemijskom sastavu predstavlja filosilikat iz klase dioktaedralnih smektita opšte formule (Lambri i sar., 2016):



Osnovu strukture filosilikata čine tetraedarske (T) i oktaedarske (O) ploče prostorno raspoređene u odnosu 1:1 (glineni minerali kaolinit i diktit) ili 2:1 (glineni minerali smektit i vermikulit) pri čemu dolazi do formiranja TO ili TOT slojeva, respektivno (Lambri i sar., 2016).

⁵ Termin *glina* najčešće se vezuje za neorganske čestice zemljišta čija je veličina < 2 μm ne uzimajući u obzir hemijski sastav i kristalnu strukturu. *Glinenim mineralima* nazivaju se prirodni ili sintetički filosilikati slojevite strukture. Različite grupe glinenih minerala ulaze u sastav glina.

Svaka tetraedarska ploča (T) predstavlja dvodimenzionalnu heksagonalnu mrežu (rešetku) formiranu od pojedinačnih tetraedarskih jedinica. Svaki tetraedar čine centralni katjon, najčešće Si^{4+} (mogu biti i Al^{3+} ili Fe^{3+}) u tetraedarskoj koordinaciji sa četiri atoma kiseonika (jedan apikalni i tri bazalna) a povezan je sa susednim tetraedrima tako što deli tri bazalna kiseonikova atoma (slika 6) (Lambri i sar., 2016). Raspored tetraedara u jednostrukoj tetraedarskoj ploči je takav da sve osnove tetraedra leže u istoj ravni (bazalna površina) dok su svi vrhovi usmereni u istom smeru (apikalni kiseonici) normalno na ravan osnove. Preko apikalnih kiseonika uspostavlja se veza sa oktaedarskom pločom (slika 6) (Brigatti i sar., 2006).



Slika 6. Šematski prikaz kristalografske strukture montmorilonita (prilagođeno iz Cui i sar., 2015)

Oktaedarska ploča (O) izgrađena je od oktaedarskih jedinica koje čini katjon Al^{3+} (Fe^{2+} , Fe^{3+} ili Mg^{2+}) u koordinaciji sa šest atoma kiseonika a međusobno su povezane kovalentnim vezama preko ivica. U strukturama gde je odnos ploča 2:1 kao što je slučaj kod smektita, u koje se ubraja montmorilonit, jedna oktaedarska ploča smeštena je između dve tetraedarske ploče čineći tako TOT sloj odnosno takozvanu formu „sendviča“ (Lambri i sar., 2016) (slika 6).

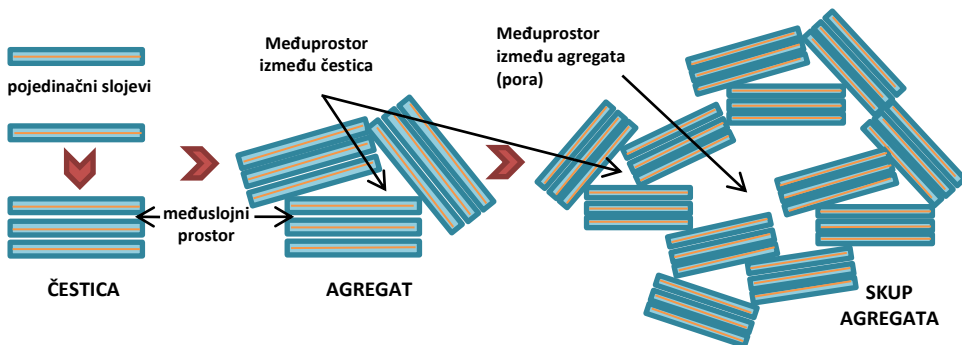
U odsustvu izomorfne supstitucije, Si–O veze su dominantne u tetraedarskoj ploči dok Al–O veze dominiraju u oktaedarskoj ploči što rezultuje hidrofobnom površinom minerala. Pri izomorfnoj supstituciji dolazi do zamene prisutnih jona

u tetraedarskoj i oktaedarskoj jedinici jonima slične veličine bez narušavanja kristalne strukture minerala. U tetraedarskoj ploči Si^{4+} zamenjuje se trovalentnim katjonima (najčešće Al^{3+}) dok se Al^{3+} iz oktaedarske ploče zamenjuje dvovalentnim ili trovalentnim katjonima (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}). Rezultat izomorfne supstitucije je negativno naelektrisanje bazalne površine koje je izbalansirano prisustvom alkalnih i zemnoalkalnih izmenljivih katjona (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i K^+) u međuslojnom prostoru (Lambri i sar., 2016) koji mogu biti anhidrovani ili hidratizirani (Araújo i sar., 2015) (slika 6). Mehanizam po kome se odvija hidratacija izmenljivih katjona u smektitima je uglavnom elektrostatička interakcija koja minimizuje odbijanje voda-voda (Lambri i sar., 2016). Veličina i naelektrisanje prisutnog izmenljivog katjona određuju broj molekula vode koji može vezati i definišu vrednost međuslojnog rastojanja (Araújo i sar., 2015). Bentonit se može klasifikovati prema prisustvu dominantnog izmenljivog katjona na (Araújo i sar., 2015):

- Homokatjonski: kada je dominantno prisustvo jednog izmenljivog katjona kao što su Na^+ ili Ca^{2+} , takozvani natrijumov i kalcijumov bentonit
- Polikatjonski: kada ne postoji dominantan izmenljivi katjon takozvani kombinovani tip bentonita (katjoni Na^+ , Ca^{2+} , K^+ i drugi mogu biti prisutni u različitom odnosu).

Izmena katjona može imati veliki uticaj na fizičke osobine montmorilonita (smektita) kao što su bubrenje i reološka svojstva (Đukić, 2015).

Slaganjem više formiranih TOT slojeva jedan na drugi nastaje čestica (taktoid), dok više čestica formira agregate. Na ovaj način nastala čestica sadrži naslagane slojeve koji su međusobno razdvojeni međuslojnim prostorom (Lambri i sar., 2016) (slika 7). Pored međuslojnog prostora razlikuju se još i međuprostor između čestica koje formiraju agregat kao i pore, odnosno međuprostor između skupa agregata (slika 7). Zbir zapremina prostora između slojeva, čestica i agregata normalizovanih na ukupnu zapreminu poroznog materijala predstavlja poroznost poroznog materijala (Tournassat i sar., 2015). Prostorna uređenost čestica ili njihovih agregata omogućava formiranje različitih morfoloških struktura koje mogu biti pločaste, cevaste, letvaste ili vlaknaste. Svi filosilikati su stoga materijali porozne strukture sa porama različitih veličina i oblika (Bergaya i Lagaly, 2006).



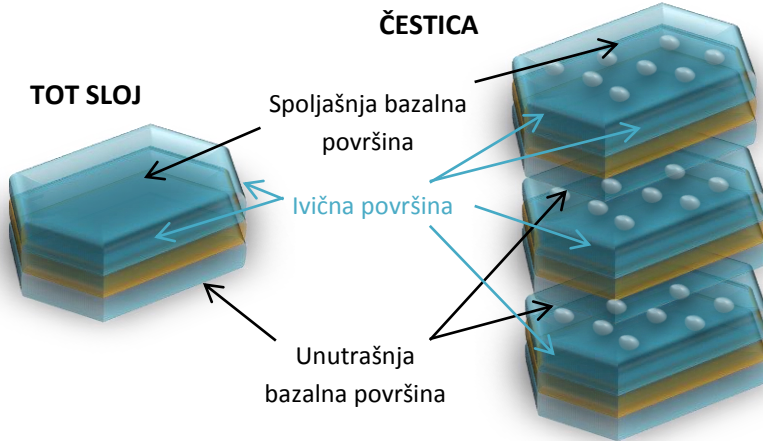
Slika 7. Šematski prikaz formiranja porozne strukture filosilikata (prilagođeno iz Bergaya i Lagaly, 2006)

2.4.1.2 Osobine bentonita

Fizičke i hemijske osobine kao i adsorpciona svojstva adsorbenata na bazi glina zavise od kristalografske strukture prisutnog glinenog minerala. Specifična TOT struktura i izomorfna supstitucija glinenog minerala montmorilonita odgovorne su za veliku specifičnu površinu i ispoljavanje karakterističnih osobina bentonita kao što su sposobnost izmene jona i bubrenje. Adsorpciona svojstva bentonita u funkciji su sadržaja montmorilonita kao i tipa i broja prisutnih izmenljivih katjona (Moradi i sar., 2018).

Ukupna specifična količina naelektrisanja koja je izbalansirana izmenljivim katjonima naziva se kapacitetom katjonske izmene (*eng.* cation-exchange capacity-CEC) glinenog minerala i izražava se u milimolovima izmenljivog katjona na 100 g osušene gline (Tournassat i sar., 2015; Jović-Jovičić, 2010). Stoga, kapacitet katjonske izmene predstavlja meru totalnog negativnog naelektrisanja koje potiče od različitih tipova prisutnih površina u strukturi glinenog minerala (Borisovera i Davis, 2015). Osobine površina glina zavise od velikog broja faktora kao što su hemijski sastav gline, priroda atoma na površini, stepen i tip njihovog naelektrisanja kao i tip prisutnog izmenljivog katjona. Kod bentonita razlikuju se dva tipa površina, bazalna površina i ivična površina (slika 8) koje poseduju različito naelektrisanje (Lambri i sar., 2016). Svaki sloj poseduje dve bazalne površine (spoljašnju i unutrašnju posmatrajući poziciju sloja u čestici) koje su negativno naelektrisane usled izomorfne supstitucije unutar kristalografske strukture (Tournassat i sar., 2015). Negativno naelektrisanje koje je rezultat izomorfne supstitucije učestvuje sa 80% u

ukupnoj vrednosti kapaciteta katjonske izmene montmorilonita (Vaccari, 1999; Jović-Jovičić, 2010).



Slika 8. Prikaz bazalnih i ivičnih površina i prisutnih izmenljivih katjona u strukturi montmorilonita (prilagođeno iz Tournassat i sar., 2015)

Kao rezultat defekata na ivičnim mestima u strukturi glinenih minerala dolazi do pojave naelektrisanja ivičnih površina koje predstavljaju drugi tip prisutnih površina (slika 8). Oštećena ivična mesta označavaju katjone (Si^{4+} , Al^{3+} ili Fe^{3+}) na ivicama bazalnih tetraedarskih ploča koji imaju manjak kiseonikovih atoma u poređenju sa katjonima u središnjim tetraedrima. Katjoni sa oštećenih ivičnih mesta višak naelektrisanja kompenzuju primanjem ili otpuštanjem protona uz formiranje površinskih hidroksilnih grupa (silanol ili aluminol, u zavisnosti od jona metala) (Đukić, 2015). Prisustvo hidroksilnih grupa koje se nazivaju i terminalnim $-\text{OH}$ grupama karakteriše ivičnu površinu. Naelektrisanje hidroksilnih grupa zavisno je od tipa metalnog katjona za koji su vezane u strukturi kao i od pH vrednosti sredine. Naelektrisanje ivičnih površina proističe iz adsorpcije ili desorpcije protona na različitim pH vrednostima. Pri niskim pH vrednostima višak protona u vodenom medijumu daje pozitivno naelektrisanje ivičnih površina dok je negativno naelektrisanje uslovljeno disocijacijom silanol i aluminol grupa na visokim pH vrednostima (Lambri i sar., 2016). Doprinos ivičnih mesta ukupnoj vrednosti kapaciteta katjonske izmene montmorilonita iznosi 20% i povećava se sa smanjenjem veličina čestica (Vaccari, 1999; Jović-Jovičić, 2010).

Ekspanzija ili bubrenje bentonita javlja se kao posledica njegove kristalografske strukture. Paralelni slojevi u strukturi montmorilonita su međusobno povezani slabim *van der Waals*-ovim silama tako da u prostor između slojeva mogu ući molekuli vode i drugi polarni molekuli i dovesti do povećanja rastojanja između slojeva. Ova pojava poznata je kao bubrenje smektita (Barast i sar., 2017).

Stepen bubrenja zavisi od prisutnih izmenljivih katjona, jonske jačine medijuma i drugih faktora. Tokom hidratacije, molekuli vode orijentišu svoje negativne dipole ka izmenljivim katjonima (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i K^+) i tako slabe elektrostatičke interakcije sa naelektrisanim slojem što dovodi do povećanja rastojanja i razdvajanja dva uzastopna sloja. Kao rezultat, katjoni na površini sloja se mogu izmeniti sa katjonima u okolnom rastvoru. Ukoliko su elektrostatičke interakcije između dva uzastopna sloja postojane, montmorilonit povećava svoju zapreminu (bubri) kako bi održao strukturu. U odsustvu interakcija između dva uzastopna sloja dolazi do razdvajanja slojeva, takozvane delaminacije. Izolovani slojevi sa sloga slojeva se odvajaju i postaju nezavisni i mobilni (Lambri i sar., 2016). Ovo daje specifične osobine sistemu montmorilonit-voda i utiče na stabilnost suspenzije, viskoznost, pojavu tiksotropije i plastičnosti (Randelović, 2012).

2.4.1.3 Modifikacija bentonita

Poboljšanje adsorpcionih svojstava bentonita za upotrebu u specifičnim adsorpcionim procesima moguće je primenom različitih aktivacionih postupaka. Modifikovanjem strukturnih karakteristika bentonita (hemijski sastav, rastojanje između slojeva i sastav jona u međuslojnom prostoru), specifične površine i poroznosti adekvatnim aktivacionim postupkom omogućeno je formiranje optimalnih karakteristika bentonita za njegovu specifičnu namenu. Najčešći industrijski primenjivani postupci aktivacije su termički tretman, aktivacija kiselinom ili alkalijama i organska modifikacija (Lambri i sar., 2016; Moradi i sar., 2018) dok se takođe istražuje i aktivacija usitnjavanjem odnosno mlevenjem (Đukić, 2015).

Prilikom termičkog tretmana, vlažni kalcijumov bentonit se zagreva na 80°C u prisustvu natrijum karbonata čime se Ca^{2+} iz tretiranog bentonita taloži u vidu kalcijum karbonata a njegovo mesto zauzima Na^+ . Na taj način, odnos natrijuma i kalcijuma u bentonitu se menja zamenom međuslojnih (izmenljivih) i površinskih Ca^{2+} jona Na^+ jonima pri čemu nastaje Na-Ca kombinovani tip bentonita poboljšane sposobnosti bubrenja (Lambri i sar., 2016; Jahed i sar., 2014).

Drugi postupak koji se koristi za poboljšanje performansi bentonita kao adsorbenta je aktivacija kiselinom (najčešće HCl i H₂SO₄) pri čemu se povećava specifična površina i poroznost narušavanjem strukture bentonita. Pri dejstvu kiseline, katjoni u oktaedarskim i tetraedarskim slojevima (Al³⁺, Fe²⁺ i Mg²⁺) zamenjuju se H⁺ jonima kiseline (Lambri i sar., 2016). Stepem narušavanja strukture bentonita a samim tim i modifikacija specifične površine i poroznosti primenom kiseline, zavistan je kako od vrste glinenog minerala i prisutnih izmenljivih katjona, tako i od primenjene kiseline, njene koncentracije, temperature i vremena delovanja (Đukić, 2015). Na isti način aktivacija bentonita može se izvršiti i upotrebom alkalija (Moradi i sar., 2018).

Organskom modifikacijom smanjuje se ukupan broj izmenljivih jona (Na, Ca, Mg) zamenom organskim katjonima (postupci interkalacije i pilarenja glina). Na ovaj način mogu se dobiti dve vrste bentonita, organogline i pilarene gline. Najznačajnija promena izazvana organskom modifikacijom je prelazak hidrofilne površine bentonita u hidrofobnu površinu čime se poboljšava sposobnost bentonita da ukloni zagađivače organske prirode (Lambri i sar., 2016).

Od fizičkih aktivacionih postupaka, primena mlevenja je sve učestalija usled mogućnosti smanjenja veličine čestica i lakšeg homogenizovanja materijala što predstavlja adekvatnu pripremu za sintezu novih specifičnih materijala (Đukić, 2015).

Modifikacijom bentonita omogućena je njegova primena u industriji alkoholnih i bezalkoholnih pića (Lambri i sar., 2016; Koyuncu i sar., 2008), dekolraciji ulja (Foletto i sar., 2013; Savic i sar., 2014) kao i u tretmanu otpadnih voda (Pandey, 2017).

2.4.1.4 Upotreba bentonita u industriji šećera

Visoki troškovi izgradnje jonoizmenjivačkog postrojenja i mogući operativni problemi pri korišćenju ponovo su pokrenuli potragu za nekonvencionalnim sredstvima koja bi se upotrebila za redukovanje sadržaja bojenih materija i mutnoće sokova. Stoga su istraživanja o potencijalnoj upotrebi glina naročito bentonita i dalje aktuelna (Erdoğan i sar., 1996). Afinitet bentonita ka adsorpciji nesaharoznih jedinjenja u međuproizvodima industrije šećera ispitan je u nekoliko studija.

U istraživanju Erdoğan-a i sar. (1996), ispitana je efikasnost primene bentonita, sepolita i dijatomejske zemlje pojedinačno ili u kombinaciji sa kvaternim amonijumovim solima u redukciji boje i mutnoće modela gustog soka šećerne

repe (mešavina odgovarajućih količina melase, vode i kristal šećera, suve materije 60% i kvocijenta čistoće 92%). Pokazalo se da dodatak bentonita (u vidu praha ili suspenzije u vodi) u količini 0,25–1,25 g/100 ml soka dovodi do smanjenja obojenosti i mutnoće modela gustog soka za 29%. Pri kombinovanju bentonita sa kvaternim amonijumovim solima efekat dekolorizacije i redukcije mutnoće bio je nešto bolji i iznosio je 33% (Erdoğan i sar., 1996).

U sprovedenoj studiji Jahed-a i sar. (2014) fokus istraživanja bio je isključivo usmeren na efekat koji ispoljava bentonit kombinovanog tipa (Na-Ca bentonit) u određenoj koncentraciji i zadatim uslovima pri prečišćavanju ekstrakcionog soka šećerne repe namenjenog direktnoj proizvodnji sirupa invertnog šećera. Efikasnost kombinovanog bentonita u redukciji boje i mutnoće soka kao i uticaj na kvocijent čistoće, sadržaj pepela i sadržaj invertnog šećera ispitana je u opsegu temperatura (30 do 90°C), koncentracije bentonita (1 do 5 g/l) i pH vrednosti nastale suspenzije (3,5 do 6). Odgovarajućim statističkim metodama potvrđen je statistički značajan uticaj koncentracije bentonita i uslova ispitivanja na parametre kvaliteta ekstrakcionog soka kao i optimalne vrednosti ispitivanih parametara u cilju dobijanja minimalne boje i mutnoće uz maksimalni kvocijent čistoće i sadržaj inverta u soku. Procenjeni optimalni uslovi su temperatura od 75°C, koncentracija bentonita 1,7 g/l i pH vrednost suspenzije 4,47 pri kojima je zabeležena efikasnost bentonita u redukciji boje i mutnoće 35,55% i 76,09% respektivno (Jahed i sar., 2014).

Mogućnost prečišćavanja soka šećerne trske upotrebom krečnog mleka, bentonita i AU, kao i kombinovanjem ovih adsorbenata istražena je od strane Laksameethanasana i sar. (2012). Uticaj primenjenih adsorpcionih sredstava praćen je određivanjem boje, mutnoće, pH vrednosti i senzorskih osobina soka. Dobro poznato dejstvo krečnog mleka na redukciju sadržaja nesaharoznih jedinjenja u soku pri odgovarajućoj pH vrednosti (pH 7) kombinovano je sa sukcesivnim dodatkom AU u koncentracijama 0,1; 0,2 i 0,3%. Dobijeni rezultati ukazali su da se postepenim dodatkom AU ostvaruje najbolji efekat u pogledu smanjenja obojenosti i mutnoće soka. Nepovoljniji rezultati u pogledu ispitivanih parametara kvaliteta ostvareni su pri samostalnom dejstvu bentonita kao adsorbenta u koncentracijama 3, 4 i 5% sa porastom pH vrednosti soka (5,63; 5,70 i 5,84) posebno pri primeni većih koncentracija bentonita. Ipak, tretman bentonitom koncentracije 3% u kombinaciji sa AU koncentracije 0,3% autori navode kao najefikasniji način prečišćavanja soka među ispitivanim budući da su zabeležene najniže vrednosti absorbancije pri merenju boje i mutnoće soka.

2.4.2 Celulozni adsorbenti

Celuloza se smatra najrasprostranjenijom organskom komponentom koja se može izdvojiti iz prirodne biomase (Lavoine i sar., 2012). Stoga je celuloza prirodni materijal sa velikim potencijalom koji se intenzivno istražuje u oblasti adsorpcije (Silva i sar., 2015). Generisanje celuloze u prirodi na godišnjem nivou u svetu procenjuje se na 10^4 do 10^5 Mt od čega se 6×10^3 Mt procesuiru od strane papirne, tekstilne i hemijske industrije (Lavoine i sar., 2012). Primarni izvor celuloze su svakako biljke, a pored biljaka izvorima se smatraju i neke životinjske i mikrobiološke vrste. U najznačajnije izvore prirodne celuloze ubrajaju se (Gyura i sar., 2016; Hokannen i sar., 2016):

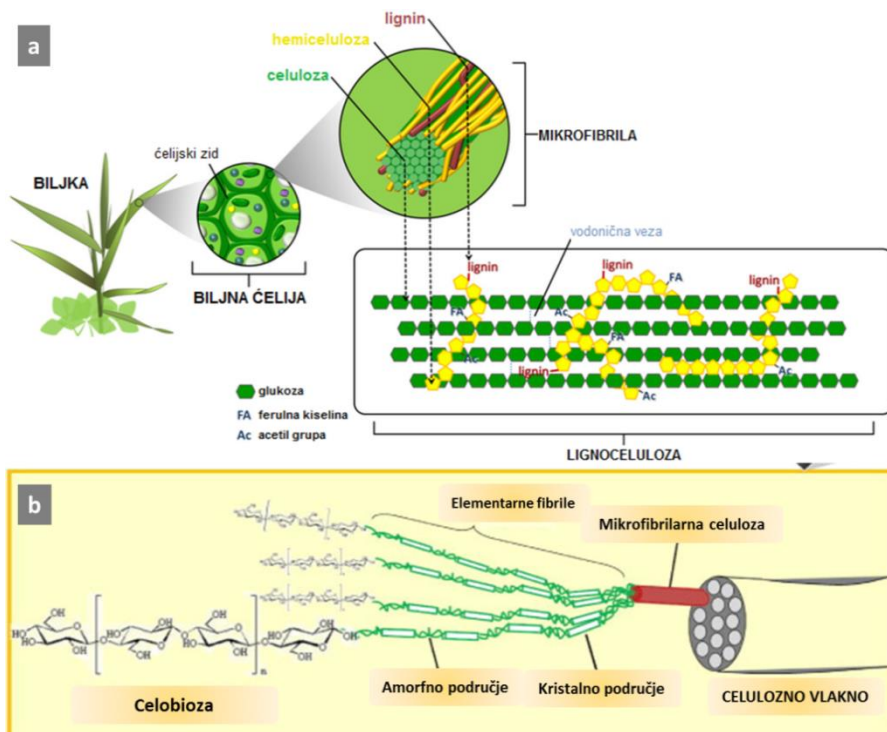
- seme pamuka (90–99% celuloze)
- stabla tvrdog i mekog drveća (40–50% celuloze)
- stabljike biljaka: lan, ramija, konoplja, juta (približno 70%, 80% i 60% celuloze, respektivno)
- trave, od kojih su sa najvećim sadržajem bambus i šećerna trska (~50% celuloze)
- slama žitarica (~50% celuloze)

Prateće komponente koje se javljaju sa celulozom u većini navedenih izvora su hemiceluloza i lignin sa kojima čini lignoceluloznu biomasu (Hokannen i sar., 2016). Dodatne izvore celuloze predstavljaju vlaknasti sporedni proizvodi prehrambene industrije i to pre svega industrije šećera, ulja i bezalkoholnih pića dobijeni nakon operacija ekstrakcije, presovanja ili ceđenja polaznih biljnih sirovina. Upotreba sporednih proizvoda prehrambene industrije kao adsorbenata od posebnog je interesa budući da imaju nisku cenu i da su dostupni u većim količinama. Takođe, mogućnosti modifikacije strukture celuloze su raznolike čime se poboljšavaju postojeća svojstva ili formiraju nova svojstva i na taj način formiraju novi funkcionalni adsorbenti.

2.4.2.1 Hemijski sastav i struktura celuloze

Celuloza predstavlja linearni sindiotaktični homopolimer opšte formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ izgrađen od monomernih jedinica anhidrovane D-glukoze, takozvanih glukoznih jedinica (Suhas i sar., 2016). Glukozne jedinice povezane β -1,4 glikozidnom vezom formiraju dimer celobiozu koji predstavlja ponavljajuću gradivnu jedinicu celuloze (slika 9) (Lavoine i sar., 2012). Veličina molekula

celuloze prisutnog u prirodi određena je dužinom lanca ili stepenom polimerizacije (SP) koji je strogo zavistan od izvora celuloze. Tako, celuloza dobijena iz pamučnih vlakana ima najveći SP od 8 000 do 14 000, iz drveća 8 000 do 9 000, dok je SP celuloze iz bagase 700 do 900. SP u velikom broju slučajeva ispoljava značajan uticaj na mehaničke, biološke, i fiziološke osobine celuloze kao i na njenu rastvorljivost, dok takođe pruža i korisne informacije za dobijanje upotrebljivih derivata celuloze (Varshney i Naithani, 2011).



Slika 9. Struktura i komponente **(a)** lignoceluloznih materijala (prilagođeno iz Ribeiro i sar., 2016) **(b)** celuloze (prilagođeno iz Lavoine i sar., 2012)

Linearni lanci celuloze mogu formirati uređenu strukturu usled odsustva grananja i bočnih lanaca (Hokannen i sar., 2016). Svaka glukozna jedinica poseduje tri hidroksilne grupe sposobne za uspostavljanje jakih intramolekularnih i intermolekularnih vodoničnih veza što omogućava formiranje kristalnih i amorfni područja kao i mikrofibrilarne strukture

celuloze (Lavoine i sar., 2012). Ovakva konfiguracija daje celulozi čvrstu, neelastičnu strukturu i čini je nerastvorljivom u vodi i većini rastvarača.

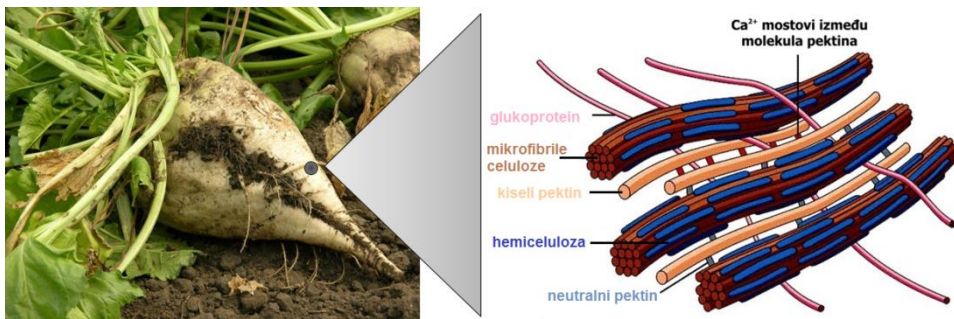
2.4.2.2 Modifikacija celuloze

Prisustvo hidroksilnih grupa u molekulu celuloze pruža mogućnost sprovođenja različitih postupaka hemijske modifikacije čime se poboljšavaju adsorpcione sposobnosti celuloze ka različitim komponentama. U svrhu modifikacije mogu se primeniti različiti agensi kao što su mineralne i organske kiseline, baze, oksidaciona sredstva i organska jedinjenja. Postupci modifikacije celuloze mogu se grupisati u dve kategorije. Prvoj kategoriji pripadaju postupci kalemljenja (*eng.* grafting) kojima se na osnovni lanac celuloze ili preko hidroksilnih grupa vezuju različite funkcionalne grupe posredstvom kovalentnih veza pri čemu se formira razgranati polimer. Postupak kalemljenja celuloze može se inicirati dejstvom ultaljubičastog zračenja, radijacijom visoke energije ili dejstvom hemikalija (Hokannen i sar., 2016). U zavisnosti od strukture kalemljenih funkcionalnih grupa, novonastali kopolimer celuloze poseduje nove ili unapređene osobine kao što su mogućnost vezivanja vode, mogućnost izmene jona, hidrofilni ili hidrofobni karakter, veći afinitet ka adsorpciji specifičnih komponentata i druge (Gürdağ i Sarmad, 2013). U drugu kategoriju ubrajaju se postupci direktne hemijske modifikacije pri čemu hidroksilne grupe celuloze stupaju u reakciju sa izabranim hemijskim agensom formirajući derivate celuloze. U zavisnosti od primenjenog sredstva razlikuju se postupci esterifikacije, eterifikacije, halogenacije, oksidacije i alkalizacije celuloze (Hokannen i sar., 2016).

2.4.2.3 Ekstrahovani rezanci šećerne repe

Ekstrahovani rezanci šećerne repe predstavljaju još jedan sporedni proizvod industrije šećera sa raznovrsnim potencijalom primene usled povoljnog hemijskog sastava. Nakon ekstrakcije saharoze, ~20% od količine polazne šećerne repe napušta proces u vidu ekstrahovanih rezanaca (Li i sar., 2018), tako da generisanje velikih količina takođe doprinosi mogućnostima upotrebe. Na području Evrope godišnje se proizvede nešto više od 11 Mt presovanih ekstrahovanih rezanaca (22% SM) i nešto više od 1,6 Mt suvih ekstrahovanih rezanaca (CEFS, 2014). Najveći udeo u hemijskom sastavu ekstrahovanih rezanaca imaju polisaharidi 63 do 83% i to celuloza (20–25%), pektin (20–25%), hemiceluloze araban (18–23%) i galaktan (6–10%). Pored

polisaharida, hemijski sastav ekstrahovanih rezanaca šećerne repe upotpunjuju i lignin (4%), proteini (6–10%), mineralne materije (5–6%) i 4–5% šećera (Tjebbes, 1998; Schiweck i sar., 2017). Na slici 10 dat je prikaz strukture ćelijskog zida šećerne repe i prisutnih komponenata.



Slika 10. Šećerna repa i struktura ćelijskog zida šećerne repe (prilagođeno iz Moore i sar., 1998)

Ekstrahovani rezanci prvenstveno se upotrebljavaju u ishrani životinja međutim, prisustvo određenih komponenata u njihovom hemijskom sastavu (prehrambenih vlakana) omogućava njihovu upotrebu i u ljudskoj ishrani uz sprovođenje odgovarajućih postupaka modifikacije (Tjebbes, 1998). Veliki broj patentiranih postupaka modifikacije razvijen je za tretiranje kako presovanih tako i suvih ekstrahovanih rezanaca u cilju dobijanja dodataka pogodnih za aplikaciju u prehrambene proizvode (Gyura i sar., 2016). Pored toga, prisustvo heterogenih funkcionalnih grupa u strukturi rezanaca i dobre mehaničke karakteristike uslovljene hemijskim sastavom omogućavaju primenu rezanaca i u procesima adsorpcije različitih jedinjenja. I u ovom slučaju, podvrgavanje ekstrahovanih rezanaca postupcima modifikacije omogućava formiranje adsorbenata sa afinitetom za vezivanje specifičnih komponenata i jedinjenja (Anastopoulos i sar., 2017).

2.4.2.4 Upotreba celuloznih adsorbenata u industriji šećera

Nasuprot mnogobrojnim literaturnim navodima o primeni celuloznih adsorbenata u tretmanu zagađenih i otpadnih voda (Anastopoulos i sar., 2017; Suhas i sar., 2016; Malik i sar., 2017) malobrojni rezultati o upotrebi celuloznih adsorbenata za prečišćavanje međuproizvoda industrije šećera prisutni su u literaturi. Autori Arslanoglu i Tumen (2012) su u sprovedenom istraživanju

koristili ekstrahovane rezance šećerne repe u nativnom i modifikovanom obliku za obezbojavanje retkog soka i uklanjanje prisutnih jona metala pri različitim uslovima (varijacije temperature i vremena kontakta adsorbenta i retkog soka). Modifikacija ekstrahovanih reznaca sprovedena je uz upotrebu natrijum hidroksida (0,1 M) i limunske kiseline (0,6 M). Maksimalna redukcija obojenosti retkog soka od 27,2% i 33,1% pri primeni reznaca modifikovanih limunskom kiselinom i natrijum hidroksidom, respektivno, postignuta je na temperaturi od 20°C tokom 60 minuta kontakta. Nasuprot tome, pri višim temperaturama (60°C) i istom vremenu kontakta zabeleženo je maksimalno uklanjanje jona natrijuma, kalijuma, kalcijuma i magnezijuma.

3

CILJ ISTRAŽIVANJA

Melasa šećerne repe do sada je najvećim delom upotpunjavala formulacije u različitim vrstama stočne hrane i upotrebljavala se u vidu sirovine koja se nakon definisanog razblaženja i tretmana koristi kao izvor ugljenika. Budući da u melasi, kao jednom od sporednih proizvoda industrije šećera, zaostaje znatna količina saharoze, mogućnost njenog izdvajanja oduvek je bila u interesu proizvođača koji teže što većem iskorišćenju svojih sirovina. Pored saharoze u melasi su prisutna i nesaharozna jedinjenja kao i druga jedinjenja koja predstavljaju potencijalne hazarde (herbicidi, pesticidi, antipenušavci). Redukcija sadržaja ovih jedinjenja je primarni cilj koji treba ispuniti kako bi se omogućilo izdvajanje saharoze i drugih vrednih komponenata (betain) kao i dalja bezbedna upotreba i sigurno skladištenje melase. S tim u vezi, razvijani su i ispitivani različiti tretmani koji uključuju upotrebu određenih hemijskih ili adsorpcionih sredstava.

Na osnovu dostupne literature evidentno je da su dosadašnja istraživanja o primeni modifikovanih mineralnih i celuloznih adsorbenata (bentonita, celuloznih i lignoceluloznih sporednih proizvoda) prvenstveno bila usmerena ka međuproizvodima industrije šećera (ekstrakcioni, retki ili gusti sok) pri čemu je ustanovljen pozitivan uticaj ovih adsorbenata na redukciju sadržaja nesaharoznih jedinjenja. Pored relativno velike specifične površine, dostupnost i niska cena navedenih adsorbenata predstavljaju dodatne prednosti. Povoljni rezultati dobijeni pri tretmanu međuproizvoda industrije šećera ukazuju da potencijal ovih adsorbenata može biti iskorišćen i za redukovanje sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi budući da je u tom pogledu njihov uticaj još uvek neistražen.

Stoga, primarni cilj istraživanja ove disertacije je utvrđivanje mogućnosti primene bentonita, celuloznih i lignoceluloznih materijala za tretman melase u cilju redukovanja sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi čime se otvaraju nove mogućnosti ka njenom potpunom iskorišćenju i valorizaciji. Pored toga ovim tretmanom biće ispitana i potencijalna valorizacija lignoceluloznog sporednog proizvoda same industrije šećera, ekstrahovanih rezanaca, što predstavlja korak dalje u razvoju sistema održivosti same fabrike.

Karakterizacijom ispitivanih adsorbenata uz primenu odgovarajućih metoda dobijeni su podaci o raspodeli veličina čestica, specifičnoj površini, prisutnim funkcionalnim grupama, kao i stepenu bubrenja svakog od adsorbenata. Na osnovu određenih karakteristika adsorbenata dobijen je uvid u potencijal adsorpcije nesaharoznih jedinjenja prisutnih u melasi. Definisanjem promena u fizičko-hemijskim osobinama melase pre i nakon tretmana adsorbentima utvrdiće se efekat primenjenih adsorbenata na parametre kvaliteta melase (boja, mutnoća, sadržaj saharoze, sadržaj suve materije, sadržaj pepela). Takođe, biće definisani optimalni uslovi tretmana za postizanje maksimalnog rezultata u pogledu redukcije sadržaja nesaharoznih jedinjenja uz pretpostavku da bi sprovedeni tretman značajno olakšao procese izdvajanja saharoze i drugih vrednih komponenata iz melase.

4

EKSPERIMENTALNI DEO

- MATERIJALI
- PRIPREMA ADSORBENATA
- METODE
- EKSPERIMENTALNI DIZAJN I STATISTIČKA
OBRADA REZULTATA

4.1 MATERIJALI

4.1.1 Melasa i adsorbenti

U eksperimentalnom delu disertacije korišćeni su sledeći materijali:

- Melasa šećerne repe iz kampanja 2016 i 2017 godine (Šajkaška a. d., Žabalj, Srbija)
- Mineralni adsorbenti (Bentoproduct d.o.o., Šipovo, Bosna i Hercegovina):
 - kalcijumov bentonit, BP Bentonit-Ca (Ca Bent)
 - natrijumov bentonit, BP Bentonit-Na (Na Bent)
 - Na-Ca kombinovani tip bentonita u različitom odnosu: Claris®-p30 (30:70) i Claris®-p50 (50:50)
- Celulozni adsorbenti:
 - ARBOCEL® BER 40 (J. Rettenmaier & Söhne, Rozemberg, Nemačka)
 - FILTRACEL® ESG 950 (J. Rettenmaier & Söhne, Rozemberg, Nemačka)
 - Suvi ekstrahovani rezanci šećerne repe (Fabrika šećera Crvenka a.d., Crvenka, Srbija)

4.1.2 Reagensi

- 50% rastvor limunske kiseline (Lach-Ner s.r.o., Neratovice, Češka)
- 30% vodonik peroksid (Zorka pharma-Hemija d.o.o., Šabac, Srbija)
- 10M natrijum hidroksid(Lach-ner, s.r.o., Neratovice, Češka)
- Koncentrovana hlorovodonična kiselina, 35% HCl (Lach-ner, s.r.o., Neratovice, Češka)

4.2 PRIPREMA ADSORBENATA

4.2.1 Priprema suspenzija bentonita

Radi poboljšanja efikasnosti, bentoniti korišćeni kao adsorbenti dodavani su nakon hidratacije u vidu suspenzija pripremljenih po preporuci proizvođača:

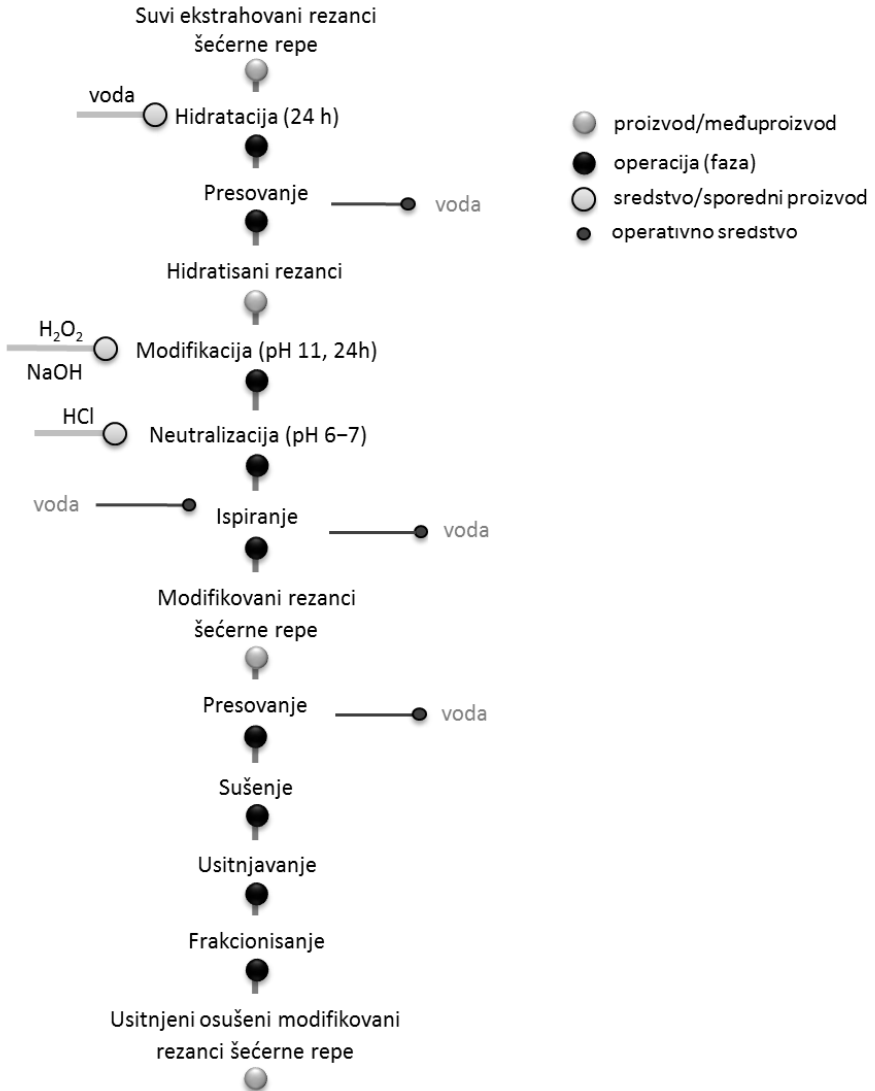
- Ca Bent, 100 g u 0,3 l destilovane vode
- Na Bent, 100 g u 1,5 l destilovane vode
- Claris-p30, 100 g u 0,5 l destilovane vode
- Claris-p50, 100 g u 1 l destilovane vode

Suspenzije su pripremljene dodavanjem bentonita u destilovanu vodu temperature 40–50°C uz intenzivno mešanje i održavanje zadate temperature u vodenom kupatilu tokom 10–15 minuta odnosno do formiranja uniformne suspenzije. Hidratacija bentonita u formiranim suspenzijama nastavljena je tokom narednih 12 h na sobnoj temperaturi. Pre korišćenja, suspenzije su intenzivno promešane u zagrejanom vodenom kupatilu (40–50°C).

4.2.2 Priprema ekstrahovanih rezanaca šećerne repe

Suvi ekstrahovani rezanci šećerne repe modifikovani su prema postupku opisanom u Gyura i sar. (2016) i Šoronja-Simović i sar. (2016) šematski prikazanom na slici 11. Postupak obuhvata tretman oksidacionim sredstvom, H₂O₂, u alkalnoj sredini (hemijsku modifikaciju) nakon čega se rezanci termički tretiraju i usitnjavaju (fizička modifikacija). Za potrebe eksperimenata korišćena je frakcija modifikovanih rezanaca šećerne repe (MRŠR) sa česticama >315 µm.

Preostali celulozni adsorbenti (ARBOCEL® BER 40 i FILTRACEL® ESG 950) korišćeni su u vidu praha bez prethodne pripreme.



Slika 11. Šematski prikaz postupka pripreme ekstrahovanih rezanaca šećerne repe

4.3 METODE

4.3.1 Metode karakterizacije mineralnih i celuloznih adsorbenata

4.3.1.1 *Određivanje veličine i raspodele veličina čestica adsorbenata*

Veličina i raspodela veličina čestica adsorbenata određena je uređajem Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, UK) korišćenjem jedinice za dispergovanje praškastih uzoraka Scirocco 2000. Princip rada uređaja zasniva se na metodi difrakcije laserske svetlosti, odnosno činjenici da je prostorni raspored difraktovane svetlosti funkcija veličine čestica uzorka koji se analizira. Uzorak čestica, dispergovanih u odgovarajućem medijumu (u slučaju praškastih-vazduh) prolazi kroz fokusirani snop svetlosti i rasejava svetlost pod karakterističnim prostornim uglovima. Uređajem je moguće detektovati veličine čestica u opsegu 0,02–2000 μm (Stojanović i sar., 2010). Podaci dobijeni merenjem, obrađeni su pomoću integrisanog programskog paketa. Raspodela veličina čestica adsorbenata predstavljena je krivom raspodele dok je veličina čestica adsorbenata izražena odgovarajućim masenim prečnicima zapreminske raspodele.

4.3.1.2 *Određivanje specifične površine adsorbenata*

Specifična površina ispitivanih adsorbenata određena je metodom niskotemperaturne fizičke adsorpcije azota na -176°C korišćenjem uređaja Thermo Scientific™ Surfer Gas Adsorption Porosimeter (ThermoFisher Scientific, SAD). Izračunavanje specifične površine adsorbenata od strane integrisanog softvera sprovedeno je primenom standardne Brunauer-Emet-Teler (BET)

jednačine koja predstavlja najčešće korišćeni model za određivanje specifične površine poroznih materijala (Li i sar., 2018; Krupskaya i sar., 2017).

4.3.1.3 Određivanje morfologije površine adsorbenata

Morfologija površine adsorbenata određena je primenom stereo-optičke mikroskopije i skenirajuće elektronske mikroskopije (*eng.* Scanning electron microscopy-SEM). Trodimenzionalni prikaz površine adsorbenata dobijen je upotrebom stereomikroskopa Omano OMXTL/V7 Articulated Boom Microscope (Kina) pri uvećanju od 45 puta kao i skenirajućeg elektronskog mikroskopa JEOL JSM 6460 LV Scanning Electron Microscope (SEM) (Japan) pri uvećanju od 1000 i 5000 puta (Li i sar., 2014; Moradi i sar., 2018).

4.3.1.4 Određivanje prisutnih funkcionalnih grupa na površini adsorbenata

Prisustvo određenih hemijskih veza i funkcionalnih grupa na površini adsorbenata identifikovano je infracrvenom spektrometrijom sa *Fourier*-ovom transformacijom signala (FTIR). Princip metode zasniva se na činjenici da su atomi u molekulima koji sačinjavaju materiju dinamični i u konstantnom vibracionom kretanju. Infracrveni spektar (IR spektar) dobija se propuštanjem infracrvenog zračenja kroz uzorak i određivanjem udela zračenja apsorbovanog od strane uzorka (Stuart, 2004). Molekuli apsorbuju samo one frekvencije zračenja koje se poklapaju sa frekvencijama vibracija unutar molekula. Pojedine vibracije su karakteristične za molekul kao celinu, dok su druge specifične za određene funkcionalne grupe prisutne u molekulu. Matematičkom transformacijom dobijenih podataka-*Fourier*-ovom transformacijom dobija se jačina apsorbovanog IR zračenja po talasnim dužinama odnosno FTIR spektar. FTIR spektri ispitivanih adsorbenata snimljeni su uređajem Alpha Bruker Optics (Bruker Optics, Nemačka) tehnikom atenuirane totalne refleksije (*eng.* Attenuated total reflection-ATR) (Caglar i sar., 2009; Li i sar., 2014) uz korišćenje modula Platinum ATR sa dijamantom kao kristalom u opsegu talasnih brojeva $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, sa rezolucijom 4 cm^{-1} i učestalošću skeniranja 24 puta. Dobijeni FTIR spektri analizirani su pomoću integrisanog OPUS 7 softvera (Bruker Optics, Nemačka).

4.3.1.5 Određivanje stepena bubrenja adsorbenata

Stepen bubrenja korišćenih mineralnih i celuloznih adsorbenata definisan je odnosom zapremine i mase uzorka pri dodatku vode u višku nakon postizanja ravnotežnog stanja.

Stepen bubrenja mineralnih adsorbenata određen je standardnom metodom (ASTM D-5890, Barast i sar., 2017) postepenim dodatkom 2 g osušenog bentonita u graduisani cilindar ispunjen destilovanom vodom (90 ml). Bentonit u količini od 0,1 g lagano je posipan po površini vode u toku 30 s, sa periodima odmaranja od 10 min. Nakon dodatka celokupne količine bentonita, cilindar je dopunjen destilovanom vodom do finalne zapremine (100 ml) uz spiranje zaostalih čestica sa zidova cilindra. Zapremina hidratisanog bentonita očitana nakon 24 h predstavlja stepen bubrenja i izražava se u ml/2 g.

Stepen bubrenja celuloznih adsorbenata određen je postavljanjem 0,2 g adsorbenta u graduisani cilindar (10 ml) uz dodatak 10 ml destilovane vode (Raghavendra i sar., 2004). Nakon isteka 18 h, očitana je zapremina hidratisanog celuloznog adsorbenta a stepen bubrenja izračunat prema jednačini 1 (Lundberg i sar., 2014):

$$SB \left(\frac{ml}{g} \right) = \frac{V}{m} \quad (1)$$

SB-stepen bubrenja celuloznog adsorbenta (ml/g)

V-zapremina koju zauzima uzorak nakon 18 h (ml)

m-masa uzorka (0,2 g)

4.3.2 Metode za određivanje parametara kvaliteta melase šećerne repe

Nastale promene u parametrima kvaliteta ispitivane melase u zavisnosti od primenjenog adsorbenta i zadatih uslova detektovane su sprovođenjem standardizovanih laboratorijskih metoda u industriji šećera propisanim od strane Međunarodne komisije jedinstvenih metoda analize šećera (*eng.* International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis-ICUMSA

(2017)) i Pravilnikom o kvalitetu šećera namenjenog za ljudsku upotrebu (Službeni glasnik RS br. 88/17, 2017) osim u slučaju mutnoće.

Budući da je u eksperimentima korišćena razblažena melasa, merenja navedenih parametara kvaliteta sprovedena su prema metodama za gusti sok. Sva merenja rađena su u dva ponavljanja a dobijeni rezultati izraženi su kao srednje vrednosti.

4.3.2.1 Određivanje boje melase šećerne repe

Boja razblažene melase određena je spektrofotometrijski merenjem apsorbcije uzoraka na talasnoj dižini od 420 nm (MA 9522-Spekol 220, Iskra, Slovenija). Uzorci su razblaženi destilovanom vodom do žućkaste boje, preneti u kivetu spektrofotometra (1 cm) i nakon postavljanja u uređaj očitana je vrednost apsorbcije u odnosu na slepu probu (destilovana voda). Ukoliko je očitana vrednost apsorbcije veća od 0,7 uzorak je dodatno razblažen. Nakon očitavanja apsorbcije, refraktometrijski je određen sadržaj suve materije uzorka i izračunata boja prema sledećoj jednačini 2 (Milić i sar., 1992; GS 2/3–10):

$$Boja (IU) = \frac{10^5 \times A_{420}}{l \times SM \times \rho} \quad (2)$$

A_{420} -apsorbancija uzorka,

l -debljina kivete (cm),

ρ -gustina ispitivanog uzorka (g/cm^3)

SM -suva materija ispitivanog uzorka ($^{\circ}\text{Brix}$).

4.3.2.2 Određivanje mutnoće melase šećerne repe

Mutnoća razblažene melase (rastvora melase) određena je turbidimetrom Turb 550IR, WTW, Nemačka (Jahed i sar., 2014). Rezultati su dobijeni direktnim merenjem, bez prethodnog razblaživanja. Uzorak je prenet u kivetu (~25 ml) i nakon zatvaranja čepom, kiveta je postavljena u ležište aparata. Sa displeja je očitana brojana vrednost koja predstavlja mutnoću rastvora u nefelometrijskim jedinicama (*eng.* Nefelometric turbidity unit-NTU).

4.3.2.3 Određivanje sadržaja saharoze u melasi šećerne repe

Sadržaj saharoze u uzorcima melase određen je polarimetrijski (Model 410, Metra, Čehoslovačka). Iz rastvora 1:1 (20 g uzorka i 20 g destilovane vode) odmereno je 26 g u normalni sud od 100 cm³ i dodato 5 cm³ koncentrovanog baznog olovo-acetata. Normalni sud je dopunjen destilovanom vodom nešto ispod oznake i temperiran na 20°C a potom dopunjen do oznake. Nakon mešanja, sadržaj iz normalnog suda je filtriran a dobijeni filtrat prebačen u cev polarimetra od 100 nm i direktno očitani sadržaj saharoze na polarimetru. Očitani rezultat pomnožen je sa četiri usled razblaživanja početnog uzorka i dužine korišćene polarimetrijske cevi (Milić i sar., 1992; GS 4/7-1).

4.3.2.4 Određivanje sadržaja suve materije u melasi šećerne repe

Sadržaj suve materije u uzorcima melase određen je refraktometrijski nanošenjem 2 do 3 kapi uzorka štapićem na čistu i suhu prizmu refraktometra (20°C) (modell G, Carl Zeiss, Jena, Nemačka). Sa skale je očitani sadržaj suve materije u °Brix (Milić i sar., 1992; GS 4/3/8-13).

4.3.2.5 Određivanje sadržaja pepela u melasi šećerne repe

Sadržaj pepela u uzorcima melase određen je konduktometrijski (Conductivity meter type CDM 2e, Radiometer, Kopenhagen, Danska) merenjem specifične električne provodljivosti rastvora uzorka pri određenoj temperaturi (17-22°C). Iz rastvora melase nakon određivanja sadržaja suve materije refraktometrijski, količina koja odgovara 0,5 g SM preneti je u normalni sud od 200 ml uz dodatak 9,5 g saharoze za određivanje pepela. Nakon rastvaranja, sud je dopunjen do oznake bidestilovanom vodom i temperiran (20°C). Izmerena električna provodljivost uzorka izražava se u μS uz merenje temperature sa tačnošću 0,1°C. Uzimajući u obzir korekcije za temperaturu i bidestilovanu vodu, korigovana električna provodljivost preračunava se na sadržaj pepela prema jednačini 3 (Milić i sar., 1992; GS 1/3/4/7/8-13):

$$Pepeo \left(\frac{g}{100 g SM} \right) = 18 \times 10^{-4} \times (\kappa' - \kappa'_{H_2O}) \times f \quad (3)$$

18 × 10⁻⁴ -standardizovani faktor

κ'-provodljivost ispitivanog uzorka nakon korekcije (μS)

κ'_{H2O}-provodljivost bidestilovane vode nakon korekcije (μS)

f-faktor razblaženja uzorka (20)

Sve analize, prema navedenim metodama, sprovedene su u laboratorijama Tehnološkog fakulteta Novi Sad i Univerzitetkom centru za elektronsku mikroskopiju.

4.3.3 Postupak diskontinualne adsorpcije

U eksperimentima je korišćena melasa različitog stepena razblaženja koji približno odgovara vrednosti sadržaja suve materije gustog soka budući da se u procesima desaharifikacije melase i pri upotrebi melase u ostalim industrijama procesuirana razblažena melasa. Razblaživanje početne melase (85°Brix) izvršeno je dodatkom odgovarajuće količine destilovane vode do postizanja sadržaja suve materije zadanog eksperimentalnim dizajnom. Ispitivani bentoniti kao adsorbenti dodavani su u razblaženu melasu u vidu suspenzija dok su adsorbenti na bazi celuloze primenjeni u čvrstom stanju. Za podešavanje odabranih pH vrednosti suspenzija razblažene melase i ispitivanih adsorbenata korišćen je 50% rastvor limunske kiseline.

Afinitet ka adsorpciji nesaharoznih jedinjenja iz melase, pre svega bojnih materija, od strane mineralnih i celuloznih adsorbenata ispitan je postupkom diskontinualne adsorpcije pri temperaturi od 60°C. Adsorbenti (suspenzije ili čvrsto stanje) su dodati u 200 ml razblažene melase u adekvatnoj količini do postizanja zadate koncentracije definisane eksperimentalnim dizajnom (tabela 5), nakon čega je podešena pH vrednost novonastalih suspenzija takođe prema eksperimentalnom dizajnu. Erlenmajeri sa ovako pripremljenim suspenzijama zatvoreni su i smešteni u zagrejano vodeno kupatilo (GDE Enzimatic Digester opremljen Multistirrer 6, VelpScientifica®, Italija) na 60°C gde je omogućen kontakt adsorbenta i melase tokom 30 minuta uz konstantno mešanje pomoću magnetnog mešača. Nakon isteka predviđenog vremena, sadržaj u erlenmajerima je ohlađen do sobne temperature. Razdvajanje adsorbenta i razblažene melase sprovedeno je filtracijom kroz filter papir (nr. 604 ½, Selecta faltenfilter, Carl Schleicher and Schüll, Nemačka) i u dobijenim filtratima određeni su prethodno navedeni parametri kvaliteta melase.

Na osnovu promena vrednosti parametara kvaliteta razblažene melase (boje, mutnoće, sadržaja saharoze, sadržaja suve materije i sadržaja pepela) pre i nakon diskontinualne adsorpcije utvrđen je uticaj ispitivanih mineralnih i celuloznih adsorbenata na redukciju sadržaja nesaharoznih jedinjenja u

razblaženoj melasi. Promene u parametrima kvaliteta melase (ΔPKM) određene su prema jednačini 4:

$$\Delta PKM(\%) = [(PKM_p - PKM_f)/PKM_p] \times 100 \quad (4)$$

ΔPKM -promena u parametru kvaliteta melase-boje, mutnoće, sadržaja saharoze, sadržaja suve materije i sadržaja pepela

PKM_p -parametar kvaliteta polazne razblažene melase,

PKM_f -parametar kvaliteta filtrata melase nakon adsorpcije.

4.4 EKSPERIMENTALNI DIZAJN I STATISTIČKA OBRADA REZULTATA

Za planiranje eksperimentalnog dela istraživanja i obradu eksperimentalnih rezultata korišćen je metod planiranja eksperimenta (*eng.* Design of experiments-DOE). Kao pripadajući dizajn u okviru navedenog metoda korišćen je *Box-Behnken*-ov eksperimentalni dizajn koji omogućava interpretiranje dobijenih rezultata metodom odzivne površine (*eng.* Response surface methodology-RSM) (Bezzeri i sar., 2008).

Box-Behnken eksperimentalni dizajn predstavlja skup statističkih tehnika za definisanje eksperimenata, izradu matematičkih modela, procenu efekata ulaznih (nezavisnih) faktora i traženje optimalnih uslova ovih faktora za izlazne (zavisne) promenljive (Granato i de Araujo Calado, 2014). *Box-Behnken*-ov eksperimentalni dizajn sa tri nezavisno promenljive na tri nivoa, i tri ponavljanja centralne tačke definisan je sa ukupno 15 kombinacija ulaznih faktora u čijoj su funkciji zavisno promenljive (Bezzeri i sar., 2008). Parametri kvaliteta melase

(boja, mutnoća, sadržaj saharoze, sadržaj suve materije i sadržaj pepela) kao izlazni parametri praćeni su u funkciji sledećih ulaznih faktora:

- pH vrednost suspenzije melase i adsorbenta, 3–7 (interval variranja 2)
- sadržaj suve materije melase, 30–50°Brix (interval variranja 10)
- koncentracija primenjenog adsorbenta, 9–21 g/l (interval variranja 6)

Uticao svakog adsorbenta na parametre kvaliteta melase ispitan je primenom pojedinačnog *Box-Behnken* eksperimentalnog dizajna prikazanog u tabeli 5.

Tabela 5. *Box-Behnken* eksperimentalni dizajn primenjen u tretmanu melase šećerne repe mineralnim i celuloznim adsorbentima

Uzorak	pH [x_1]	Nezavisno promenljive	
		Suva materija melase - SMM (°Brix) [x_2]	Koncentracija adsorbenta - cA (g/l) [x_3]
1	3 [-1]	40 [0]	9 [-1]
2	7 [+1]	40 [0]	9 [-1]
3	3 [-1]	40 [0]	21 [+1]
4	7 [+1]	40 [0]	21 [+1]
5	3 [-1]	30 [-1]	15 [0]
6	7 [+1]	30 [-1]	15 [0]
7	3 [-1]	50 [+1]	15 [0]
8	7 [+1]	50 [+1]	15 [0]
9	5 [0]	30 [-1]	9 [-1]
10	5 [0]	30 [-1]	21 [+1]
11	5 [0]	50 [+1]	9 [-1]
12	5 [0]	50 [+1]	21 [+1]
13	5 [0]	40 [0]	15 [0]
14	5 [0]	40 [0]	15 [0]
15	5 [0]	40 [0]	15 [0]

Obrada eksperimentalnih rezultata metodom odzivne površine podrazumeva pronalaženje vrednosti ulaznih faktora koje bi dale željeni odziv kontinualne, zavisno promenljive. Zavisnost izlazne promenljive i nezavisno promenljivih ulaznih faktora u *Box-Behnken* dizajnu na tri nivoa najčešće se opisuje polinomom drugog reda, odnosno kvadratnom regresionom jednačinom (modelom) (jednačina 5). Grafički prikaz dobijene regresione jednačine može biti odzivna kriva ukoliko se procenjuje uticaj jedne nezavisno promenljive na

zavisno promenljivu ili odzivna površina kojom se predstavlja uticaj različitih kombinacija dve nezavisno promenljive na zavisno promenljivu (Govedarica, 2017).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (5)$$

y -odziv zavisno promenljive,
 x_i - x_j -kodirani nezavisno promenljivi ulazni faktori,
 β_0 -odsečak,
 β_i -linearni koeficijent,
 β_{ii} -kvadratni koeficijent,
 β_{ij} -interakcioni koeficijent.

Adekvatnost i statistička značajnost dobijenog matematičkog modela, uticaja nezavisno promenljivih ulaznih faktora kao i njihovih kombinacija na izlazne parametre određena je primenom statističke metode analize varijanse (*eng.* Analysis of variance-ANOVA) pri nivou značajnosti od 5%.

Adekvatni optimalni eksperimentalni uslovi za tretiranje melase adsorbentima određeni su u Design-Expert® softveru korišćenjem numeričke optimizacije koja se bazira na izračunavanju funkcije poželjnosti (*eng.* desirability function). Dobijena funkcija poželjnosti optimizovanih eksperimentalnih uslova može imati vrednosti u intervalu od 0 do 1, gde vrednosti bliže jedinici ukazuju na veću mogućnost dostizanja željenih vrednosti izlaznih parametara pri pretpostavljenim eksperimentalnim uslovima. Cilj optimizacije tretmana melase bio je postavljanje eksperimentalnih uslova koji bi omogućili maksimalnu redukciju boje, mutnoće i sadržaja pepela u melasi uz minimalno smanjenje sadržaja saharoze i suve materije. Sve zavisno promenljive tretirane su sa istim nivoom značajnosti (3).

Za obradu i analiziranje eksperimentalnih podataka korišćen je statistički programski paket Design-Expert®.

5 REZULTATI I DISKUSIJA

- KARAKTERIZACIJA MINERALNIH I CELULOZNIH ADSORBENATA
- KARAKTERIZACIJA MELASE ŠEĆERNE REPE
- PROMENE PARAMETARA KVALITETA MELASE ŠEĆERNE REPE NAKON PRIMENE MINERALNIH ADSORBENATA
- PROMENE PARAMETARA KVALITETA MELASE ŠEĆERNE REPE NAKON PRIMENE CELULOZNIH ADSORBENATA
- OPTIMIZACIJA USLOVA TRETMANA MELASE ŠEĆERNE REPE MINERALNIM I CELULOZNIM ADSORBENTIMA
- POREĐENJE ADSORPCIONOG UČINKA POJEDINIH MINERALNIH I CELULOZNIH ADSORBENATA

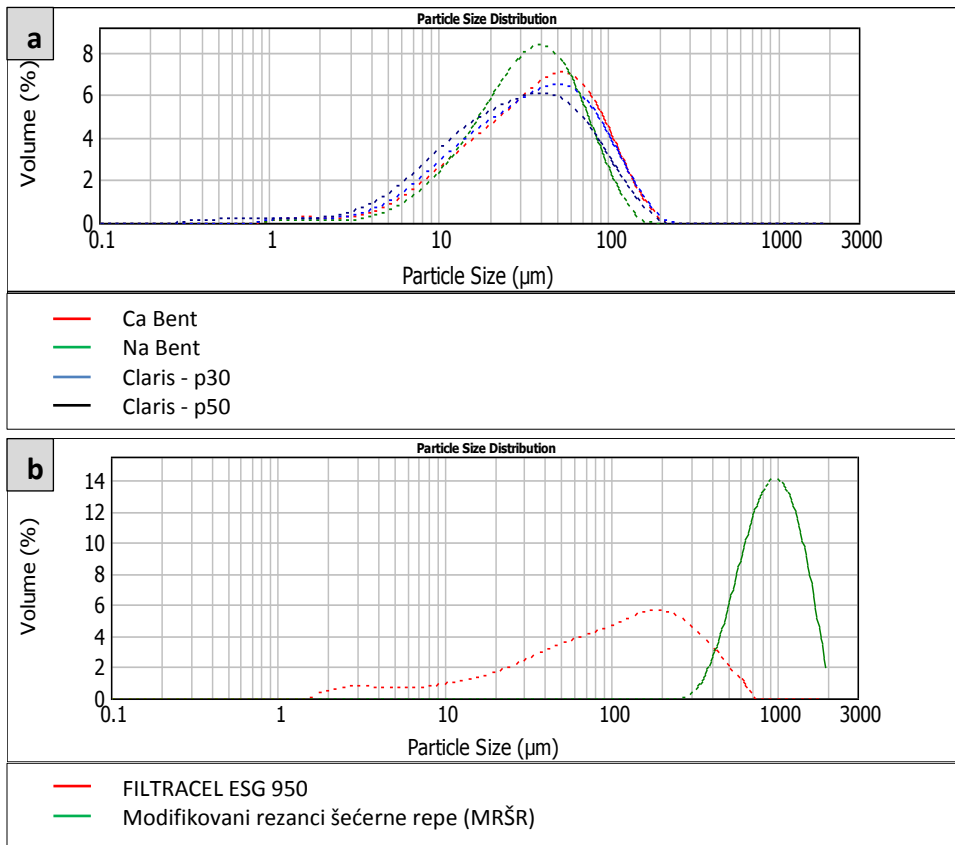
5.1 KARAKTERIZACIJA MINERALNIH I CELULOZNIH ADSORBENATA

5.1.1 Veličina i raspodela veličina čestica adsorbenata

Budući da je veličina čestica adsorbenta jedan od faktora sa značajnim uticajem na adsorpcionu sposobnost jer određuje vreme difuzije adsorbata kroz pore do mesta adsorpcije (Aksu i Isoglu, 2006) veličina čestica primenjenih adsorbenata analizirana je metodom difrakcije laserske svetlosti.

Rezultati merenja veličina čestica i raspodele veličina čestica za mineralne i celulozne adsorbente korišćene za adsorpciju nesaharoznih jedinjenja iz melase šećerne repe prikazani su krivama zapreminske raspodele na slici 12 i odgovarajućim masenim prečnicima zapreminske raspodele u tabeli 6. Vrednosti masenih prečnika zapreminske raspodele $d(0.1)$, $d(0.5)$ i $d(0.9)$ prikazane u tabeli 6 označavaju čestice uzorka koje su zastupljene u zapreminskoj raspodeli sa manje od 10%, 50% i 90%, respektivno, dok je srednja vrednost prečnika svih čestica predstavljena zapreminskim srednjim prečnikom $D[4,3]$.

Na uporednom prikazu kriva zapreminske raspodele za korišćene mineralne adsorbente uočava se monomodalna raspodela veličina čestica koja je nešto uža u slučaju Na bentonita (zeleno linija, slika 12a). Širina monomodalne raspodele veličina čestica svih korišćenih mineralnih adsorbenta je u opsegu od 1 do 200 μm sa zapreminskim srednjim prečnikom čestica u intervalu od 39,30 μm za kombinovani bentonit Claris-p50 do 47,19 μm za Ca Bent (tabela 6). Široka monomodalna raspodela veličina čestica u uzorcima bentonita takođe je zabeležena u istraživanju de Oliveira i sar. (2016).



Slika 12. Uporedni prikaz kriva raspodele veličina čestica ispitivanih **(a)** mineralnih i **(b)** celuloznih adsorbenata

Najčešće korišćene veličine čestica bentonita u eksperimentima adsorpcije različitih komponenata (biljni i sintetički pigmenti, teški metali) su $<75 \mu\text{m}$ (Foletto i sar., 2013; Jović-Jovičić i sar., 2010; Moradi i sar., 2018; Tahir i Nassem, 2007; Shabanzade i sar., 2018) dok je pri uklanjanju bojenih materija iz modela gustog soka šećerne repe korišćen bentonit sa veličinom čestica $<95 \mu\text{m}$ (Erdoğan i sar., 1996).

Uočljivije razlike u izgledu kriva raspodele veličina čestica prisutne su kod celuloznih adsorbenata (slika 12b) uz napomenu da merenje veličine i raspodele veličina čestica za celulozni adsorbent ARBOCEL nije bilo moguće sprovesti usled slabe pokretljivosti čestica i njihovog međusobnog slepljivanja.

Tabela 6. Raspodele veličina čestica mineralnih i celuloznih adsorbenata izražene preko masenih prečnika zapreminske raspodele

Adsorbent	Prečnici čestica (μm)			
	D[4,3]	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
<i>mineralni</i>				
Ca Bent	47,19	9,73	38,16	98,28
Na Bent	39,61	11,31	33,55	76,71
Claris-p30	45,95	8,89	35,44	98,67
Claris-p50	39,30	7,09	29,09	86,65
<i>celulozni</i>				
ARBOCEL BER 40	/	/	/	/
FILTRACEL ESG 950	150,38	13,31	108,88	352,12
MRŠR	965,48	525,61	914,45	1489,70

MRŠR-modifikovani rezanci šećerne repe

Veoma široka monomodalna raspodela veličina čestica dobijena je za uzorak FILTRACEL (crvena linija, slika 12b) dok je uska monomodalna raspodela zabeležena kod uzorka MRŠR (zelena linija, slika 12b). Širina opsega raspodele veličina čestica FILTRACEL-a obuhvata vrednosti od 1 do 600 μm gde je 50% uzorka sa prečnikom manjim od 108,88 μm dok je zapreminski srednji prečnik čestica 150,38 μm (tabela 6). Kod uzorka MRŠR raspodela veličina čestica je u znatno užem opsegu od 300 do 2000 μm dok je zapreminski srednji prečnik čestica približno šest puta veći u poređenju sa FILTRACEL-om i iznosi 965,48 μm (tabela 6). Dobijeni rezultati u pogledu veličine čestica celuloznih adsorbenata, pre svega MRŠR, nešto su veće od ispitivanih u eksperimentima adsorpcije jona metala iz zagađenih voda (250–500 μm ; 400–600 μm) (Blagojev i sar., 2019; Dronnet i sar., 1997; Kukić, 2016; Sciban i sar., 2016).

5.1.2 Specifična površina adsorbenata

Vrednosti specifične površine mineralnih i celuloznih adsorbenata određene metodom niskotemperaturne fizičke adsorpcije azota i izračunate primenom BET jednačine prikazane su u tabeli 7. Od ispitivanih mineralnih adsorbenata, najveća specifična površina zabeležena je za Na Bent (78,12 m^2/g), potom kombinovani bentonit Claris-p30 i Ca Bent, dok je najniža vrednost dobijena za Claris-p50 (50,33 m^2/g).

Tabela 7. Specifične površine mineralnih i celuloznih adsorbenata određene niskotemperaturnom fizičkom adsorpcijom azota

Adsorbent	Specifična površina _{BET} (m ² /g)
<i>mineralni</i>	
Ca Bent	55,00
Na Bent	78,12
Claris-p30	67,17
Claris-p50	50,33
<i>celulozni</i>	
ARBOCEL BER 40	0,36
FILTRACEL ESG 950	20,83
MRŠR	0,14

MRŠR-modifikovani rezanci šećerne repe

Prisutne varijacije u specifičnim površinama ispitivanih bentonita mogu biti posledica uticaja više faktora kao što su tip i čistoća bentonita, način pripreme uzorka i temperatura degasiranja (Akpomie i Dawodu, 2015). Budući da su primenjeni identični uslovi pri određivanju specifične površine i pripremi uzoraka, dobijene razlike u specifičnim površinama pripisane su prisustvu različitih dominantnih katjona u bentonitima i njihovom različitom odnosu. Zabeležene vrednosti najmanje i najveće specifične površine bentonita bez navoda o njegovom tipu dostupne u literaturi su 16,45 m²/g (Foletto i sar., 2013) i 69,34 m²/g (Akpomie i Dawodu, 2015), respektivno dok su najčešće vrednosti 32,5±5 m²/g (Caglar i sar., 2009; Moradi i sar., 2018; Ranđelović, 2012; Shabanzade i sar., 2018; Schütz i sar., 2016; Zivica i Palou, 2015). Posmatrajući tipove bentonita, specifična površina prirodnog Na bentonita je 20 m²/g (Jeenpadiphat i Tungasmita, 2014) a modifikovanog 76 m²/g (Moradi i sar., 2018) dok se za Ca bentonit u literaturi navodi vrednost specifične površine od 31 m²/g (Caglar i sar., 2009) što su, u slučaju oba bentonita, niže vrednosti od vrednosti dobijenih u ovoj disertaciji (tabela 7).

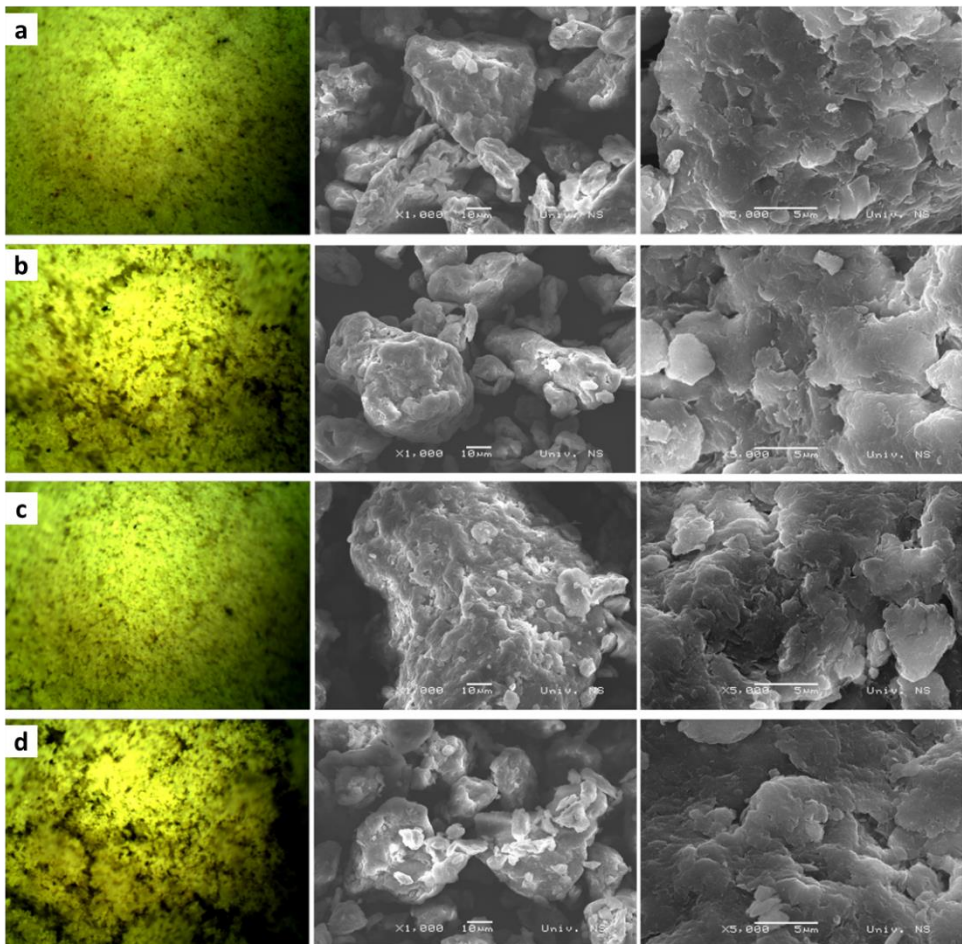
Specifična površina ispitivanih celuloznih adsorbenata značajno je manja od specifične površine ispitivanih mineralnih adsorbenata (tabela 7). Najveća specifična površina zabeležena je kod celuloznog adsorbenta FILTRACEL (20,83 m²/g) dok su veoma male specifične površine (manje od 0,5 m²/g) dobijene za adsorbente ARBOCEL i MRŠR. Prema literaturnim navodima, mala specifična površina je donekle karakteristika celuloze i celuloznih materijala uslovljena tipom celuloze, stepenom usitnjavanja i sirovinom iz koje je izolovana, i u opsegu je od 0,2 do 18,2 m²/g (Suhās i sar., 2016). Takođe, za čistu i nemodifikovanu

celulozu u literaturi se navode vrednosti specifične površine od 1,64 m²/g i 1,50 m²/g, respektivno (Hokkanen i sar., 2016). Pored toga, mala specifična površina sa vrednostima u intervalu od 0,029 do 1,05 m²/g zabeležena je i kod ekstrahovanih rezanaca šećerne repe u osnovnom i modifikovanom obliku (Kukić, 2016; Li i sar., 2018; Sciban i sar., 2016). Na osnovu prethodno iznetog, dobijene vrednosti specifične površine celuloznih adsorbenata u skladu su sa literaturnim podacima, dok se veća vrednost specifične površine FILTRACEL-a može objasniti prisustvom silicijuma kojim je navedeni celulozni adsorbent impregniran (slika 14b).

5.1.3 Morfologija površine adsorbenata

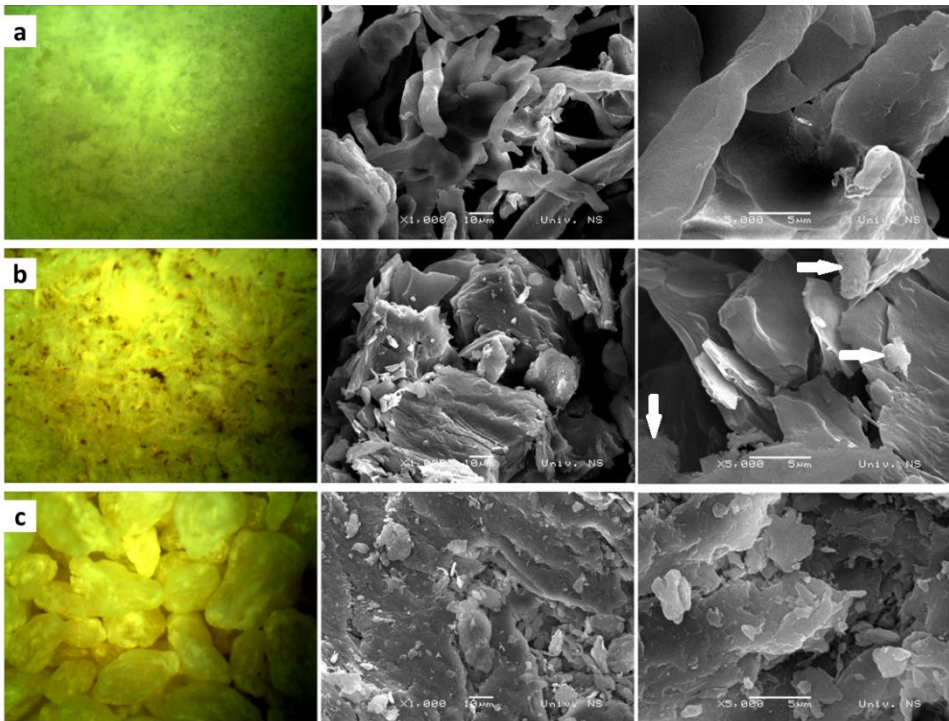
Morfologija površine mineralnih i celuloznih adsorbenata korišćenih za adsorpciju nesaharoznih jedinjenja iz melase šećerne repe određena stereo-optičkom mikroskopijom i SEM-om prikazana je na slikama 13 i 14, respektivno. Pri posmatranju stereomikroskopom, značajne razlike u boji i izgledu površine mineralnih adsorbenata odnosno različitih tipova bentonita, nisu zabeležene (slika 13, levo). Takođe, nezavisno od tipa ispitivanih bentonita, na SEM mikrografijama uočljive su formacije nepravilnog oblika i neuniformne veličine sa neravnim ivicama (slika 13, desno) koje predstavljaju granularne skupove agregata silikatnih slojeva (Gong i sar., 2016) što ukazuje na prisustvo makro pora (Moradi i sar., 2018). Pri uvećanju od 5 000 puta na površini mineralnih adsorbenata uočljive su sitne izbočine različitog stepena hrapavosti i slojevita struktura što takođe doprinosi povećanju specifične površine a time i adsorpcione sposobnosti ovih adsorbenata.

Razlike u izgledu i morfologiji površine uočljivije su kod celuloznih adsorbenata. Celulozni adsorbenti su bele i blago žute boje, različite veličine i geometrije čestica (slika 14, levo) od finog praha (slika 14a, ARBOCEL BER 40) preko niti (slika 14b, FILTRACEL ESG 950) do granula nepravilnog oblika (slika 14c, MRŠR). SEM mikrografije pri različitim uvećanjima za adsorbent ARBOCEL (slika 14a, desno) tipične su za celulozu gde su uočljive pojedinačne fibrile i njihovi aglomerati dok je na površini fibrila vidljiv manji broj nabora blagih ivica. Prisustvo pora nije uočeno što objašnjava malu specifičnu površinu navedenog adsorbenta (tabela 7).



Slika 13. Morfologija površine mineralnih adsorbenata određena stereomikroskopom (levo) i skenirajućim elektronskim mikroskopom (desno)
(a) Ca Bent **(b)** Na Bent **(c)** Claris-p30 **(d)** Claris-p50

Za razliku od ARBOCEL-a, na SEM mikrografijama drugog komercijalnog adsorbenta FILTRACEL-a vidljive su grube čestice u vidu ploča sa izrazito ostrim ivicama (slika 14b, desno). Na samoj površini prisutna su udubljenja u vidu linija. Prisustvo silicijuma kojim je adsorbent impregniran uočljivo je pri uvećanju od 5 000 puta u vidu sunderastih sferičnih formi (naznačeno belim strelicama, slika 14b, desno) što doprinosi povećanu specifične površine (tabela 7).

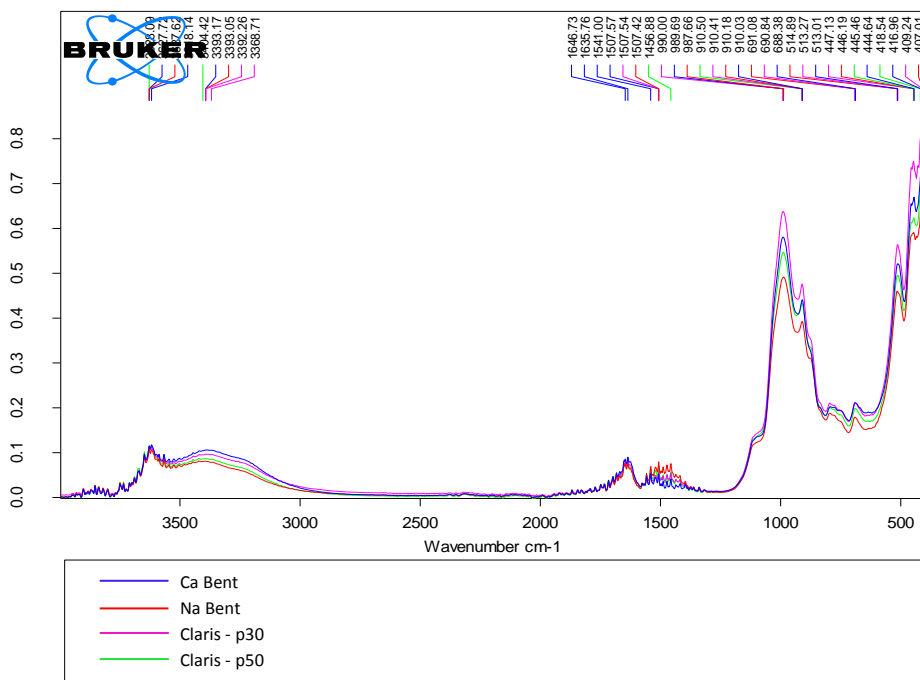


Slika 14. Morfologija površine celuloznih adsorbenata određena stereomikroskopom (levo) i skenirajućim elektronskim mikroskopom (desno) **(a)** ARBOCEL BER 40 **(b)** FILTRACEL ESG 950 (prisustvo silicijuma naznačeno je belim strelicama) **(c)** modifikovani rezanci šećerne repe (MRŠR)

Odsustvo sprovodnih tkiva na SEM mikrografijama MRŠR (slika 14c, desno) ukazuje da je modifikacija ekstrahovanih rezanaca (hemijska a potom i fizička, slika 11) dovela do narušavanja strukture sprovodnih tkiva usled razgradnje lignina čija je glavna funkcija obezbeđivanje mehaničke čvrstoće sprovodnog tkiva (Šoronja-Simović i sar., 2016). Kao rezultat toga, MRŠR imaju amorfnu strukturu i izrazito neravnu površinu sa sporadičnim pukotinama. Veoma mala specifična površina MRŠR (tabela 7) rezultat je odsustva vidljivih pora.

5.1.4 Funkcionalne grupe na površini adsorbenata

Utvrđivanje prisustva funkcionalnih grupa na površini adsorbenata kao potencijalnih učesnika u procesu adsorpcije nesaharoznih jedinjenja iz melase šećerne repe izvršeno je kvalitativnom FTIR analizom. Prisustvo valentnih (istežućih) vibracija koje predstavljaju promene u dužini hemijske veze kao i deformacionih (savijajućih) vibracija koje se javljaju kao posledica promene veličine uglova između hemijskih veza detektovane su u svim ispitivanim adsorbentima. Uporedni prikaz snimljenih FTIR spektara mineralnih adsorbenata dat je na slici 15. Pored izuzetne sličnosti spektara mineralnih adsorbenata, na spektrima su jasno uočljiva dva regiona.



Slika 15. FTIR spektri ispitivanih mineralnih adsorbenata

Prvi je region „otiska prsta“ (*eng.* fingerprint) pri talasnim brojevima $<1500 \text{ cm}^{-1}$ koji se povezuje sa strukturnim odnosno skeletalnim vibracijama u molekulima

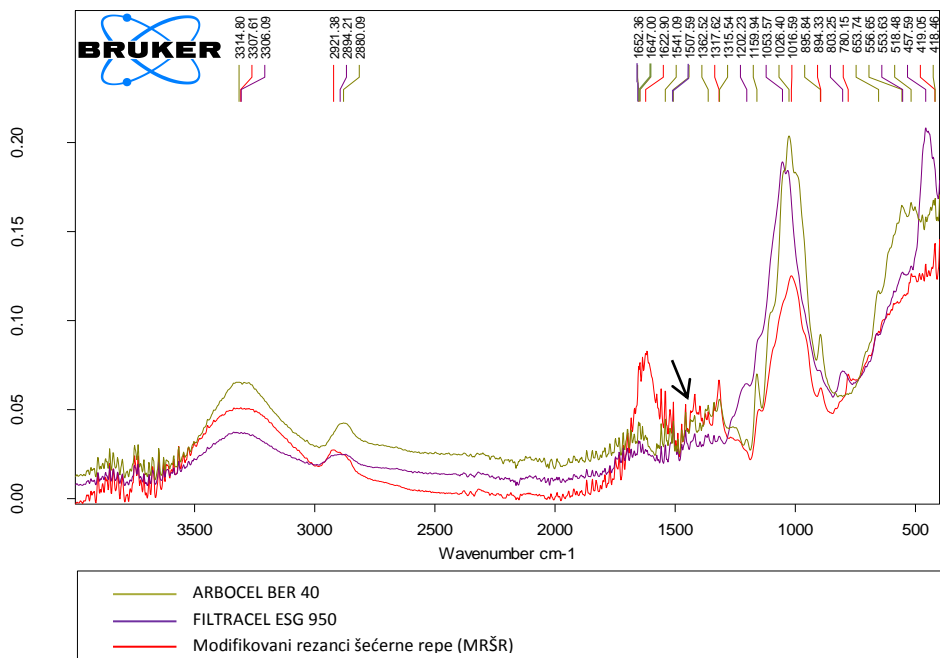
dok je drugi region, region istezanja O–H grupa karakterističan za glinene minerale u opsegu 3000–3700 cm^{-1} (Shabanzade i sar., 2018; Stuart, 2004).

U regionu „otiska prsta“ za sve adsorbente pikovi zabeleženi u opsegu talasnih brojeva 405–445 cm^{-1} pripisani su deformacionim vibracijama Si–O–Si u silikatnoj strukturi montmorilonita (Caglar i sar., 2009; Krupskaya i sar., 2017; Tomić, 2017) zajedno sa pikovima na talasnim brojevima 511–514 cm^{-1} koji se vezuju za deformacione vibracije Al–O–Si u oktaedarskoj ploči (Caglar i sar., 2009; Jović-Jovičić, 2010). Si–O deformacione vibracije karakteristične za smektite takođe su detektovane i pri talasnim brojevima 688–691 cm^{-1} kod svih mineralnih adsorbenata (Jović-Jovičić, 2010). Prisustvo primesa kvarca zabeleženo je kod svih adsorbenata pikovima na ~796 cm^{-1} usled valentnih vibracija (Krupskaya i sar., 2019; Moradi i sar., 2018). Deformacione vibracije O–H grupa u Al–Al–OH uočljive su u vidu oštrog pika na 910 cm^{-1} na svim spektrima (Jović-Jovičić i sar., 2010; Stuart, 2004) kao i pik na talasnom broju ~990 cm^{-1} koji je pripisan Si–O–Si vibracijama istezanja u tetraedarskoj ploči (Caglar i sar., 2009; Jović-Jovičić, 2010). Takođe, pojava takozvanog „ramena“ u intervalu 1102–1105 cm^{-1} u zavisnosti od tipa bentonita, povezuje se sa Si–O–Si vibracijama istezanja specifičnim za montmorilonit (Aroke i sar., 2013; de Oliveira i sar., 2016; Jović-Jovičić i sar., 2010; Stuart, 2004). Pored kvarca, prisustvo primese kalcita (karbonata) je takođe detektovano pikom na ~1456 cm^{-1} na svim prikazanim spektrima (Alemdar i sar., 2005; Krupskaya i sar., 2019; Moradi i sar., 2018). Interval talasnih brojeva koji se pripisuje deformacionim vibracijama O–H u apsorbovanoj vodi zapažen je kod svih adsorbenata a prostire se u intervalu talasnih brojeva od 1507 cm^{-1} do 1647 cm^{-1} (Holtzer i sar., 2011; Shabanzade i sar., 2018).

Prisustvo terminalnih O–H grupa (silanol i aluminol) beleži se pikovima na talasnim brojevima >3000 cm^{-1} u takozvanom regionu istezanja O–H grupa prisutnih u glinenim mineralima. U okviru ovog regiona javljaju se i simetrične i asimetrične valentne vibracije O–H. Simetrične vibracije istezanja O–H iz prisutne vode registrovane su pri 3369–3394 cm^{-1} u vidu razvučenog pika kod svih ispitivanih mineralnih adsorbenata (Caglar i sar., 2009). Oštrij pikovi na ~3620 cm^{-1} pripisuju se asimetričnim vibracijama istezanja O–H između tetraedarskih i oktaedarskih ploča (de Oliveira i sar., 2016; Stuart, 2004) dok preostale tri slobodne O–H grupe na površini oktaedarske ploče formiraju slabe vodonične veze sa kiseonikom iz Si–O–Si susednog sloja što rezultuje pojavom pika na 3648 cm^{-1} (Stuart, 2004). Od prethodno navedenih prisutnih grupa

smatra se da u adsorpciji učestvuju pre svega O–H grupe prisutne u regionu istezanja O–H grupa kao i O–H grupe registrovane na talasnim brojevima 1630–1650 cm^{-1} , potom strukturne Si–O grupe ($\sim 690 \text{ cm}^{-1}$) i Al–O–Si veze (511–514 cm^{-1}) (Akpomie i Dawodu, 2015).

Uporedni prikaz FTIR spektara celuloznih adsorbenata na slici 16 jasno prikazuje veći broj registrovanih pikova različitog intenziteta pri poređenju sa spektrima mineralnih adsorbenata.



Slika 16. FTIR spektri ispitivanih celuloznih adsorbenata

Pored određene sličnosti među spektrima celuloznih adsorbenata, budući da je komponenta sa najvećim udelom celuloza, jasno su uočljive varijacije u intenzitetu i širini detektovanih pikova a takođe i prisustvo/odsustvo pojedinih pikova. Nezavisno od tipa celuloznog adsorbenta, na prikazanim spektrima prisutna su tri regiona, region „otiska prsta“ ($< 2000 \text{ cm}^{-1}$), region C–H istezanja ($2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$) i region O–H istezanja ($3100\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$). Najuočljivije razlike na spektrima celuloznih adsorbenata vidljive su u regionu „otiska prsta“ što ukazuje na postojanje izvesnih strukturnih razlika među celuloznim adsorbentima. Prva značajna razlika među spektrima beleži se izraženim pikom

na 458 cm^{-1} za FILTRACEL koji se vezuje za deformacione vibracije Si–O i predstavlja identifikacioni pik silicijuma (Musyarofah i sar., 2019; Qiao i sar., 2019). Detektovani pikovi slabijeg intenziteta zabeleženi na svim spektrima u intervalu $518\text{--}557\text{ cm}^{-1}$ pripisani su deformacionim vibracijama fenolnog prstena u strukturi lignina (Ahmed, 2015; Akar i sar 2019; Movasaghi i sar., 2008). Vibracije na talasnom broju 654 cm^{-1} najizraženije su za adsorbent ARBOCEL a mogu se takođe pripisati vibracijama aromatičnog prstena u ligninu (Ahmed, 2015) kao i deformacionim vibracijama C–H izvan ravni (Movasaghi i sar., 2008). Pik registrovan kod MRŠR na talasnom broju 780 cm^{-1} opisuje se deformacionim vibracijama C–H veza u aromatičnom prstenu (Akar i sar., 2019). Jedinstveni pik zabeležen na spektru FILTRACEL-a pri talasnom broju 803 cm^{-1} vezuje se za simetrično istezanje Si–O (Musyarofah i sar., 2019; Qiao i sar., 2019) i zajedno sa prethodno opisanim pikom na 458 cm^{-1} daje definitivnu potvrdu prisustva silicijuma kao rezultata impregnacije navedenog adsorbenta. Detektovani pikovi, izraženiji kod ARBOCEL-a i MRŠR a slabije uočljivi kod FILTRACEL-a, u opsegu talasnih brojeva $894\text{--}906\text{ cm}^{-1}$ pripisani su ljuljajućim deformacionim vibracijama C–H iz glikozidne veze u polisaharidnom lancu celuloze (Li i sar., 2014). Maksimalna apsorbancija za sve celulozne adsorbente zabeležena je pikovima različitog intenziteta u intervalu talasnih brojeva $1016\text{--}1054\text{ cm}^{-1}$ a posledica je valentnih vibracija C–O i C=C veza kao i deformacionih vibracija C–OH veza monomernih jedinica prisutnih polisaharidnih lanaca (Movasaghi i sar., 2008). Takođe, slabije izraženi pikovi na talasnim brojevima $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ u svim spektrima pripisuju se asimetričnom istezanju C–O–C veza u celulozi i hemicelulozi (Xu i Wang, 2015). Navedeni maksimum apsorbancije zajedno sa pikovima na $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ i $\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ karakterističan je za strukturu celuloze (Li i sar., 2014; Stuart, 2004) kao osnovne komponente ispitivanih adsorbenata dok jači intenzitet ovih pikova na spektru ARBOCEL-a ukazuje na veću čistoću prisutne celuloze (Li i sar., 2014). Na spektrima ARBOCEL-a i FILTRACEL-a zapažaju se pikovi na 1202 cm^{-1} i 1203 cm^{-1} koji se vezuju za deformacione vibracije O–H u celulozi i hemicelulozi (Xu i Wang, 2015). Vibracije veza primarnih, sekundarnih i tercijarnih amida u intervalu talasnih brojeva $1200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ (Singh i sar., 1993) na svim spektrima najčešće označavaju proteinski deo prisutnog pektina. Intenzitet pikova u ovom opsegu je najizraženiji kod MRŠR što je i očekivano budući da ekstrahovani rezanci šećerne repe sadrže oko 24% pektina (Tjebbes, 1998). Zabeleženi pikovi na talasnim brojevima 1316 cm^{-1} i 1318 cm^{-1} kao i $\sim 1363\text{ cm}^{-1}$ koji su izraženiji u spektrima

ARBOCEL-a i MRŠR mogu se pripisati deformacionim vibracijama veza tercijarnih amida komponenata proteina (Movasaghi i sar., 2008). Pojava pika na $\sim 1419\text{ cm}^{-1}$, registrovana kod svih celuloznih adsorbenata, povezuje se sa deformacionim vibracijama C–H veze (Movasaghi i sar., 2008; Sidi-Yacoub i sar., 2019) kao i sa simetričnim vibracijama istezanja C=O iz karboksilne grupe pektina (Kamnev i sar., 1998, Movasaghi i sar., 2008), dok se pik na $\sim 1457\text{ cm}^{-1}$ može pripisati deformacionim vibracijama –CH₃ grupa u proteinima (Movasaghi i sar., 2008) (naznačeno strelicom, slika 16). Prisustvo lignina prvenstveno u spektru FILTRACEL-a može se detektovati na osnovu pojave pika pri talasnom broju 1508 cm^{-1} koji opisuje C–H deformacione vibracije u fenolnom prstenu (Movasaghi i sar., 2008; Stuart, 2004; Xu i Wang, 2015) kao i C=C vibracije istezanja prstena (Akar i sar., 2013; Li i sar., 2014). Kod ARBOCEL-a i MRŠR, pik je zabeležen i na talasnom broju 1541 cm^{-1} a vezuje se za apsorpciju sekundarnih amida usled udruženih N–H deformacionih vibracija i istežućih C–N vibracija (Movasaghi i sar., 2008). Asimetrične vibracije istezanja C=O u estarskim grupama pektina i karboksilnim grupama celuloze kod MRŠR registrovane su u vidu dominantnog pika na talasnom broju 1623 cm^{-1} (Castro i sar., 2017; Kamnev i sar., 1998; Malekbala i sar., 2012; Stuart, 2004). Pikovi znatno manjeg intenziteta pri 1647 cm^{-1} i 1652 cm^{-1} na spektrima preostala dva adsorbenta mogu se povezati sa vibracijama istezanja karbonilne grupe (C=O) primarnih amida (Akar i sar., 2013; Movasaghi i sar., 2008). Međutim, treba napomenuti da je identifikacija porekla prisutnih vibracija u navedenom opsegu talasnih brojeva otežana budući da dolazi do međusobnog preklapanja pomenutih vibracija dok se takođe u opsegu $1630\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ javljaju i deformacione vibracije H–O–H (vezane vode) (Li i sar., 2014, Movasaghi i sar., 2008).

U regionu C–H istezanja, $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, uočljivom kod svih celuloznih adsorbenata nešto širim pikovima detektovane su vibracije istezanja C–H u celulozi, hemicelulozi i ligninu (Castro i sar., 2017; Li i sar., 2014)

Razvučenim pikovima sa maksimumom u $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ beleže se vibracije istezanja vodonično vezanih O–H grupa u strukturi prisutnih polisaharida (Li i sar., 2014; Sidi-Yacoub i sar., 2019; Stuart, 2004) kod svih ispitivanih celuloznih adsorbenata. Razlike u intenzitetu pikova u pomenutim regionima takođe su evidentne. Najveći intenzitet pikova u oba prethodno pomenuta regiona zabeležen je kod ARBOCEL-a a može se povezati sa potencijalnim prisustvom većeg broja navedenih funkcionalnih grupa i većeg sadržaja celuloze. Smatra se da afinitet ka adsorpciji kod celuloznih materijala ispoljavaju pre svega

funkcionalne grupe koje sadrže kiseonik prisutne u regionu istežanja O–H grupa ($3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) i regionu „otiska prsta“ (COOH , $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) kao i grupe iz regiona C–H istežanja ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) (Ahmed, 2015).

5.1.5 Stepen bubrenja adsorbenata

Rezultati određivanja stepena bubrenja mineralnih i celuloznih adsorbenata prikazani su u tabeli 8. Kod mineralnih adsorbenata, najveći stepen bubrenja zabeležen je za Na Bent ($41\text{ ml}/2\text{ g}$), potom bentonite kombinovanog tipa Claris-p50 i Claris-p50, dok Ca Bent ima najmanji stepen bubrenja ($6\text{ ml}/2\text{ g}$). Dobijeni rezultati ukazuju da stepen bubrenja predstavlja karakteristiku prisutnog izmenljivog katjona, odnosno njegov afinitet ka hidrataciji koji je izraženiji kod Na^+ jona (Choo i Bai, 2015; Lambri i sar., 2016). Stepen bubrenja prirodnog Na Bent-a je $31\text{ ml}/2\text{ g}$, modifikovanog $25\text{--}30\text{ ml}/2\text{ g}$, dok je za Ca Bent stepen bubrenja $6\text{--}7\text{ ml}/2\text{ g}$ (Barast i sar., 2017) tako da su dobijene vrednosti u ovoj disertaciji u skladu ili veće od literaturnih podataka za Ca Bent i Na Bent (tabela 8).

Među celuloznim adsorbentima, najvećim stepenom bubrenja odlikuju se MRŠR ($13,67\text{ ml}/\text{g}$) dok je stepen bubrenja ispitivanih komercijalnih celuloznih adsorbenata manji ali približno jednak (tabela 8). U istraživanju Šoronja-Simović i sar. (2016) zabeležen je veći stepen bubrenja MRŠR ($18,59\text{--}24,12\text{ ml}/\text{g}$) za čestice veličine $95\text{--}150\text{ }\mu\text{m}$, dok je zapreminski srednji prečnik čestica MRŠR u ovoj disertaciji znatno veći ($965,48\text{ }\mu\text{m}$). S tim u vezi, treba imati u vidu da hidratacione osobine rezanaca šećerne repe, a time i stepen bubrenja, zavise od veličine čestica (Auffret i sar., 1994; Huang i sar., 2018).

Tabela 8. Stepen bubrenja mineralnih i celuloznih adsorbenata

Adsorbent	Stepen bubrenja ($\text{ml}/2\text{ g}$; ml/g)
<i>mineralni</i>	
Ca Bent	6
Na Bent	41
Claris-p30	8
Claris-p50	11
<i>celulozni</i>	
ARBOCEL BER 40	9,27
FILTRACEL ESG 950	9,53
MRŠR	13,67

5.2 KARAKTERIZACIJA MELASE ŠEĆERNE REPE

Vrednosti parametara kvaliteta (boje, mutnoće, sadržaja saharoze, sadržaja suve materije, sadržaja pepela) ispitivane razblažene melase šećerne repe (suva materija melase-SMM 30, 40 i 50°Brix, tabela 5) pre diskontinualne adsorpcije prikazani su u tabeli 9. Na osnovu razlike u početnim vrednostima parametara kvaliteta melase i vrednostima nakon postupka diskontinualne adsorpcije uz primenu ispitivanih mineralnih i celuloznih adsorbenata, utvrđena je njihova efikasnost u redukciji sadržaja nesaharoznih jedinjenja.

Tabela 9. Srednje vrednosti parametara kvaliteta razblaženih uzoraka polazne melase

Parametar kvaliteta	Uzorak melase		
	SMM 30 (°Brix)	SMM 40 (°Brix)	SMM 50 (°Brix)
Boja (IU)	64077,86±11397,16	71247,87±10778,44	63477,72±7132,89
Mutnoća (NTU)	104,47±22,83	89,6±41,15	72,51±41,71
Sadržaj saharoze	23,17±1,46	26,74±0,67	31,11±1,3
Sadržaj suve materije (°Brix)	29,69±0,26	39,16±0,66	49,14±0,57
Sadržaj pepela (g/100 g SM)	15,62±0,95	15,77±0,89	15,62±1,28

SMM-suva materija melase

Najveće varijacije među ispitivanim melasama sa različitim sadržajem suve materije uočene su kod boje, mutnoće kao i sadržaja saharoze dok je sadržaj pepela približno isti. Vrednosti boje odgovaraju literaturnim podacima, 40 000–70 000 IU (Asadi, 2007) kao i vrednosti sadržaja saharoze (Filipčev, 2019; Kukić,

1995) dok je sadržaj pepela nešto veći od uobičajenih vrednosti u intervalu 9,8–13,6% (Filipčev, 2019; Kukić, 1995) (tabela 9).

5.3 PROMENE PARAMETARA KVALITETA MELASE ŠEĆERNE REPE NAKON PRIMENE MINERALNIH ADSORBENATA

5.3.1 Uticaj mineralnih adsorbenata na boju melase šećerne repe

Uticaj mineralnih adsorbenata na redukciju boje melase pri promeni pH sredine, suve materije melase i koncentracije mineralnog adsorbenta kao nezavisno promenljivih ispitan je *Box-Behnken* eksperimentalnim dizajnom gde su pomenuti uslovi varirani na tri nivoa (tabela 5). Dobijene vrednosti redukcije boje melase za ispitivane mineralne adsorbente u zavisnosti od primenjenih uslova date su u tabeli 10 dok su uticaji interakcija statistički značajnih nezavisno promenljivih na redukciju boje prikazani odzivnim površinama na slici 17. Vrednosti koeficijenata regresionih jednačina zajedno sa rezultatima ANOVA-e koji ukazuju na adekvatnost i statističku značajnost dobijenih matematičkih modela za redukciju boje melase pri primeni mineralnih adsorbenata prikazani su u tabeli 11. U zavisnosti od korišćenog mineralnog adsorbenta i primenjenih uslova tretmana dobijene vrednosti redukcije boje su u širokom intervalu od 0,11% do 48,43% (tabela 10).

Prisustvo nagiba na prikazanim odzivnim površinama, nezavisno od primenjenog mineralnog adsorbenta, jasno pokazuje izraziti uticaj pH vrednosti na efikasnost redukcije boje melase.

Tabela 10. Redukcija boje melase šećerne repe u zavisnosti od primenjenog mineralnog adsorbenta i uslova tretmana

Nezavisno promenljive				Redukcija boje (%)			
Uzorak	pH	SMM (°Brix)	cA (g/l)	Ca Bent	Na Bent	Clariss-p30	Clariss-p50
1	3	40	9	35,39	43,74	21,75	40,57
2	7	40	9	14,18	4,20	7,92	26,53
3	3	40	21	46,10	48,43	17,51	42,86
4	7	40	21	19,91	18,91	6,66	24,92
5	3	30	15	28,00	35,01	22,34	48,93
6	7	30	15	0,11	15,23	1,51	31,62
7	3	50	15	23,86	36,53	19,34	38,29
8	7	50	15	1,94	20,36	0,22	14,06
9	5	30	9	31,36	8,11	0,12	24,31
10	5	30	21	34,36	23,16	11,54	20,60
11	5	50	9	23,84	8,48	10,18	25,68
12	5	50	21	17,65	6,23	18,14	38,17
13	5	40	15	11,80	32,45	5,14	26,89
14	5	40	15	12,53	43,74	2,38	19,25
15	5	40	15	16,13	44,74	3,22	27,23
OSTDEV				0,05	0,09	0,08	0,07

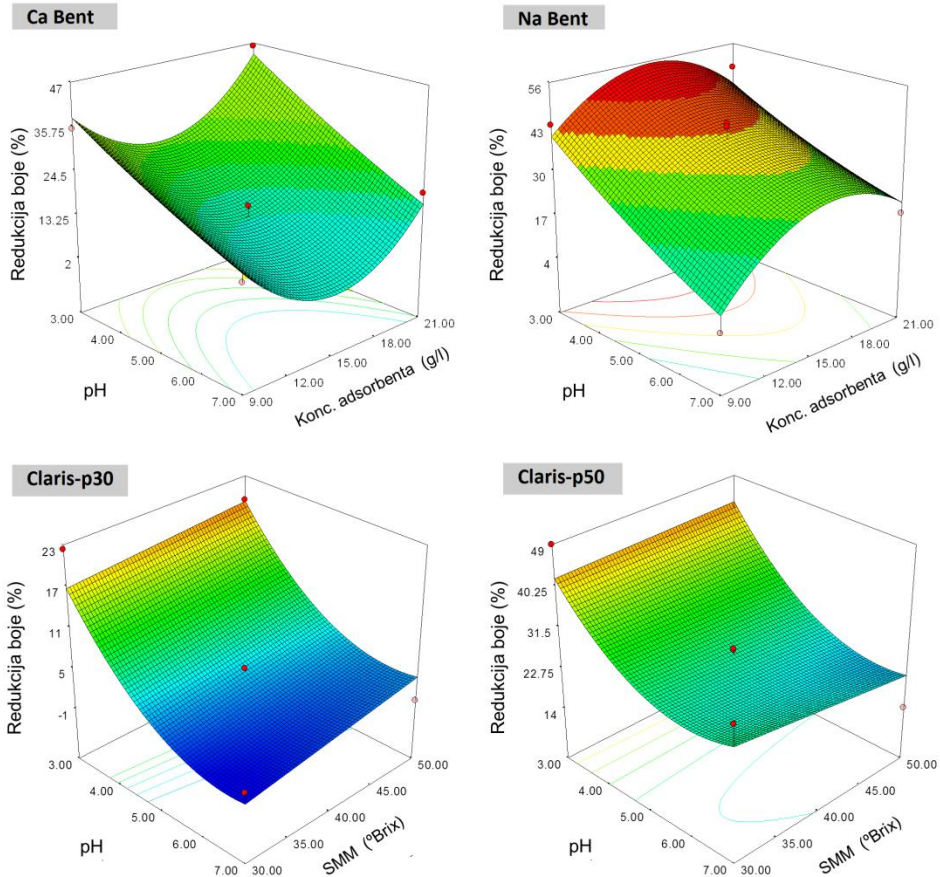
SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta, OSTDEV-objedinjena standardna devijacija

Sa porastom pH vrednosti beleži se smanjena efikasnost redukcije boje melase kod svih primenjenih mineralnih adsorbenata (slika 17) na šta ukazuju i statistički značajni negativni linearni koeficijenti (tabela 11).

Maksimalna redukcija boje ostvarena je na pH 3 pri primeni svakog od mineralnih adsorbenata, međutim veću efikasnost ka uklanjanju bojenih materija iz melase u poređenju sa ostalim mineralnim adsorbentima ispoljio je Na Bent (maksimalna redukcija 48%, minimalna redukcija 4,20%, tabela 10).

Tendencija ka smanjenju obojenosti melase zabeležena je i pri pH 5 nezavisno od primenjenog mineralnog adsorbenta. Pozitivan uticaj nižih pH vrednosti na povećanje efikasnosti redukcije boje melase moguće je objasniti promenom naelektrisanja ivičnih površina bentonita u datim uslovima sredine. Pri niskim pH vrednostima prisutne terminalne -OH grupe ivičnih površina (detektovane na FTIR spektru mineralnih adsorbenata u regionu O-H istezanja, poglavlje 5.1.4) postaju pozitivno naelektrisane (Lambri i sar., 2016) čime se povećava mogućnost adsorpcije bojenih materija kao što su melanoidini budući da pri istim uslovima poseduju negativno naelektrisanje (Chandra i sar., 2008; Wang i

sar., 2011). Pored toga, smanjena rastvorljivost melanoidina pri niskim pH vrednostima (Chandra i sar., 2008; Mohana i sar., 2007) može omogućiti zadržavanje melanoidina u formiranoj trodimenzionalnoj strukturi takozvanoj „kući od karata“ (*eng.* card-house-like structure) nastaloj orijentisanjem čestica bentonita u vodenom medijumu (slika 7) (Choo i Bai, 2015; Goh i sar., 2011) i time doprineti redukciji boje melase.



Slika 17. Odzivne površine koje ilustruju uticaj interakcija nezavisno promenljivih na redukciju boje melase šećerne repe pri primeni mineralnih adsorbenata

Izraženija redukcija boje na niskim pH vrednostima pri tretmanu bentonitom takođe je uočena i kod ekstrakcionog soka iz repe i trske (Jahed i sar., 2014; Laksameethanasana i sar., 2012).

Za razliku od izrazitog uticaja pH evidentiranog kod svih mineralnih adsorbenata, sa povećanjem suve materije melase (SMM) blagi trend porasta redukcije boje za vrednosti SMM 40 i 45 °Brix uočen je nakon primene Na Bent-a (statistički značajan kvadratni koeficijent, tabela 11). Budući da je jedan od značajnih faktora za odvijanje procesa adsorpcije koncentracija bojenih materija i veličina njihovih molekula, uspešnija adsorpcija očekuje se sa porastom koncentracije bojenih materija. Imajući u vidu da ista količina bojenih materija ne doprinosi podjednako ukupnoj boji melase izdvajanjem specifičnih bojenih materija, nosilaca boje (poglavlje 2.2.1), moguće je pospešiti redukciju boje. S tim u vezi pretpostavlja se da je bentonit selektivniji prema bojenim materijama većeg intenziteta obojenosti kao što su produkti alkalne razgradnje heksoza i melanoidini koji su odgovorni za boju soka (Coca i sar., 2004). Izraženiji uticaj intenzivno obojenih bojenih materija na formiranje boje melase u poređenju sa drugim prisutnim bojenim materijama odražava se i na redukciju boje. Sa porastom sadržaja SMM raste i sadržaj prisutnih intenzivno obojenih bojenih materija (melanoidina) usled čega se javlja blagi trend porasta redukcije boje pri SMM 40 i 45°Brix uz upotrebu Na Bent-a.

Sa promenom koncentracije adsorbenta uočene su i varijacije u efikasnosti redukcije boje i to pri tretmanu melase Ca Bent-om i Na Bent-om (statistički značajni kvadratni koeficijenti, tabela 11). Dodatak Na Bent-a u koncentraciji od 15 g/l uz pH 3 adekvatan je za postizanje maksimalne redukcije boje dok je suprotan rezultat pri istim uslovima zabeležen kod Ca Bent-a (slika 17). Generalno, sa porastom koncentracije ispitivanih mineralnih adsorbenata zabeležena je blaga tendencija porasta redukcije boje što se objašnjava povećanjem adsorpcionog kapaciteta bentonita usled većeg broja slobodnih adsorpcionih mesta.

Veća efikasnost Na Bent-a u pogledu redukcije boje pri poređenju sa ostalim ispitivanim mineralnim adsorbentima može se objasniti većom specifičnom površinom kao i povećanom sposobnošću bubrenja (tabela 7 i tabela 8) (Choo i Bai, 2015). Razlike u stepenu bubrenja potiču od vrste prisutnih izmenljivih katjona u ovom slučaju Ca^{2+} i Na^+ . Količina Na^+ katjona potrebna za kompenzovanje negativnog naelektrisanja slojeva dvostruko je veća usled naelektrisanja koje je upola manje od naelektrisanja Ca^{2+} katjona. Kao posledica

udruženog efekta neophodne količine Na^+ katjona za kompenzovanje naelektrisanja i njihovog većeg prečnika nakon hidratacije, veći broj molekula vode može ući između uzastopnih slojeva Na Bent-a i tako proširiti međuslojni prostor (Lambri i sar., 2016) čime se potencijalno omogućava zadržavanje većeg broja molekula bojenih materija i nesaharoznih jedinjenja.

Budući da je Claris-p50 kombinovani tip Na-Ca bentonita sa većim udelom Na^+ katjona u odnosu na Claris-p30, efikasnija redukcija boje se takođe može pripisati poboljšanoj sposobnosti bubrenja (tabela 8). Ipak, treba imati u vidu da je količina suspenzije Na Bent-a neophodna za postizanje ispitivanih koncentracija bila najveća u poređenju sa ostalim ispitivanim mineralnim adsorbentima usled razlike u koncentraciji početnih suspenzija. Otuda, mogućnost pojave efekta razblaženja pri dodatku suspenzije Na Bent-a (najveća ukupna zapremina) takođe može biti jedan od uzroka povećane redukcije boje.

Nezavisno od primenjenog mineralnog adsorbenta u svim sprovedenim eksperimentima međusobne interakcije nezavisno promenljivih nisu bile statistički značajne što ukazuje da su efekti interakcija ispoljili neznatan uticaj na redukciju boje (tabela 11).

Matematički modeli razvijeni metodom odzivne površine na osnovu rezultata redukcije boje nakon primene mineralnih adsorbentata statistički su značajni pri nivou značajnosti od 5% ($p < 0,05$) (tabela 11). Potvrda o statističkoj adekvatnosti kvadratnih modela za predviđanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata beleži se vrednostima nedostatka fitovanja koje nisu značajne ($p > 0,05$; tabela 11), dok relativno visoke vrednosti koeficijenata determinacije (R^2) takođe potvrđuju podobnost sugerisanih matematičkih modela (tabela 11).

Tabela 11. Statistička adekvatnost obrazovanih modela i vrednosti koeficijenata sa pripadajućim p-vrednostima za redukciju boje melase šećerne repe pri primeni mineralnih adsorbenta

Član	Redukcija boje (%)							
	Ca Bent		Na Bent		Claris-p30		Claris-p50	
Odsećak	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost
	116,65		-269,18		69,97		120,42	
Linearni								
pH	-10,11	0,0009	-16,25	0,005	-17,95	0,0028	-19,77	0,0045
SMM	0,71	0,1133	13,07	0,6715	0,26	0,4182	-0,695	0,636
ca	-9,65	0,3823	13,67	0,2035	-2,77	0,3667	-2,50	0,6288
Kvadratni								
pH ²	0,26	0,6994	0,47	0,659	1,31	0,0883	1,86	0,0627
SMM ²	-0,01	0,6969	-0,15	0,0125	/	/	/	/
ca ²	0,40	0,0024	-0,37	0,0214	0,12	0,142	/	/
Interakcioni								
pH×SMM	0,075	0,5685	0,045	0,8258	0,02	0,8712	-0,0865	0,6176
pH×ca	-0,10	0,6325	0,21	0,5482	/	/	/	/
SMM×ca	-0,38	0,3908	-0,07	0,317	-0,01	0,7437	0,067	0,259
Model		0,0109*		0,0348*		0,043*		0,0464*
Nedostatak fitovanja		0,1316		0,4237		0,0544		0,3061
R ²		0,95		0,91		0,80		0,73

statistički značajni koeficijenti pri p<0,05

*statistički značajni kvadratni modeli pri p<0,05

SMM- suva materija melase, ca-koncentracija adsorbenta

5.3.2 Uticaj mineralnih adsorbenata na mutnoću melase šećerne repe

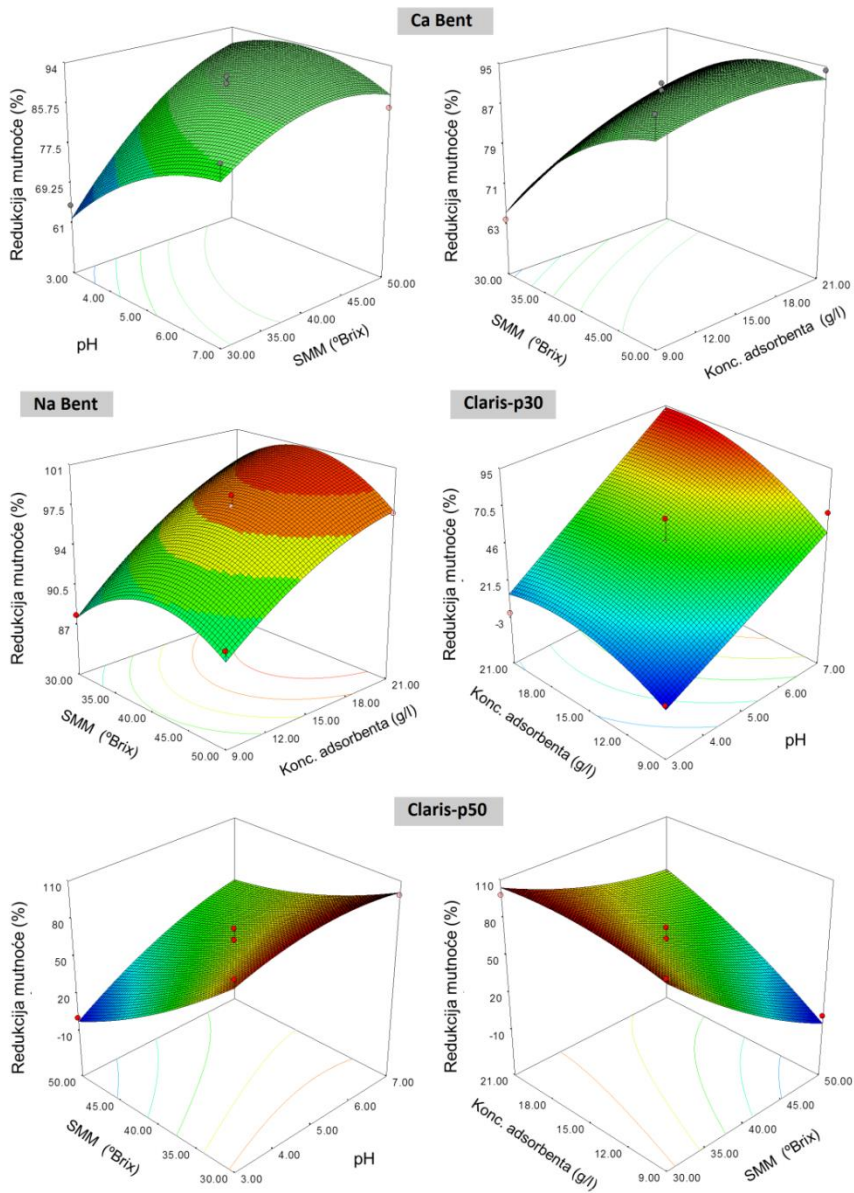
Rezultati ostvareni u redukciji mutnoće melase šećerne repe pri primeni mineralnih adsorbenata uz variranje uslova tretmana dati su u tabeli 12. Tretman mineralnim adsorbentima doveo je do redukcije mutnoće melase u manjoj ili većoj meri u zavisnosti od primenjenog mineralnog adsorbenta i uslova tretmana. Uticaj statistički značajnih nezavisno promenljivih na redukciju mutnoće melase prikazan je odzivnim površinama na slici 18, dok su vrednosti koeficijenata regresione jednačine, njihova statistička značajnost kao i adekvatnost obrazovanih matematičkih modela prikazani u tabeli 13. Zabeležene vrednosti redukcije mutnoće nalaze se u veoma širokom opsegu od 0 do 99,38%.

Tabela 12. Redukcija mutnoće melase šećerne repe u zavisnosti od primenjenog mineralnog adsorbenta i uslova tretmana

Uzorak	Nezavisno promenljive			Redukcija mutnoće (%)			
	pH	SMM (°Brix)	cA (g/l)	Ca Bent	Na Bent	Clariss-p30	Clariss-p50
1	3	40	9	68,82	84,87	0	0,63
2	7	40	9	85,37	92,76	66,97	48,90
3	3	40	21	89,55	98,58	0	55,04
4	7	40	21	89,47	99,38	90,20	92,65
5	3	30	15	64,63	90,94	30,87	97,45
6	7	30	15	85,00	93,08	67,65	99,08
7	3	50	15	87,16	93,96	0	0,50
8	7	50	15	85,62	90,04	80,31	52,77
9	5	30	9	63,83	87,81	0	97,08
10	5	30	21	77,98	97,33	57,32	98,37
11	5	50	9	94,72	90,45	25,46	1,12
12	5	50	21	94,15	97,15	54,59	63,27
13	5	40	15	91,46	96,74	47,75	54,73
14	5	40	15	87,61	97,55	63,35	73,34
15	5	40	15	90,06	98,50	45,88	64,40
OSTDEV				0,06	0,13	0,10	0,09

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta, OSTDEV-objedinjena standardna devijacija

Uticaj pH evidentan je pri upotrebi Ca Bent-a, Clariss-p30 i Clariss-p50 gde sa porastom pH vrednosti raste i redukcija mutnoće melase (slika 18) na šta ukazuju i statistički značajni linearni koeficijenti (tabela 13).



Slika 18. Odzivne površine koje ilustruju uticaj interakcija nezavisno promenljivih na redukciju mutnoće melase šećerne repe pri primeni mineralnih adsorbenata

I u slučaju primene Na Bent-a može se reći da povećanje pH vrednosti donekle ispoljava pozitivan uticaj na redukciju mutnoće melase iako nema potvrde o statističkoj značajnosti ovog parametra (tabela 13). Budući da se pojam mutnoće u šećernim rastvorima vezuje za prisustvo koloidnih i nerastvornih čestica (1–0,45 μm) koje uglavnom potiču od makromolekula i kalcijum oksalata nastalog u proizvodnom procesu usled primene različitih procesnih uslova, smanjena sposobnost formiranja navedenog jedinjenja u neutralnoj sredini (ispitivana pH 7) može doprineti efikasnijoj redukciji mutnoće (Abdel-Rahman i Floeter, 2016; Bensouiss i sar., 2009).

Međutim, i pri nižim pH vrednostima (pH 5 i 3) takođe je zabeležena značajna redukcija mutnoće sa povećanjem sadržaja suve materije melase naročito u slučaju Ca Bent-a (slika 18) kao rezultat pozitivnog naelektrisanja ivičnih površina bentonita (Ismadji i sar., 2015).

Ipak, jako kisela sredina, kao što je pH 3, može dovesti do kompresije i razrušavanja strukture dvostrukog TOT sloja usled čega se smanjuje kapacitet adsorpcije bentonita (Dordoni i sar., 2015) što se može odraziti nepovoljno na efikasnost redukcije mutnoće. Istraživanje Jahed i sar. (2014) sprovedeno na ekstrakcionom soku šećerne repe takođe je pokazalo da je pri nižim pH vrednostima izraženija redukcija mutnoće nakon primene kombinovanog tipa bentonita.

Pored uticaja pH vrednosti, uočeno je da je redukcija mutnoće melase u velikoj meri zavisna i od SMM. Povećanje SMM vodi ka većoj efikasnosti redukcije mutnoće (statistički značajan linearni i kvadratni koeficijenti za Ca Bent i Na Bent, tabela 13) osim u slučaju primene adsorbenta Claris-p50 gde je uočena suprotna tendencija (statistički značajan negativan linearni koeficijent, tabela 13) (slika 18). Maksimalna redukcija mutnoće u slučaju Ca Bent-a zabeležena je u uzorcima sa SMM od 50°Brix dok je primenom Na Bent-a maksimum redukcije dostignut u opsegu SMM od 40 do 45°Brix (slika 18). Statistički značajan uticaj promene SMM na efikasnost redukcije mutnoće pri primeni Claris-p30 nije utvrđen, dok je maksimalna redukcija nakon tretmana sa Claris-p50 zabeležena pri najnižim vrednostima SMM od 30°Brix i maksimalnom ispitivanom pH kao i maksimalnom ispitivanom koncentracijom adsorbenta (statistički značajne interakcije, tabela 13).

Tabela 13. Statistička adekvatnost obrazovanih modela i vrednosti koeficijenata sa pripadajućim p-vrednostima za redukciju mutnoće melase šećerne repe pri primeni mineralnih adsorbenta

Član	Redukcija mutnoće (%)							
	Ca Bent		Na Bent		Clarix-p30		Clarix-p50	
	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost
Odsečak	-203,96		-24,04		-167,51		387,99	
Linearni								
pH	28,95	0,0356	11,78	0,2558	-11,88	0,0004	8,45	0,0038
SMM	7,06	0,0024	3,11	0,6695	4,045	0,9099	-15,98	0,0002
CA	6,97	0,0267	3,02	0,0011	14,23	0,0287	-0,52	0,002
Kvadratni								
pH²	-1,06	0,1216	-0,61	0,0571	/	/	-2,17	0,1461
SMM²	-0,05	0,0853	-0,03	0,0245	-0,062	0,4127	0,07	0,2256
CA²	-0,06	0,384	-0,03	0,2597	-0,32	0,1499	-0,17	0,276
Interakcioni								
pH×SMM	-27	0,0541	-0,08	0,1725	0,54	0,1591	0,633	0,0476
pH×CA	-0,35	0,1156	-0,15	0,1217	0,48	0,424	-0,22	0,6063
SMM×CA	-0,06	0,1531	-0,01	0,4924	-0,12	0,3381	0,25	0,0257
Model		0,0177*		0,0179*		0,0091*		0,002*
Neodostatak fitovanja		0,1168		0,1256		0,3063		0,498
R ²		0,93		0,93		0,92		0,97

statistički značajni koeficijenti pri p<0,05

*statistički značajan kvadratni model pri p<0,05

SMM-suva materija melase, CA-koncentracija adsorbenta

Sa povećanjem koncentracije ispitivanih mineralnih adsorbenta (statistički značajni linearni koeficijenti, tabela 13) uočena je uspješnija redukcija mutnoće melase nezavisno od primenjenog mineralnog adsorbenta (slika 18) kao rezultat većeg broja dostupnih adsorpcionih mesta na površini bentonita (Koyuncu i sar., 2007). Dobijeni rezultati u pogledu redukcije mutnoće u skladu su sa rezultatima istraživanja Koyuncu i sar. (2007) gde je primena većih koncentracija bentonita pozitivno uticala na redukciju mutnoće soka od jabuke. Međutim, sa povećanjem koncentracije bentonita pri tretmanu ekstrakcionog soka šećerne repe autori Jahed i sar. (2014) kao rezultat navode povećanje mutnoće ekstrakcionog soka usled viška dodatog bentonita pri ispitivanom opsegu koncentracija od 1 do 5 g/l. Imajući u vidu da se bojene materije akumuliraju u melasi kao i razliku u sadržaju suve materije ekstrakcionog soka (15°Brix) i tretirane melase (30, 40 i 50°Brix) u eksperimentalnom delu disertacije korišćene su veće koncentracije ispitivanih bentonita bez ispoljavanja negativnog efekta na mutnoću melase koji može izazvati prisustvo bentonita u višku.

Kao i slučaju redukcije boje, najveću efikasnost u redukciji mutnoće melase ispoljio je Na Bent kao rezultat veće sposobnosti bubrenja i time povećane mogućnosti zadržavanja nerastvornih i koloidnih čestica nesaharoznih jedinjenja u proširenom međuslojnom prostoru (tabela 8). Pored toga, doprinos u poboljšanju efikasnosti redukcije mutnoće pri primeni Na Bent-a ispoljava i detektovana veća specifična površina u poređenju sa ostalim ispitivanim mineralnim adsorbentima (tabela 7).

Obrazovani kvadratni matematički modeli na osnovu rezultata redukcije mutnoće pri primeni ispitivanih mineralnih adsorbentata pokazali su se statistički značajnim pri nivou značajnosti od 5% ($p < 0,05$) (tabela 13). Statistička adekvatnost dobijenih modela u predviđanju ponovljivosti eksperimentalnih rezultata i njihova podobnost potvrđene su vrednostima nedostatka fitovanja (nisu statistički značajne pri $p > 0,05$, tabela 13) i visokim vrednostima koeficijena determinacije (tabela 13).

5.3.3 Uticaj mineralnih adsorbenata na sadržaj saharoze u melasi šećerne repe

Podaci o promeni sadržaja saharoze usled dejstva mineralnih adsorbenata i primenjenih uslova tretmana prikazani su u tabeli 14. Odzivnim površinama na slici 19 predstavljen je uticaj interakcija statistički značajnih nezavisno promenljivih na redukciju sadržaja saharoze u ispitivanoj melasi dok su podaci o statističkoj značajnosti koeficijenata generisanih matematičkih modela kao i samih modela dati u tabeli 15.

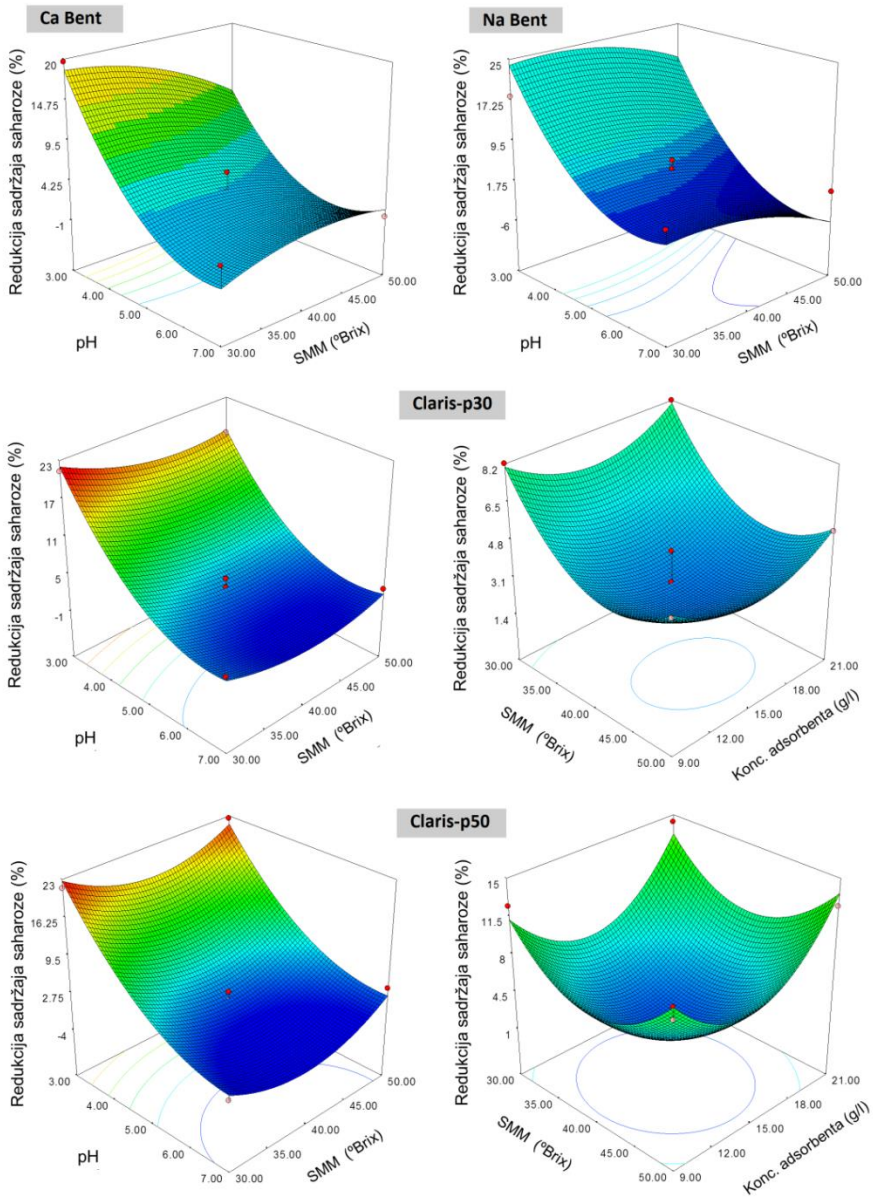
Prisustvo izraženih nagiba na odzivnim površinama (slika 19) kao i rezultati prikazani u tabeli 14 nedvosmisleno ukazuju da pH vrednost ima najznačajniji uticaj na redukciju sadržaja saharoze u tretiranoj melasi nezavisno od primenjenog mineralnog adsorbenta. Sa povećanjem pH vrednosti intenzitet redukcije sadržaja saharoze opada (slika 19).

Tabela 14. Redukcija sadržaja saharoze u melasi šećerne repe u zavisnosti od primenjenog mineralnog adsorbenta i uslova tretmana

Uzorak	Nezavisno promenljive			Redukcija sadržaja saharoze (%)			
	pH	SMM (°Brix)	cA (g/l)	Ca Bent	Na Bent	Clariss-p30	Clariss-p50
1	3	40	9	16,92	33,33	20,29	23,08
2	7	40	9	1,54	1,52	0	0
3	3	40	21	18,46	34,85	18,84	23,08
4	7	40	21	1,54	4,55	1,45	4,62
5	3	30	15	19,61	18,03	21,31	21,43
6	7	30	15	1,96	4,75	3,28	0
7	3	50	15	7,79	15,66	17,11	22,5
8	7	50	15	0	0,52	2,63	3,75
9	5	30	9	1,96	13,11	8,2	12,5
10	5	30	21	1,96	13,11	8,19	14,29
11	5	50	9	1,30	1,20	5,26	10
12	5	50	21	3,90	4,82	5,263	12,5
13	5	40	15	3,08	4,55	1,45	1,54
14	5	40	15	1,54	2,40	4,35	1,54
15	5	40	15	5,64	6,20	2,90	3,08
OSTDEV				1,46	1,37	1,75	2,00

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta, OSTDEV-objedinjena standardna devijacija

Kod svih primenjenih mineralnih adsorbenata jako izražen trend redukcije sadržaja saharoze zabeležen je u intervalu pH od 3 do 5 (slika 19) gde je vrednost redukcije dostizala i ~35% (tabela 14). U navedenom intervalu pH najveći stepen redukcije sadržaja saharoze uočen je nakon primene Na Bent-a (tabela 14). Sa daljim rastom pH vrednosti (od 5 do 7) redukcija sadržaja saharoze je značajno manja i iznosi 0 do 14,3% u zavisnosti od primenjenog mineralnog adsorbenta (tabela 14). Direktna veza između pH vrednosti i sadržaja saharoze potvrđena je i statistički značajnim negativnim linearnim koeficijentima kao i statistički značajnim kvadratnim koeficijentima kod svih primenjenih mineralnih adsorbenata (tabela 15). Izraziti uticaj pH na redukciju sadržaja saharoze je očekivan usled nestabilnosti saharoze u kiseljoj sredini. Kiselinskom hidrolizom molekula saharoze nastaje ekvimolarna smeša glukoze i fruktoze koja menja ugao skretanja polarizovane svetlosti pa se reakcija naziva i inverzijom saharoze a dobijena smeša invertni šećer (Petrov, 1994b). Stepem inverzije saharoze pored pH vrednosti sredine zavistan je od koncentracije saharoze i temperature (Asadi, 2007). Budući da je deo eksperimenata rađen u kiseljoj sredini i pri zadatoj konstantnoj temperaturi od 60°C, redukcija sadržaja saharoze je očekivana. Međutim, cilj je bio odrediti pH vrednost pri kojoj redukcija postaje jako izražena, što je vrednost manja od pH 5, kako bi se sprečio dalji gubitak saharoze u ireverzibilnoj reakciji inverzije.



Slika 19. Odzivne površine koje ilustruju uticaj interakcija nezavisno promenljivih na redukciju sadržaja saharoze u melasi šećerne repe pri primeni mineralnih adsorbenata

Tabela 15. Statistička adekvatnost obrazovanih modela i vrednosti koeficijenta sa pripadajućim p-vrednostima za redukciju sadržaja saharoze u melasi šećerne repe pri primeni mineralnih adsorbenta

Član	Redukcija sadržaja saharoze (%)							
	Ca Bent		Na Bent		Clariss-p30		Clariss-p50	
	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost
Odsečak	66,56		97,73		127,03		182,70	
Linearni								
pH	-22,13	0,0009	-25,02	0,0028	-21,57	<0,0001	-20,69	<0,0001
SMM	0,43	0,192	1,61	0,1675	-2,26	0,0281	-4,00	0,9092
cA	-0,66	0,6387	-5,80	0,6436	-1,51	0,9978	-5,02	0,0998
Kvadratni								
pH ²	1,41	0,0142	1,98	0,0485	1,45	0,0003	1,28	0,0015
SMM ²	-0,02	0,3138	-0,03	0,4382	0,02	0,0141	0,05	0,0021
cA ²	0,02	0,7251	0,17	0,0962	0,04	0,0751	0,15	0,0011
Interakcioni								
pH×SMM	0,12	0,1534	-0,02	0,8803	0,04	0,2114	0,03	0,4302
pH×cA	-0,03	0,8033	0,03	0,9027	0,06	0,2946	0,09	0,1992
SMM×cA	0,01	0,6759	0,02	0,7703	4,17×10 ⁻⁵	0,9969	2,96×10 ⁻³	0,8292
Model		0,0182*		0,0471*		0,0002*		0,0002*
Nedostatak fitovanja		0,2841		0,0625		0,6959		0,188
R ²	0,93		0,90		0,99		0,99	

statistički značajni koeficijenti pri $p < 0,05$

*statistički značajan kvadratni model pri $p < 0,05$

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta

Uticaj SMM na redukciju sadržaja saharoze u melasi je slabo izražen ali je uočljiviji pri primeni mineralnih adsorbenata kombinovanog tipa (Clariss-p30 i Clariss-p50, slika 19). Sa povećanjem SMM pri konstantnoj vrednosti pH (pH 5) stepen redukcije sadržaja saharoze opada što je najizraženije pri upotrebi Clariss-p30 (uzorci 9 i 11, 10 i 12, tabela 14, slika 19) (statistički značajan negativni linearni koeficijent i kvadratni koeficijent, tabela 15). Promene u koncentraciji ispitivanih mineralnih adsorbenata ispoljile su najmanji uticaj na redukciju sadržaja saharoze koji je najuočljiviji nakon primene Clariss-p50 gde se sa povećanjem koncentracije do srednje vrednosti od 15 g/l beleži pad u redukciji sadržaja saharoze nakon čega stepen redukcije raste (slika 19).

Poređenjem dobijenih vrednosti redukcije sadržaja saharoze za ispitivane mineralne adsorbente uočava se da primena Na Bent-a dovodi do najveće redukcije sadržaja saharoze posebno pri niskim pH vrednostima (tabela 14). Pretpostavka je da usled prethodno pomenute veće sposobnosti bubrenja Na Bent-a pored nesaharoznih jedinjenja u međuslojnom prostoru može doći i do zadržavanja molekula saharoze što rezultuje smanjenjem koncentracije saharoze u melasi nakon tretmana.

Uticaj međusobnih interakcija nezavisno promenljivih na redukovanje sadržaja saharoze u melasi nije zabeležen (tabela 15).

Obrazovani matematički modeli na osnovu rezultata redukcije sadržaja saharoze u melasi nakon primene mineralnih adsorbenata statistički su značajni pri nivou značajnosti od 5% ($p < 0,05$) (tabela 15). Potvrda o statističkoj adekvatnosti kvadratnih modela za predviđanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata ogleda se u vrednostima nedostatka fitovanja koje nisu značajne ($p > 0,05$; tabela 15) dok relativno visoke vrednosti koeficijenata determinacije takođe potvrđuju podobnost sugerisanih matematičkih modela (tabela 15).

5.3.4 Uticaj mineralnih adsorbenata na sadržaj suve materije u melasi šećerne repe

Rezultati ostvareni u redukciji sadržaja suve materije melase šećerne repe pri primeni mineralnih adsorbenata uz variranje uslova tretmana prikazani su u tabeli 16. Uticaj statistički značajnih nezavisno promenljivih na redukciju sadržaja suve materije melase prikazan je odzivnim površinama na slici 20 dok su vrednosti koeficijenata regresione jednačine, njihova statistička značajnost

kao i adekvatnost obrazovanih matematičkih modela prikazani u tabeli 17. Dobijene vrednosti redukcije sadržaja suve materije su u opsegu od 1,03 do 18,58% i najizraženije su pri primeni Na Bent-a a potom i adsorbenta Claris-p50 (tabela 16).

Pri primeni svih ispitivanih mineralnih adsorbenata promena pH vrednosti nije ispoljila statistički značajan uticaj na redukciju sadržaja suve materije u melasi (tabela 17) iako je uočena slaba tendencija smanjenja redukcije suve materije sa porastom pH (slika 20).

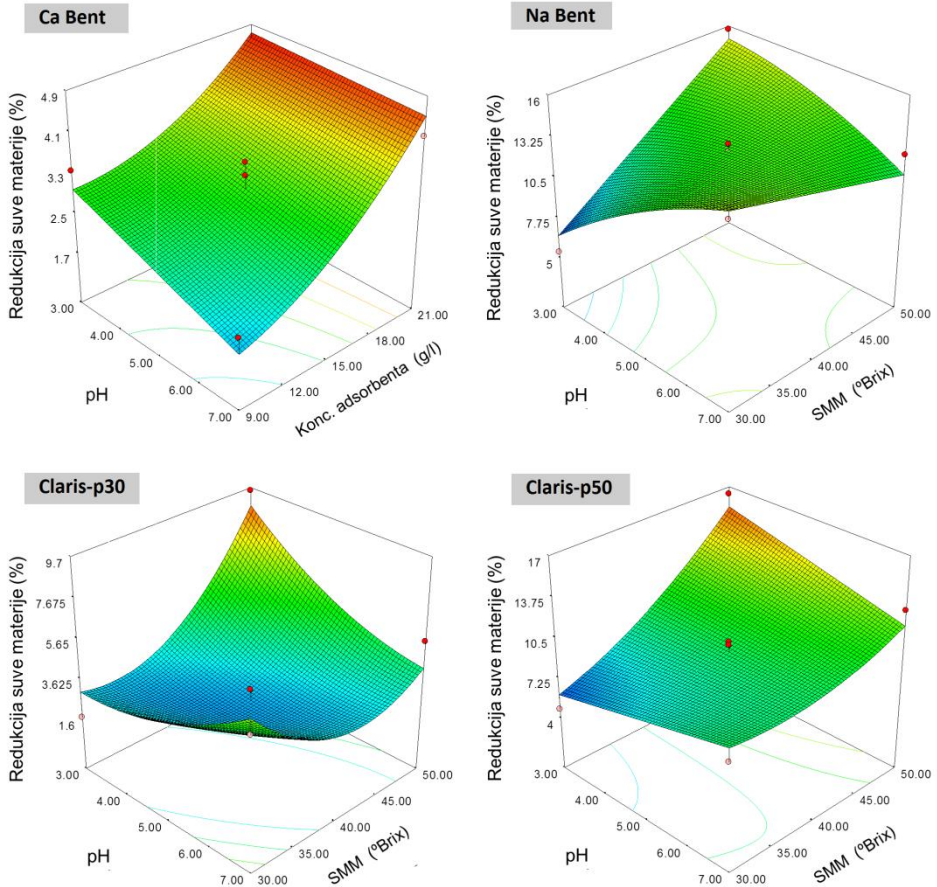
Uticaj SMM na redukciju sadržaja suve materije je nešto izraženiji (statistički značajni linearni koeficijenti za Na Bent i Claris-p50, tabela 17) gde se sa porastom SMM beleži nešto veći stepen redukcije sadržaja suve materije (tabela 16).

Kao parametar sa najizraženijim uticajem ističe se koncentracija adsorbenta gde sa primenom većih koncentracije dolazi do većeg stepena redukcije sadržaja suve materije nezavisno od upotrebljenog mineralnog adsorbenta (tabela 16, uzorci 2 i 4, 9–12).

Tabela 16. Redukcija sadržaja suve materije u melasi šećerne repe u zavisnosti od primenjenog mineralnog adsorbenta i uslova tretmana

Uzorak	Nezavisno promenljive			Redukcija sadržaja suve materije (%)			
	pH	SMM (°Brix)	cA (g/l)	Ca Bent	Na Bent	Claris-p30	Claris-p50
1	3	40	9	3,37	6,81	3,59	5,93
2	7	40	9	2,07	6,54	1,03	5,67
3	3	40	21	4,4	15,45	6,67	12,37
4	7	40	21	4,15	17,8	6,92	12,11
5	3	30	15	2,68	5,39	1,67	4,73
6	7	30	15	2,74	13,85	5,67	8,45
7	3	50	15	3,45	15,76	9,54	16,40
8	7	50	15	2,06	12,12	5,60	12,80
9	5	30	9	2,4	5,74	4,67	4,73
10	5	30	21	4,79	18,58	7,33	12,16
11	5	50	9	1,03	8,28	3,94	8,60
12	5	50	21	4,53	17,37	7,47	15,20
13	5	40	15	2,33	12,17	2,31	10,31
14	5	40	15	3,59	12,83	2,31	10,05
15	5	40	15	3,33	12,3	3,12	8,28
OSTDEV				0,23	0,29	0,14	0,13

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta, OSTDEV-objedinjena standardna devijacija



Slika 20. Odzivne površine koje ilustruju uticaj interakcija nezavisno promenljivih na redukciju sadržaja suve materije u melasi šećerne repe pri primeni mineralnih adsorbenata

Navedena zapažanja potvrđuju i statistički značajni linearni koeficijenti (tabela 17) kao i naglašeni nagib na prikazanoj odzivnoj površini Ca Bent-a (odzivne površine ostalih adsorbenata nisu prikazane). Budući da suhu materiju melase čine saharoza (~50%) i nesaharozna jedinjenja (~30%) uklanjanje dela ovih komponenata može se odraziti i na redukciju sadržaja suve materije.

Tabela 17. Statistička adekvatnost obrazovanih modela i vrednosti koeficijenata sa pripadajućim p-vrednostima za redukciju sadržaja suve materije u melasi šećerne repe pri primeni mineralnih adsorbenta

Član	Redukcija sadržaja suve materije (%)							
	Ca Bent		Na Bent		Claris-p30		Claris-p50	
	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost
Odsečak	3,38		-47,98		26,53		-15,88	
Linearni								
pH	0,22	0,1251	7,54	0,0615	0,78	0,5799	3,64	0,9204
SMM	0,14	0,3775	1,12	0,0148	-1,15	0,11	-0,09	0,0006
cA	-0,60	0,0014	1,22	<0,0001	-0,89	0,0076	1,09	0,0002
Kvadratni								
pH ²	/	/	-0,19	0,2267	0,22	0,2649	/	/
SMM ²	$-1,75 \times 10^{-3}$	0,5766	/	/	0,02	0,022	0,011	0,1629
cA ²	0,02	0,0937	/	/	0,03	0,1702	-0,013	0,5277
Interakcioni								
pH×SMM	-0,02	0,2515	-0,15	0,0009	-0,1	0,0266	-0,09	0,0315
pH×cA	$2,19 \times 10^{-2}$	0,3937	0,05	0,2711	0,06	0,3413	/	/
SMM×cA	$4,63 \times 10^{-3}$	0,3689	-0,02	0,131	/	/	$-3,46 \times 10^{-3}$	0,7699
Model		0,0276*		<0,0001*		0,0309*		0,0014*
Nedostatak fitovanja		0,4741		0,071		0,0773		0,4043
R ²		0,88		0,97		0,87		0,93

statistički značajni koeficijenti pri p<0,05

*statistički značajan kvadratni model pri p<0,05

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta

Pretpostavka je da se smanjenje sadržaja nesaharoznih jedinjenja koje se beleži redukcijom boje i mutnoće sa povećanjem koncentracije adsorbenta (tabele 10 i 12) odražava i na smanjenje ukupnog sadržaja suve materije melase.

Pored uticaja pojedinačnih parametara, takođe je zapažen i kombinovani uticaj pH vrednosti i SMM na redukciju sadržaja suve materije prvenstveno pri upotrebi Na Bent-a i kombinovanog tipa bentonita (Claris-p30 i Claris-p50) što je prikazano odzivnim površinama na slici 20. Pri konstantnoj koncentraciji bentonit (srednja vrednost od 15 g/l), povećanje pH uz istovremeno povećanje SMM rezultuje nižim stepenom redukcije sadržaja suve materije u odnosu na stepen redukcije ostvaren pri pH 3 (slika 20). Stoga, kao što je pretpostavljeno, veći stepen redukcije boje i mutnoće zabeležen pri pH 3 rezultuje i većim stepenom redukcije sadržaja suve materije usled intenzivnijeg uklanjanja bojenih materija i ostalih nesaharoznih jedinjenja. Navedene rezultate potvrđuju i statistički značajni negativni interakcioni koeficijenti pH i SMM za adsorbente Na Bent, Claris-p30 i Claris-p50 (tabela 17).

Izraženija redukcija sadržaja suve materije u poređenju sa ostalim korišćenim adsorbentima evidentirana je kod Na Bent-a i Claris-p50 (tabela 16). Pretpostavlja se da usled veće sposobnosti bubrenja navedenih adsorbentata (poglavlje 5.1.5, tabela 8) a time i vezivanja veće količine vode, pored bojenih materija i nesaharoznih jedinjenja u hidratisanoj strukturi dolazi i do zadržavanja rastvorene saharoze (poglavlje 5.2.3, tabela 14) što se ogleda u povećanoj redukciji sadržaja suve materije.

Obrazovani kvadratni matematički modeli na osnovu rezultata redukcije sadržaja suve materije pri primeni svih ispitivanih mineralnih adsorbentata pokazali su se statistički značajnim pri nivou značajnosti od 5% ($p < 0,05$) (tabela 17). Podobnost i statistička adekvatnost obrazovanih modela u predviđanju ponovljivosti eksperimenata potvrđene su vrednostima nedostatka fitovanja (nisu statistički značajne pri $p > 0,05$, tabela 17) i koeficijentima determinacije (tabela 17).

5.3.5 Uticaj mineralnih adsorbenata na sadržaj pepela u melasi šećerne repe

Rezultati ispitivanja promena u sadržaju pepela nakon upotrebe mineralnih adsorbenata pri ispitivanim uslovima dati su u tabeli 18. Odzivnim površinama na slici 21 predstavljen je uticaj interakcija statistički značajnih nezavisno promenljivih na redukciju sadržaja pepela u ispitivanoj melasi dok su podaci o statističkoj značajnosti koeficijena generisanih matematičkih modela i samih modela dati u tabeli 19 uz napomenu da obrazovanje adekvatnog modela na osnovu rezultata dobijenih nakon primene Na Bent-a nije bilo moguće. Osim toga, kod navedenog parametra kvaliteta uočene promene nisu bile jednoznačne jer je pored redukcije (2,13–7,0%) zabeleženo i povećanje sadržaja pepela za pojedine uzorke melase (11,14–0,13%).

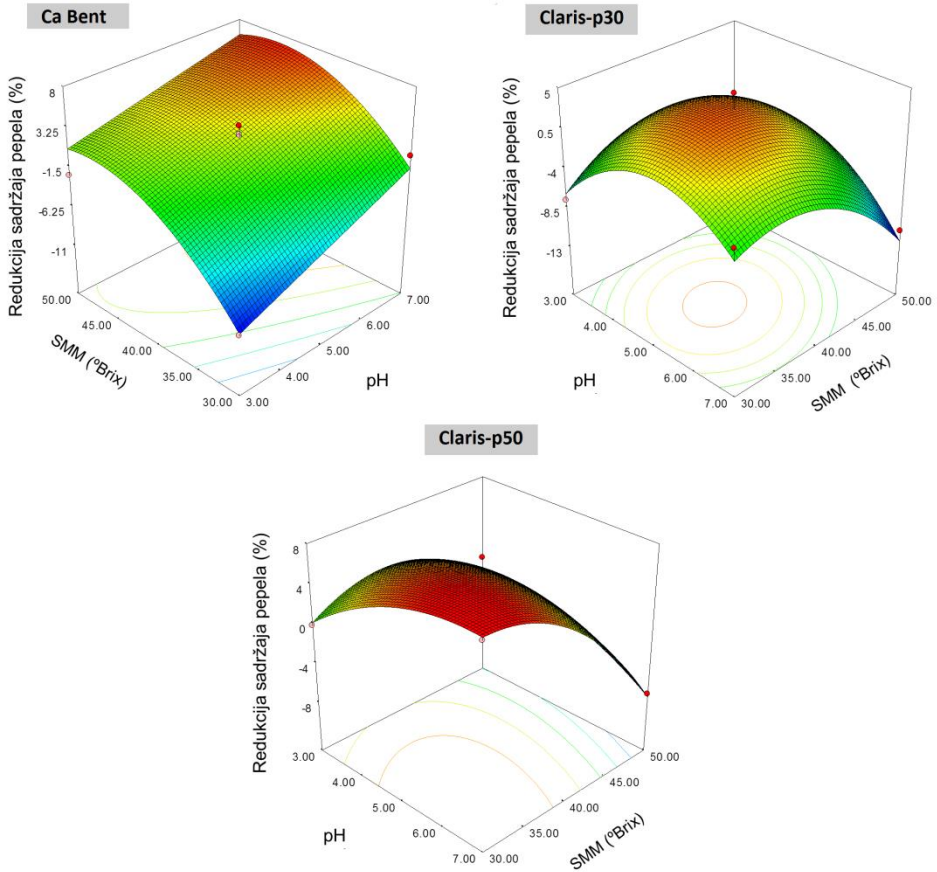
Sa povećanjem pH vrednosti efikasnija redukcija sadržaja pepela uočena je pri primeni Ca Bent-a (uzorci 1 i 2, 5–8, tabela 18; statistički značajan pozitivni linearni koeficijent, tabela 19) (slika 21).

Tabela 18. Redukcija sadržaja pepela u melasi šećerne repe u zavisnosti od primenjenog mineralnog adsorbenta i uslova tretmana

Uzorak	Nezavisno promenljive			Redukcija sadržaja pepela (%)			
	pH	SMM (°Brix)	cA (g/l)	Ca Bent	Na Bent	Clariss-p30	Clariss-p50
1	3	40	9	0	4,35	-4,77	2,23
2	7	40	9	7,52	2,17	-7,15	2,23
3	3	40	21	2,7	0	2,39	2,23
4	7	40	21	0	0	-2,39	4,46
5	3	30	15	-10,02	2,23	-7,52	0
6	7	30	15	0	-0,002	-2,51	7,0
7	3	50	15	-2,33	0,002	-7,39	-2,39
8	7	50	15	4,66	2,13	-11,14	-7,16
9	5	30	9	-10,02	2,23	-0,13	4,66
10	5	30	21	-5,01	2,23	-0,13	7,0
11	5	50	9	4,66	-4,26	0	-4,77
12	5	50	21	7,0	-4,26	-8,36	-2,39
13	5	40	15	3,51	2,4	2,39	4,46
14	5	40	15	2,51	4,58	2,20	6,68
15	5	40	15	2,18	4,58	4,41	4,58
OSTDEV				1,52	1,96	2,78	1,29

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta, OSTDEV-objedinjena standardna devijacija

Ista tendencija zapažena je i u istraživanju Jahed i sar. (2014) gde je pri višim pH vrednostima zabeležen manji sadržaj pepela u ekstrakcionom soku šećerne repe nakon primene bentonita kombinovanog tipa. Međutim, kod primenjenih kombinovanih bentonita, smanjenje sadržaja pepela beleži se u pojedinim uzorcima i pri nižim pH vrednostima (~pH 5, Claris p-30 i Claris p-50, slika 21) (uzorci 13–15, tabela 18).



Slika 21. Odzivne površine koje ilustruju uticaj interakcija nezavisno promenljivih na redukciju sadržaja pepela u melasi šećerne repe pri primeni mineralnih adsorbenata

Intenzivnije vezivanje pojedinačnih jona metala ili teških metala koji ulaze u sastav pepela (grupa neorganskih nesaharoznih jedinjenja, tabela 1) iz vodenih rastvora od strane bentonita takođe je detektovano pri nižim pH vrednostima ali i pri višim pH vrednostima u zavisnosti od tipa jona (Bhattacharyya i Gupta, 2008; Tahir i Naseem, 2007). Međutim, pretpostavlja se da je adsorpcija jona metala na nižim pH vrednostima smanjena usled prisustva većeg broja konkurentnih hidronijum jona kao i pozitivnog naelektrisanja ivičnih površina bentonita (poglavlje 2.3.3.2). Sa porastom pH vrednosti broj hidronijum jona se smanjuje dok ivične površine postaju negativno naelektrisane usled disocijacije silanol i aluminol grupa čime raste broj potencijalnih adsorpcionih mesta za vezivanje jona metala (Bhattacharyya i Gupta, 2008; Jahed i sar., 2014; Lambri i sar., 2016). Uticaj pH vrednosti na redukciju sadržaja pepela osim kod Ca Bent-a potvrđen je i kod Claris-p30 i Claris-p50 statistički značajnim kvadratnim koeficijentima (tabela 19).

Osim pH vrednosti, značajan uticaj SMM na promenu sadržaja pepela u tretiranoj melasi takođe je uočen nakon primene svih ispitivanih mineralnih adsorbenata. Pri upotrebi Ca Bent-a povećanje SMM vodi ka izrazitijoj redukciji sadržaja pepela (slika 21) na šta ukazuje i statistički značajan pozitivni linearni koeficijent kao i kvadratni koeficijent (tabela 19). Nasuprot tome, veća SMM negativno utiče na redukciju sadržaja pepela pri primeni ostalih adsorbenata (slika 21). Maksimum redukcije za adsorbent Claris-p30 uočen je pri SMM 40°Brix-a (nulti ispitivani nivo SMM, tabela 5) nakon čega vrednost redukcije opada dok se kod Claris-p50 najmanja vrednost redukcije beleži pri maksimalnoj SMM (slika 21). Pored pojedinačnog uticaja pH i SMM uticaj interakcije ova dva ispitivana parametra takođe je zabeležen pri primeni Claris-p50 (statistički značajna interakcija, tabela 19) gde je maksimum redukcije pri SMM 30°Brix-a i intervalu pH od 7 do 5 (tabela 18).

Uticaj koncentracije adsorbenta na redukciju sadržaja pepela je slabo izražen nezavisno od primenjenog mineralnog adsorbenta što je u skladu sa prethodnim istraživanjima (Jahed i sar., 2014). Ipak, u većini uzoraka uočena je blaga tendencija porasta redukcije sa primenom većih koncentracija mineralnih adsorbenata (uzorci 1 i 3, 9 i 10, tabela 18).

Evidentirano povećanje sadržaja pepela nakon primene mineralnih adsorbenata prisutnije je na nižim pH vrednostima ($\text{pH} < 5$) i pored prisustva konkurentnih hidronijum jona može se objasniti oslobađanjem Al^{3+} katjona iz TOT slojeva čestica bentonita (Altin i sar., 1999).

Tabela 19. Statistička adekvatnost obrazovanih modela i vrednosti koeficijenata sa pripadajućim p-vrednostima za redukciju sadržaja pepela u melasi šećerne repe pri primeni mineralnih adsorbenta

Član	Ca Bent		Redukcija sadržaja pepela (%)		Clarix-p30		Clarix-p50	
	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost
Odsečak	-105,52		-139,01				-82,24	
Linearni								
pH	4,72	0,0063	17,62	0,5177	10,70	0,1638		
SMM	3,89	0,0008	4,56	0,0968	3,32	<0,0001		
CA	0,55	0,742	1,47	0,6934	0,18	0,0511		
Kvadratni								
pH ²	/	/	-1,36	0,011	-0,52	0,0085		
SMM ²	-0,04	0,0183	-0,05	0,0228	-0,038	0,0006		
CA ²	/	/	/	/	-9,06×10 ⁻³	0,5409		
Interakcioni								
pH×SMM	-0,04	0,5797	-0,1095	0,1957	-0,15	0,0016		
pH×CA	-0,10	0,3854	/	/	0,045	0,3068		
SMM×CA	/	/	-0,035	0,2145	1,67×10 ⁻⁴	0,9841		
Model		0,004*		0,0475*		0,0007*		
Nedostatak fitovanja		0,051		0,1104		0,821		
R ²		0,86		0,79		0,98		

statistički značajni koeficijenti pri p<0,05

**statistički značajni kvadratni modeli pri p<0,05*

SMM - suva materija melase, CA - koncentracija adsorbenta

Obrazovani matematički modeli na osnovu promena sadržaja pepela u melasi nakon primene mineralnih adsorbenata statistički su značajni pri nivou značajnosti od 5% ($p < 0,05$) (tabela 19). Potvrda o statističkoj adekvatnosti kvadratnih modela za predviđanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata ogleđa se u vrednostima nedostatka fitovanja koje nisu statistički značajne ($p > 0,05$; tabela 19), dok relativno visoke vrednosti koeficijena determinacije takođe potvrđuju podobnost sugerisanih matematičkih modela (tabela 19).

5.4 PROMENE PARAMETARA KVALITETA MELASE ŠEĆERNE REPE NAKON PRIMENE CELULOZNIH ADSORBENATA

5.4.1 Uticaj celuloznih adsorbenata na boju melase šećerne repe

Sposobnost celuloznih adsorbenata za adsorpciji bojenih materija iz melase šećerne repe pri promeni pH sredine, suve materije melase i koncentracije celuloznih adsorbenta kao nezavisno promenljivih ispitana je *Box-Behnken* eksperimentalnim dizajnom (tabela 5). Rezultati redukcije boje melase za ispitivane celulozne adsorbente u zavisnosti od primenjenih uslova tretmana prikazani su u tabeli 20 dok odzivne površine na slici 22 ilustruju uticaj interakcija statistički značajnih nezavisno promenljivih na redukciju boje. Vrednosti koeficijena regresionih jednačina zajedno sa rezultatima ANOVA-e koji ukazuju na adekvatnost i statističku značajnost dobijenih matematičkih modela za redukciju boje melase pri upotrebi celuloznih adsorbenata date su u tabeli 21. Dobijene vrednosti redukcije boje formiraju širok interval od 0,25% do

32,72% u zavisnosti od korišćenog celuloznog adsorbenta i primenjenih uslova tretmana (tabela 20).

Uticaj pH na redukciju boje melase pri primeni celuloznih adsorbenata slabije je izražen osim u slučaju primene MRŠR (statistički značajan linearni koeficijent, tabela 21). Za adsorbente ARBOCEL i FILTRACEL u većini uzoraka uočljiv je trend porasta redukcije boje u kiseloj sredini pri pH vrednostima od 3 do 5 (tabela 20, slika 22) dok sa daljim rastom pH intenzitet redukcije opada. Intenzivnija redukcija boje pri nižim pH vrednostima može se pripisati privlačnim silama koje deluju između negativno naelektrisanih melanoidina i površine adsorbenta koja usled prisustva velikog broja hidronijum jona postaje pozitivno naelektrisana (Akar i sar., 2013; Arslanoglu i Tumen, 2012). U slučaju primene MRŠR redukcija boje beleži se u istom opsegu pH vrednosti (3 do 5) ali je izraženija pri pH 7 (20–32%, tabela 20, slika 22). Modifikacijom rezanaca šećerne repe primenom H_2O_2 u alkalnoj sredini dolazi do oksidacije i depolimerizacije prisutnog lignina usled reakcije sa nastalim hidroksil radikalom i superoksid anjon radikalom (Ho i sar., 2019). Ovim putem dolazi do otvaranja fenolnih prstenova prisutnih u strukturi lignina uz formiranje novih karboksilnih grupa koje doprinose kapacitetu adsorpcije ekstrahovanih rezanaca šećerne repe (Ho i sar., 2019; Maziero i sar., 2012). Pored toga, modifikacijom se razrušavaju i kristalna područja u celulozi čime raste broj dostupnih hidroksilnih grupa što omogućava vezivanje veće količine vode, odnosno veći stepen bubrenja rezanaca (Ho i sar., 2019; Šoronja-Simović i sar., 2016). Sa većom sposobnošću bubrenja MRŠR (13,67 ml/g, tabela 8) raste i mogućnost zadržavanja bojenih materija iz melase budući da se deo bojenih materija smatra koloidno disperznim komponentama (Kukić, 1995). U saglasnosti sa predstavljenim rezultatima, autori Arslanoglu i Tumen (2012) zabeležili su redukciju boje retkog soka šećerne repe u intervalu 13–33% nakon upotrebe hemijski modifikovanih ekstrahovanih rezanaca u opsegu pH od 5 do 8, temperature 20–40°C i vremena kontakta 30 i 60 minuta.

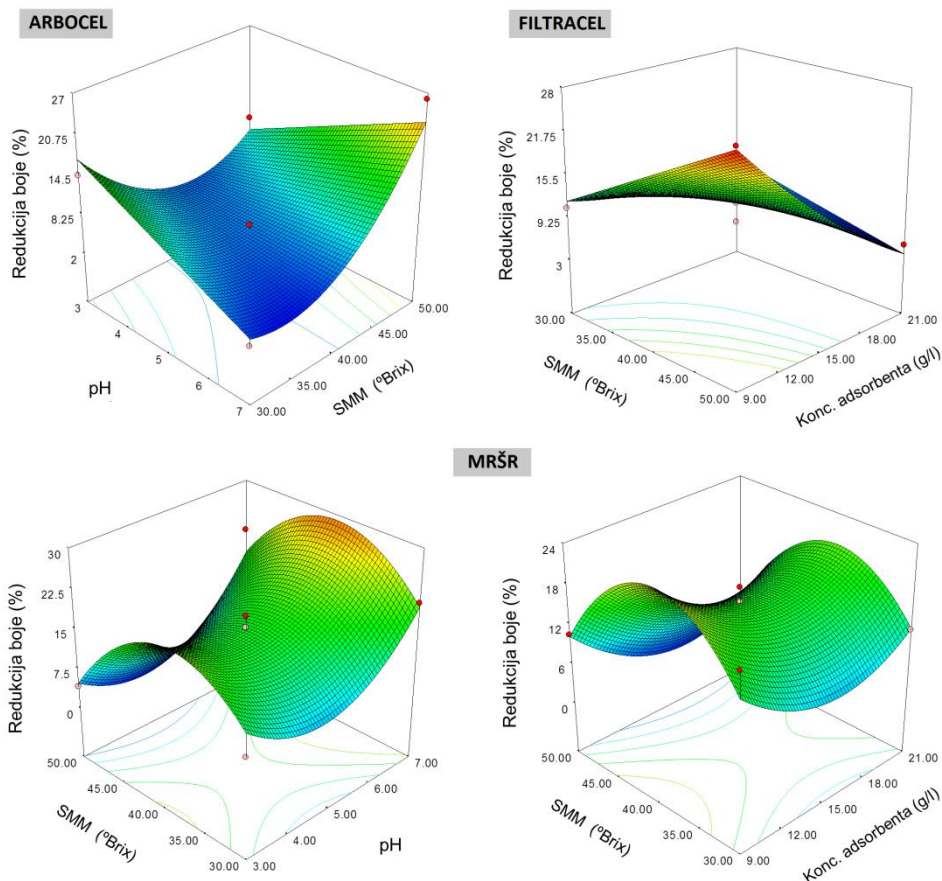
Sa promenom SMM menja se i stepen redukcije boje melase u zavisnosti od primenjenog celuloznog adsorbenta. Porast SMM kod sva tri celulozna adsorbenta vodi ka većoj redukciji boje (uzorci 6 i 8, 10 i 12, tabela 20, slika 22) pri čemu je ovaj uticaj najizraženiji pri upotrebi ARBOCEL-a (statistički značajan linearni i kvadratni koeficijent, tabela 21). Međutim, maksimum redukcije pri primeni MRŠR postignut je u intervalu SMM od 35 do 40°Brix (slika 22) dok dalje povećanje SMM nema pozitivnog uticaja na redukovanje boje melase.

Tabela 20. Redukcija boje melase šećerne repe u zavisnosti od primenjenog celuloznog adsorbenta i uslova tretmana

Uzorak	Nezavisno promenljive			Redukcija boje (%)		
	pH	SMM (°Brix)	cA (g/l)	ARBOCEL	FILTRACEL	MRŠR
1	3	40	9	4,92	22,03	29,29
2	7	40	9	6,60	21,56	32,72
3	3	40	21	12,43	7,52	28,57
4	7	40	21	7,89	9,92	31,97
5	3	30	15	14,51	17,76	9,16
6	7	30	15	2,98	7,04	20,07
7	3	50	15	11,74	24,72	4,18
8	7	50	15	26,08	5,72	20,34
9	5	30	9	11,4	10,69	18,58
10	5	30	21	16,46	10,16	11,36
11	5	50	9	17,05	27,11	10,60
12	5	50	21	13,11	5,18	0,25
13	5	40	15	6,61	8,65	15,52
14	5	40	15	4,77	13,76	13,47
15	5	40	15	5,25	11,45	17,68
OSTDEV				1,09	1,35	0,08

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta, MRŠR-modifikovani rezanci šećerne repe
OSTDEV-objedinjena standardna devijacija

Tendencija porasta redukcije boje javlja se usled veće pokretačke sile za prenos mase kao posledice veće SMM (a time i koncentracije prisutnih melanoidina). Primena veće koncentracije adsorbenta ispoljila je pozitivan uticaj na redukciju boje melase pri primeni ARBOCEL-a, dok je u slučaju preostala dva adsorbenta redukcija boje intenzivnija pri primeni manjih koncentracija (uzorci 1 i 3, 2 i 4, 9 i 10, 11 i 12, tabela 20, slika 22). Teorijski, broj dostupnih adsorpcionih mesta raste sa većom koncentracijom adsorbenta međutim i veličina molekula adsorbata ima značajan uticaj na proces adsorpcije. Budući da bojene materije predstavljaju kompleksne polimerne makromolekule (prvenstveno melanoidini) pojava stereo smetnji može smanjiti stepen adsorpcije i pored većeg broja dostupnih adsorpcionih mesta. Osim toga, nedovoljno vreme kontakta primenjenih adsorbenata i bojenih materija može biti još jedan od uzroka smanjenog stepena redukcije boje pri većim koncentracijama adsorbenta. Uticaj interakcija evidentiran je samo pri primeni ARBOCEL-a (statistički značajan koeficijent interakcije pH i SMM, tabela 21) gde je maksimalna redukcija boje postignuta pri najnižim ispitivanim vrednostima pH i SMM.



Slika 22. Odzivne površine koje ilustruju uticaj interakcija nezavisno promenljivih na redukciju boje melase šećerne repe pri primeni celuloznih adsorbenata

Obrazovani kvadratni matematički modeli na osnovu rezultata redukcije boje pri primeni celuloznih adsorbenata pokazali su se statistički značajnim pri nivou značajnosti od 5% ($p < 0,05$) (tabela 21). Statistička adekvatnost dobijenih modela u predviđanju ponovljivosti eksperimenata i njihova podobnost potvrđene su vrednostima nedostatka fitovanja (nisu statistički značajne pri $p > 0,05$, tabela 21) i relativno visokim vrednostima koeficijenta determinacije (tabela 21).

Tabela 21. Statistička adekvatnost obrazovanih modela i vrednosti koeficijenata sa pripadajućim p-vrednostima za redukciju boje melase šećerne repe pri primeni celulozinih adsorbentata

Član	Redukcija boje (%)					
	ARBOCEL		FILTRACEL		MRŠR	
	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost
Odsečak	150,95		-22,86		-58,11	
Linearni						
pH	-10,99	0,9956	-3,16	0,0689	-23,41	0,0356
SMM	-6,64	0,0404	2,07	0,2284	8,59	0,1167
cA	1,12	0,2972	1,14	0,0071	-4,81	0,2068
Kvadratni						
pH ²	/	/	0,56	0,3795	2,29	0,0074
SMM ²	0,07	0,0037	/	/	-0,113	0,0028
cA ²	0,04	0,389	0,05	0,4967	0,16	0,0428
Interakcioni						
pH×SMM	0,32	0,0056	-0,10	0,3957	0,07	0,576
pH×cA	-0,13	0,3505	/	/	/	/
SMM×cA	-0,04	0,1934	-0,09	0,052	-0,01	0,7366
Model		0,0186*		0,0436*		0,0106*
Nedostatak fitovanja		0,0633		0,2086		0,1442
R ²	0,89		0,80		0,91	

statistički značajni koeficijenti pri p<0,05

*statistički značajan kvadratni model pri p<0,05

MRŠR-modifikovani rezanci šećerne repe, SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta

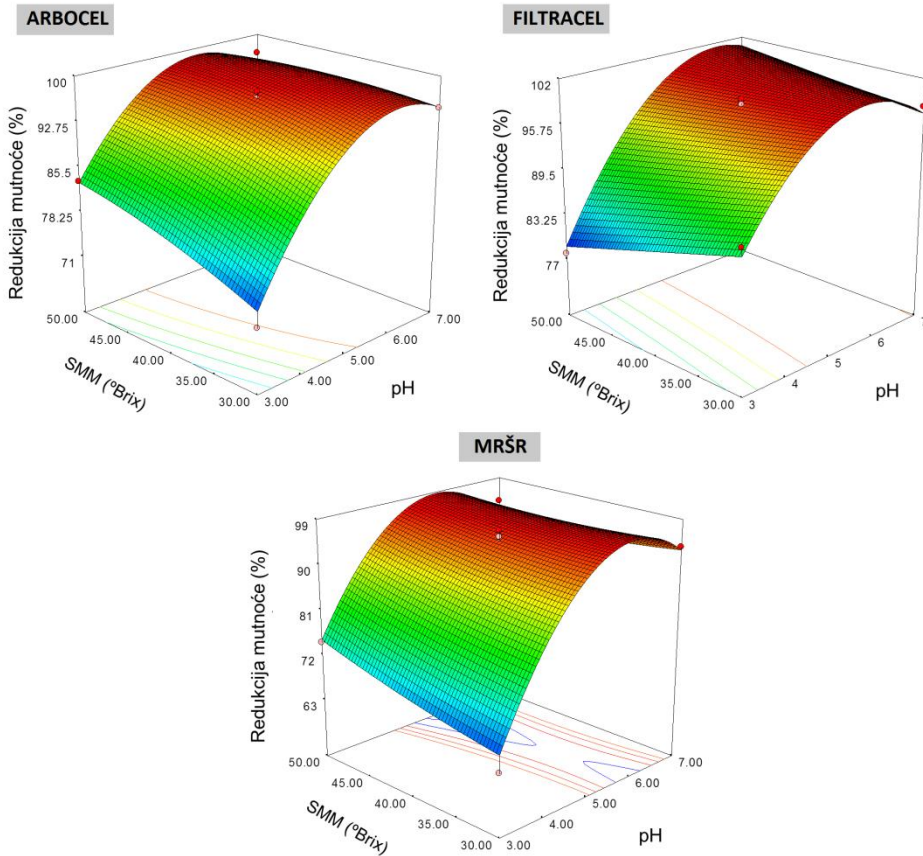
5.4.2 Uticaj celuloznih adsorbenata na mutnoću melase šećerne repe

Rezultati ostvareni u redukciji mutnoće melase šećerne repe pri primeni celuloznih adsorbenata uz varijacije uslova tretmana dati su u tabeli 22. Uticaj statistički značajnih nezavisno promenljivih na redukciju mutnoće melase prikazan je odzivnim površinama na slici 23 dok su vrednosti koeficijenata regresione jednačine, njihova statistička značajnost kao i adekvatnost obrazovanih matematičkih modela prikazani u tabeli 23. Zabeležene vrednosti redukcije mutnoće su u intervalu od 63,33 do 99,45% u zavisnosti od primenjenog celuloznog adsorbenta što su veće vrednosti u poređenju sa vrednostima dobijenim pri tretmanu mineralnim adsorbentima.

Tabela 22. Redukcija mutnoće melase šećerne repe u zavisnosti od primenjenog celuloznog adsorbenta i uslova tretmana

Uzorak	Nezavisno promenljive			Redukcija mutnoće (%)		
	pH	SMM (°Brix)	cA (g/l)	ARBOCEL	FILTRACEL	MRŠR
1	3	40	9	80,70	80,83	70,59
2	7	40	9	95,92	98,59	86,29
3	3	40	21	83,06	83,93	73,90
4	7	40	21	95,20	98,94	91,86
5	3	30	15	71,56	88,09	63,33
6	7	30	15	95,04	98,25	93,66
7	3	50	15	83,31	77,72	74,71
8	7	50	15	96,79	99,45	94,02
9	5	30	9	96,56	98,25	95,92
10	5	30	21	96,19	98,31	96,46
11	5	50	9	97,88	96,84	95,49
12	5	50	21	97,66	99,24	96,99
13	5	40	15	97,48	99,00	95,58
14	5	40	15	97,51	99,20	96,80
15	5	40	15	96,45	98,50	94,45
OSTDEV				0,08	0,1	0,14

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta, MRŠR-modifikovani rezanci šećerne repe
OSTDEV-objedinjena standardna devijacija



Slika 23. Odzivne površine koje ilustruju uticaj interakcija nezavisno promenljivih na redukciju mutnoće melase šećerne repe pri primeni celuloznih adsorbenata

Jako izražen uticaj pH evidentan je na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 22 a takođe i ilustrovan nagibima na prikazanim odzivnim površinama svih ispitivanih celuloznih adsorbenata (slika 23). Veće vrednosti pH doprinose većem stepenu redukcije mutnoće kod svih primenjenih celuloznih adsorbenata što se ogleda i u statistički značajnim linearnim i kvadratnim koeficijentima (tabela 23). Budući da rastvorljivost prisutnih oblika kalcijum oksalata kao jedne od komponenata odgovornih za mutnoću, pored koloidnih čestica, raste sa porastom pH vrednosti sredine (Doherty, 2006) postoji mogućnost zadržavanja

jona Ca^{2+} na negativno naelektrisanjoj površini celuloznih adsorbenata čime se onemogućava obrazovanje čestica kalcijum oksalata. Osim toga, pri nižim pH vrednostima raste mogućnost za obrazovanje navedenih čestica i njihovo potencijalno izdvajanje filtracijom što rezultuje redukcijom mutnoće i na nižim ispitivanim pH vrednostima.

Osim uticaja pH, takođe je uočljiv i uticaj SMM koji je ipak slabije izražen (slika 23). Tendencija porasta redukcije mutnoće sa povećanjem SMM zabeležena je kod svih ispitivanih celuloznih adsorbenata, dok je najizraženija pri upotrebi ARBOCEL-a (uzorci 5 i 7, 6 i 8, 9 i 11, 10 i 12, tabela 22) što potvrđuje i statistički značajan pozitivan linearni koeficijent (tabela 23). Uočena efikasnija redukcija mutnoće rezultat je većeg gradijenta koncentracije nastalog usled povećanja koncentracije nesaharoznih jedinjenja sa povećanom SMM.

Trend porasta redukcije mutnoće uočljiv je u većini uzoraka i pri upotrebi većih koncentracija celuloznih adsorbenata (uzorci 1 i 3, 2 i 4, 9 i 10, 11 i 12, tabela 22) međutim, statistička značajnost ove nezavisno promenljive nije potvrđena (tabela 23). Stoga, smatra se da prisustvo većeg broja adsorpcionih mesta kao posledica primene većih koncentracija adsorbenta nije od presudnog značaja za redukciju mutnoće melase.

Statistički značajan uticaj interakcije pH i SMM evidentiran je samo pri primeni FILTRACEL-a (tabela 23) pri čemu je maksimalna redukcija mutnoće postignuta sa nižom ispitivanom SMM i vrednostima pH bližim neutralnoj sredini (6–7) (slika 23).

Obrazovani kvadratni matematički modeli na osnovu rezultata redukcije mutnoće melase nakon primene celuloznih adsorbenata statistički su značajni pri nivou značajnosti od 5% ($p < 0,05$) (tabela 23). Potvrda o statističkoj adekvatnosti kvadratnih modela za predviđanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata ogleđa se u vrednostima nedostatka fitovanja koje nisu značajne ($p > 0,05$; tabela 23) kao i relativno visokim vrednostima koeficijenata determinacije koje potvrđuju podobnost sugerisanih matematičkih modela (tabela 23).

Tabela 23. Statistička adekvatnost obrazovanih modela i vrednosti koeficijenata sa pripadajućim p-vrednostima za redukciju mutnoće melase šećerne repe pri primeni celuloznih adsorbentata

Član	ARBOCEL			Redukcija mutnoće (%)			FILTRACEL			MRŠR		
	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost
Odsečak	-30,86		60,18		-43,81							
Linearni												
pH	33,51	<0,0001	18,59	<0,0001	47,18	0,0003						
SMM	1,68	0,0354	-0,99	0,039	0,23	0,2718						
cA	-0,48	0,8674	0,44	0,1583	-0,1	0,3064						
Kvadratni												
pH ²	-2,35	0,0001	-1,95	<0,0001	-3,72	0,0004						
SMM ²	-0,01	0,376	/	/	6,88×10 ⁻³	0,7128						
cA ²	0,03	0,4082	-0,014	0,4808	-2,29×10 ⁻³	0,9645						
Interakcioni												
pH×SMM	-0,125	0,0572	0,144	0,0043	-0,14	0,165						
pH×cA	-0,06	0,4968	-0,057	0,3299	0,05	0,7524						
SMM×cA	/	/	9,75×10 ⁻³	0,4018	4,00×10 ⁻³	0,8929						
Model		0,0004*		<0,0001*		0,003*						
Nedostatak fitovanja		0,0528		0,0509		0,0712						
R ²	0,97		0,99		0,97							

statistički značajni koeficijenti pri p<0,05

*statistički značajan kvadratni model pri p<0,05

MRŠR-modifikovani rezanci šećerne repe, SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta

5.4.3 Uticaj celuloznih adsorbenata na sadržaj saharoze u melasi šećerne repe

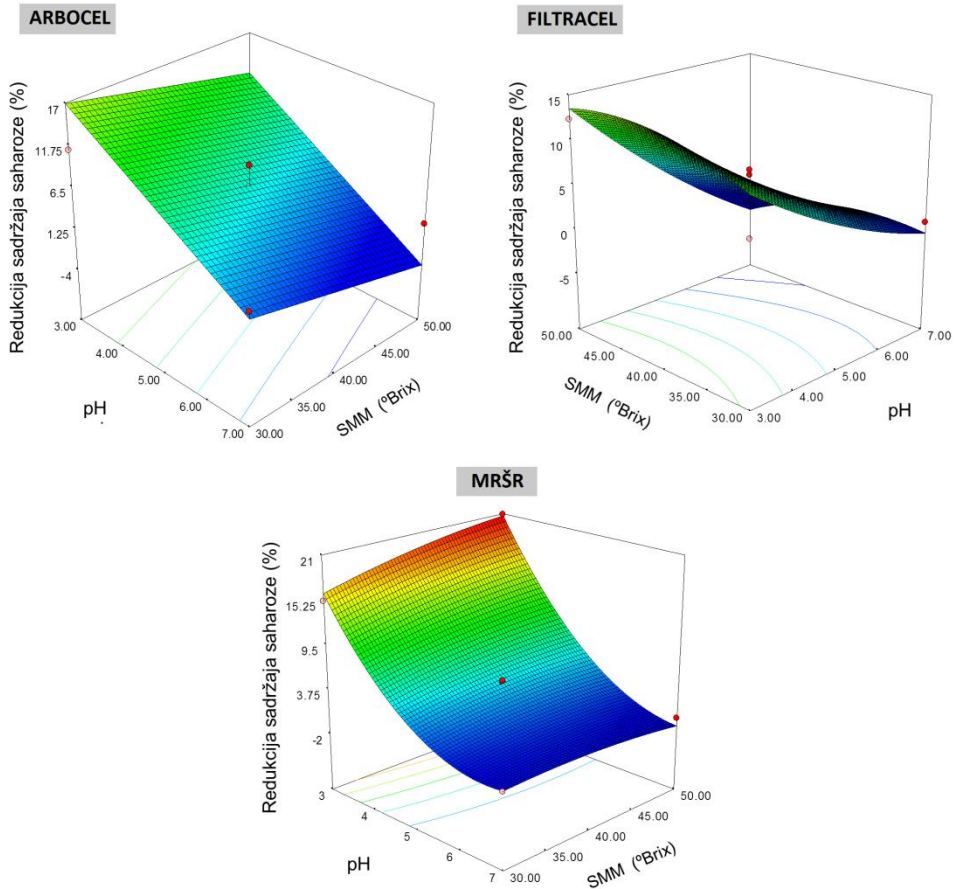
Rezultati promene sadržaja saharoze u melasi usled dejstva celuloznih adsorbenata i primenjenih uslova tretmana prikazani su u tabeli 24. Odzivnim površinama na slici 24 predstavljen je uticaj interakcija statistički značajnih nezavisno promenljivih na redukciju sadržaja saharoze u ispitivanoj melasi dok su podaci o statističkoj značajnosti koeficijenata generisanih matematičkih modela kao i samih modela dati u tabeli 25.

Dominantan uticaj pH na redukciju sadržaja saharoze u melasi uočen je i nakon primene celuloznih adsorbenata (tabela 24, slika 24). Kisela sredina pogodna je za odvijanje ireverzibilne reakcije inverzije saharoze pri čemu se njena koncentracija u melasi smanjuje nezavisno od promene ostalih ispitivanih parametara.

Tabela 24. Redukcija sadržaja saharoze u melasi šećerne repe u zavisnosti od primenjenog celuloznog adsorbenta i uslova tretmana

Uzorak	Nezavisno promenljive			Redukcija sadržaja saharoze (%)		
	pH	SMM (°Brix)	cA (g/l)	ARBOCEL	FILTRACEL	MRŠR
1	3	40	9	25,37	21,80	19,42
2	7	40	9	0	0	0,72
3	3	40	21	17,91	18,26	20,86
4	7	40	21	0,75	0	0
5	3	30	15	11,30	6,19	15,20
6	7	30	15	3,48	0,88	0
7	3	50	15	10,67	12,33	20,86
8	7	50	15	2,00	0	0
9	5	30	9	18,26	8,85	4,00
10	5	30	21	14,78	8,85	4,80
11	5	50	9	8,00	5,48	4,97
12	5	50	21	4,67	4,79	4,97
13	5	40	15	5,22	5,26	4,32
14	5	40	15	6,72	6,77	4,79
15	5	40	15	9,40	4,67	4,97
OSTDEV				2,20	2,76	2,07

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta, MRŠR-modifikovani rezanci šećerne repe
OSTDEV-objedinjena standardna devijacija



Slika 24. Odzivne površine koje ilustruju uticaj interakcija nezavisno promenljivih na redukciju sadržaja saharoze u melasi šećerne repe pri primeni celuloznih adsorbenata

Navedena zapažanja o uticaju pH potvrđuju i statistički značajni negativni linearni koeficijenti u tabeli 25 za sve primenjene celulozne adsorbente. Međutim, evidentno je da je redukcija sadržaja saharoze slabije izražena u intervalu pH 5 do 7 što je posebno uočljivo kod primene MRŠR (slika 24). Uticaj koji ispoljava promena SMM na redukciju sadržaja saharoze u melasi daleko je slabiji od uticaja pH.

Tabela 25. Statistička adekvatnost obrazovanih modela i vrednosti koeficijenata sa pripadajućim p-vrednostima za redukciju sadržaja saharoze u melasi šećerne repe pri primeni celuloznih adsorbenata

Član	ARBOCEL		FILTRACEL		MRSŠR	
	Koef	p-vrednost	Koef	p-vrednost	Koef	p-vrednost
Odsečak	78,50		11,87		29,71	
Linearni						
pH	-5,83	0,0021	-4,08	0,0017	-13,58	<0,0001
SMM	-0,24	0,1142	1,91	0,8465	0,99	0,0489
CA	-4,70	0,3139	-3,20	0,7072	-0,12	0,5879
Kvadratni						
pH ²	/	/	0,29	0,5807	1,24	0,0002
SMM ²	/	/	-0,02	0,3804	-6,22×10 ⁻³	0,2546
CA ²	0,12	0,1048	0,09	0,1463	0,02	0,2602
Interakcioni						
pH×SMM	-0,01	0,9259	-0,09	0,3908	-0,07	0,0285
pH×CA	0,17	0,3825	0,07	0,6574	-0,05	0,2973
SMM×CA	0,63×10 ⁻³	0,9869	/	/	-3,33×10 ⁻³	0,6846
Model		0,0335*		0,0462*		<0,0001*
Nedostatak fitovanja		0,1569		0,0535		0,0773
R ²		0,82		0,85		0,99

statistički značajni koefijenti pri p<0,05

**statistički značajni kvadratni model pri p<0,05*

MRSŠR-modifikovani rezanci šećerne repe, SMM-suva materija melase, CA-koncentracija adsorbenta

Kod upotrebe komercijalnih adsorbenata, ARBOCEL-a i FILTRACEL-a, manji stepen redukcije sadržaja saharoze zabeležen je u uzorcima sa većom SMM (uzorci 5 i 7, 6 i 8, 9 i 11, 10 i 12, tabela 24). Nasuprot tome, kod primene MRŠR veća SMM dovodi do blagog povećanja redukcije sadržaja saharoze (uzorci 5 i 7, 6 i 8, 9 i 11, 10 i 12, tabela 24; statistički značajan pozitivan linearni koeficijent, tabela 25) što može biti posledica veće sposobnosti bubrenja rezanaca nakon modifikacije usled otvaranja strukture lignina (Maziero i sar., 2012; Šoronja-Simović i sar., 2016).

Na osnovu dobijenih rezultata jasan uvid o uticaju promene koncentracije adsorbenta na redukciju sadržaja saharoze nije moguće steći budući da u zavisnosti od korišćenog adsorbenta redukcija sadržaja saharoze u određenoj meri raste (MRŠR) ali i opada (ARBOCEL i FILTRACEL) sa porastom koncentracije adsorbenta (uzorci 1 i 3, 2 i 4, 9 i 10, 11 i 12, tabela 24). Međutim, usled dominantnog uticaja pH, uticaj koncentracije adsorbenta se može zanemariti što pokazuju i rezultati statističke analize (nema statistički značajnih koeficijenata, tabela 25).

Statistički značajan uticaj interakcije pH i SMM evidentiran je jedino kod upotrebe MRŠR (tabela 25) pri čemu je minimalna redukcija sadržaja saharoze postignuta na višim ispitivanim pH vrednostima u gotovo čitavom opsegu ispitivane SMM (slika 25).

Obrazovani kvadratni matematički modeli na osnovu rezultata redukcije sadržaja saharoze pri primeni ispitivanih celuloznih adsorbenata pokazali su se statistički značajnim pri nivou značajnosti od 5% ($p < 0,05$) (tabela 25). Statistička adekvatnost dobijenih modela u predviđanju ponovljivosti eksperimentalnih rezultata i njihova podobnost potvrđene su vrednostima nedostatka fitovanja (nisu statistički značajne pri $p > 0,05$, tabela 25) i relativno visokim vrednostima koeficijenata determinacije (tabela 25).

5.4.4 Uticaj celuloznih adsorbenata na sadržaj suve materije u melasi šećerne repe

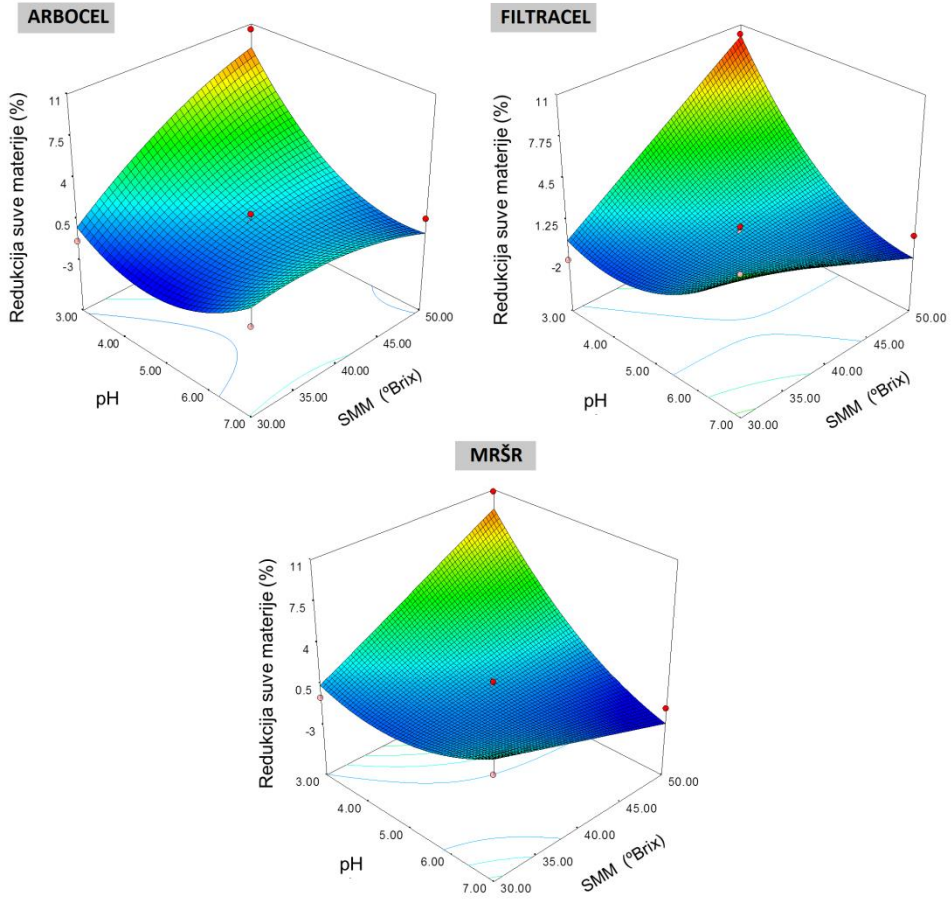
Rezultati ispitivanja promene sadržaja suve materije melase pri korišćenju celuloznih adsorbenata u ispitivanim uslovima tretmana dati su u tabeli 26. Odzivnim površinama na slici 25 predstavljen je uticaj interakcija statistički značajnih nezavisno promenljivih na redukciju sadržaja suve materije u ispitivanoj melasi dok su podaci o statističkoj značajnosti koeficijenata generisanih matematičkih modela i samih modela dati u tabeli 27.

Intenzivnija redukcija sadržaja suve materije zabeležena je pri nižim ispitivanim pH vrednostima nakon primene svih celuloznih adsorbenata osim u uzorcima sa 30°Brix-a (uzorci 5 i 6, tabela 26; slika 25).

Tabela 26. Redukcija sadržaja suve materije u melasi šećerne repe u zavisnosti od primenjenog celuloznog adsorbenta i uslova tretmana

Uzorak	Nezavisno promenljive			Redukcija sadržaja suve materije (%)		
	pH	SMM (°Brix)	cA (g/l)	ARBOCEL	FILTRACEL	MRŠR
1	3	40	9	4,76	3,98	4,82
2	7	40	9	1,25	0,50	-0,25
3	3	40	21	6,02	6,72	4,82
4	7	40	21	2,26	0	0
5	3	30	15	-3,38	-2,00	-0,66
6	7	30	15	0	4,70	1,32
7	3	50	15	10,48	10,20	10,79
8	7	50	15	0,60	0	-1,60
9	5	30	9	0	0	1,32
10	5	30	21	0,34	0	0,99
11	5	50	9	-0,20	0,20	0,41
12	5	50	21	-0,20	0,20	0
13	5	40	15	0,25	0,75	0
14	5	40	15	0,25	0	0,50
15	5	40	15	1,00	0,25	0,75
OSTDEV				0,34	0,40	0,27

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta, MRŠR-modifikovani rezanci šećerne repe
OSTDEV-objedinjena standardna devijacija



Slika 25. Odzivne površine koje ilustruju uticaj interakcija nezavisno promenljivih na redukciju sadržaja suve materije u melasi šećerne repe pri primeni celuloznih adsorbenata

Potvrda o značajnosti uticaja pH vrednosti na redukciju sadržaja suve materije, pri poređenju sa ostalim ispitivanim parametrima, prikazana je i kroz statističku analizu odnosno statistički značajnim linearnim i kvadratnim koeficijentima (tabela 27). Tendencija veće redukcije sadržaja suve materije sa povećanjem SMM zapaža se u određenom broju uzoraka (uzorci 5 i 7, tabela 26).

Međutim, kao što je uočljivo na prikazanim odzivnim površinama (slika 25), doprinos značajnim promenama u stepenu redukcije sadržaja suve materije pruža i vrednost pH, odnosno interakcija pomenutih parametara (statistički značajan koeficijent interakcije, tabela 27). Stoga, progresivnija redukcija sadržaja suve materije dostiže se pri najnižoj ispitivanoj pH vrednosti (pH 3) uz povećanje SMM nezavisno od primenjenog celuloznog adsorbenta (izraženi nagibi, slika 25), dok sa povećanjem pH vrednosti i SMM intenzitet redukcije opada. Navedeni rezultati pokazuju da je redukcija sadržaja suve materije moguća posledica već pomenutog smanjenja boje odnosno sadržaja nesaharoznih jedinjenja (tabela 20) pri istim uslovima tretmana.

Povećanje koncentracije korišćenih celuloznih adsorbenata ispoljilo je minimalan uticaj na redukciju sadržaja suve materije melase. Za adsorbente ARBOCEL i FILTRACEL beleži se slabo izražena tendencija porasta redukcije sadržaja suve materije sa porastom koncentracije, dok je kod MRŠR situacija obrnuta (uzorci 1 i 3, 2 i 4, 9 i 10, 11 i 12, tabela 26). Ipak, u poređenju sa ostalim ispitivanim uslovima tretmana, uticaj koncentracije adsorbenta je zanemarljiv što su potvrdili i rezultati statističke analize (tabela 27).

Obrazovani kvadratni matematički modeli na osnovu rezultata redukcije sadržaja suve materije melase nakon primene celuloznih adsorbenata statistički su značajni pri nivou značajnosti od 5% ($p < 0,05$) (tabela 27). Potvrda o statističkoj adekvatnosti kvadratnih modela za predviđanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata ogleđa se u vrednostima nedostatka fitovanja koje nisu značajne ($p > 0,05$; tabela 27) kao i relativno visokim vrednostima koeficijenata determinacije koje potvrđuju podobnost sugerisanih matematičkih modela (tabela 27).

Tabela 27. Statistička adekvatnost obrazovanih modela i vrednosti koeficijenata sa pripadajućim p-vrednostima za redukciju sadržaja suve materije u melasi šećerne repe pri primeni celuloznih adsorbentata

Član	ARBOCEL			FILTRACEL			MRŠR		
	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	
Odsečak	-35,24		-31,96		-20,31				
Linearni									
pH	-2,84	0,0083	1,64	0,0091	1,15	0,0015			
SMM	1,88	0,016	1,155	0,0783	0,986	0,1447			
cA	0,48	0,3275	0,66	0,5774	-0,02	0,9069			
Kvadratni									
pH ²	0,75	0,007	0,697	0,0054	0,47	0,039			
SMM ²	-0,01	0,2161	/	/	/	/			
cA ²	/	/	-9,35×10 ⁻³	0,6469	/	/			
Interakcioni									
pH×SMM	-0,14	0,0079	-0,21	0,0004	-0,18	0,0015			
pH×cA	/	/	-0,07	0,271	5,21×10 ⁻³	0,9327			
SMM×cA	-9,54×10 ⁻³	0,4791	/	/	-3,33×10 ⁻⁴	0,9784			
Model		0,0071*		0,003*		0,0056*			
Nedostatak fitovanja		0,0561		0,0557		0,0503			
R ²	0,89		0,91		0,90				

statistički značajni koeficijenti pri p<0,05

*statistički značajan kvadratni model, pri p<0,05

MRŠR- modifikovani rezanci šećerne repe, SMM- suva materija melase, cA- koncentracija adsorbenta

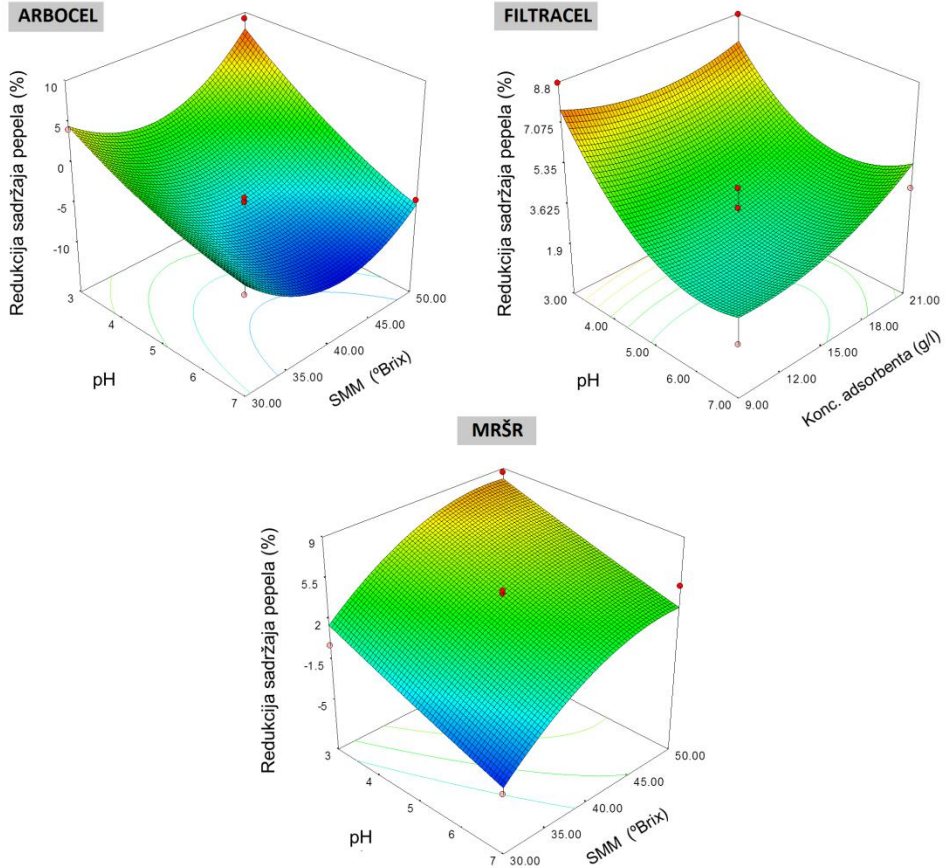
5.4.5 Uticaj celuloznih adsorbenata na sadržaj pepela u melasi šećerne repe

Ostvareni rezultati redukcije sadržaja pepela u melasi šećerne repe pri primeni celuloznih adsorbenata uz variranje uslova tretmana prikazani su u tabeli 28. Uticaj statistički značajnih nezavisno promenljivih na redukciju sadržaja pepela u melasi prikazan je odzivnim površinama na slici 26, dok su vrednosti koeficijena regresione jednačine, njihova statistička značajnost kao i adekvatnost obrazovanih matematičkih modela prikazani u tabeli 29. Nastale promene u navedenom parametru kvaliteta nisu jednoznačne jer je pored redukcije uočeno i povećanje sadržaja pepela kod pojedinih uzoraka što je evidentnije u slučaju primene ARBOCEL-a.

Tabela 28. Redukcija sadržaja pepela u melasi šećerne repe u zavisnosti od primenjenog celuloznog adsorbenta i uslova tretmana

Uzorak	Nezavisno promenljive			Redukcija sadržaja pepela (%)		
	pH	SMM (°Brix)	cA (g/l)	ARBOCEL	FILTRACEL	MRŠR
1	3	40	9	0	8,75	4,28
2	7	40	9	-9,63	1,92	4,28
3	3	40	21	0	8,75	10,71
4	7	40	21	-9,63	4,38	-2,14
5	3	30	15	4,19	2,29	-0,16
6	7	30	15	-4,18	2,29	-4,46
7	3	50	15	9,14	6,55	8,61
8	7	50	15	-4,57	4,27	4,95
9	5	30	9	-2,09	0	-2,23
10	5	30	21	2,03	0	2,23
11	5	50	9	-2,28	4,39	4,38
12	5	50	21	0,002	6,53	4,39
13	5	40	15	-4,81	2,19	4,28
14	5	40	15	-7,22	4,37	4,56
15	5	40	15	-4,21	3,50	3,50
OSTDEV				1,20	1,38	1,50

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta, MRŠR-modifikovani rezanci šećerne repe
OSTDEV-objedinjena standardna devijacija



Slika 26. Odzivne površine koje ilustruju uticaj interakcija nezavisno promenljivih na redukciju sadržaja pepela u melasi šećerne repe pri primeni celuloznih adsorbenata

Veća redukcija sadržaja pepela nakon primene ispitivanih celuloznih adsorbenata zabeležena je pri nižim pH vrednostima od 3 do 5 (uzorci 1, 3, 5, 7, 10–15, tabela 28) što je uočljivo i na predstavljenim odzivnim površinama (slika 26). U neutralnoj sredini se pored izvesnog smanjenja sadržaja pepela, prvenstveno kod FILTRACEL-a, u pojedinim uzorcima beleži i povećanje vrednosti sadržaja pepela (tabela 28) kao moguća posledica veće tvrdoće korišćene bidestilovane vode.

Tabela 29. Statistička adekvatnost obrazovanih modela i vrednosti koeficijenata sa pripadajućim p-vrednostima za redukciju sadržaja pepela u melasi šećerne repe pri primeni celuloznih adsorbenata

Član	ARBOCEL			FILTRACEL			MRŠR	
	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost	Koef.	p-vrednost		
Odsečak	76,44		-4,17		-65,02			
Linearni								
pH	-2,82	0,0005	-6,26	0,0197	2,14	0,0048		
SMM	-3,84	0,6716	1,30	0,0064	2,17	0,0013		
CA	0,91	0,2734	-0,78	0,3385	2,17	0,3851		
Kvadratni								
pH ²	0,29	0,2785	0,46	0,0587	0,03	0,9122		
SMM ²	0,05	0,0024	-0,01	0,1424	-0,02	0,064		
CA ²	-0,02	0,5806	0,02	0,4000	/	/		
Interakcioni								
pH×SMM	-0,07	0,2066	/	/	8×10 ⁻³	0,8562		
pH×CA	0	1	0,05	0,4627	-0,27	0,009		
SMM×CA	7,66×10 ⁻³	0,6388	/	/	-0,19	0,2363		
Model		0,008*		0,0257*		0,0074*		
Nedostatak fitovanja		0,4140		0,3086		0,0691		
R ²		0,95		0,83		0,92		

statistički značajni koeficijenti pri p<0,05

*statistički značajni kvadratni model pri p<0,05

MRŠR-modifikovani rezanci šećerne repe, SMM-suva materija melase, CA-koncentracija adsorbenta

Statističku značajnost uticaja pH vrednosti na redukciju sadržaja pepela potvrđuju dobijene vrednosti linearnih koeficijenata za sva tri celulozna adsorbenta (tabela 29).

Promena SMM takođe se odražava na stepen redukcije sadržaja pepela u melasi. Tendencija rasta redukcije sadržaja pepela sa povećanjem SMM zabeležena je pri nižim pH vrednostima (uzorci 5 i 7, 9 i 11, tabela 28) i na prikazanim odzivnim površinama (slika 26). Osim toga, slabije izražena ali ipak prisutna redukcija sadržaja pepela dešava se i pri većoj SMM uz upotrebu većih koncentracija adsorbenata (uzorci 6 i 8, 10 i 12, tabela 28). Ipak, značajniji rezultati ostvareni su pri većoj SMM što potvrđuju i statistički značajni pozitivni linearni koeficijenti (FILTRACEL i MRŠR) kao i kvadratni koeficijent (ARBOCEL) (tabela 29).

Dodatak većih koncentracija adsorbenata takođe rezultuje povećanjem stepena redukcije pepela u većem broju uzoraka (uzorci 1 i 3, 9 i 10, 11 i 12, tabela 28) usled povećanja broja dostupnih adsorpcionih mesta. Međutim, na osnovu rezultata statističke analize, statistički značajan uticaj ovog ispitivanog parametra na redukciju sadržaja pepela nije potvrđen dok je statistički značajan uticaj međusobnih interakcija ispitivanih parametara, pH i koncentracije adsorbenta, zabeležen kod MRŠR (tabela 29).

Obrazovani kvadratni matematički modeli na osnovu rezultata redukcije sadržaja pepela u melasi nakon primene celuloznih adsorbenata statistički su značajni pri nivou značajnosti od 5% ($p < 0,05$) (tabela 29). Potvrda o statističkoj adekvatnosti kvadratnih modela za predviđanje ponovljivosti eksperimentalnih rezultata ogleđa se u vrednostima nedostatka fitovanja koje nisu značajne ($p > 0,05$) kao i relativno visokim vrednostima koeficijenata determinacije koje potvrđuju podobnost sugerisanih matematičkih modela (tabela 29).

5.5 OPTIMIZACIJA USLOVA TRETMANA MELASE ŠEĆERNE REPE MINERALNIM I CELULOZNYM ADSORBENTIMA

Izvođenje eksperimenata prema *Box-Behnken* eksperimentalnom dizajnu i obrada rezultata metodom odzivne površine omogućava i utvrđivanje optimalne kombinacije ulaznih parametara za željene vrednosti ispitivanog izlaznog parametra ili skupa izlaznih parametara. Pronalaženje optimalnih eksperimentalnih uslova sprovodi se numeričkom optimizacijom koja se zasniva na izračunavanju funkcije poželjnosti svakog izlaznog parametra i ukupne funkcije poželjnosti kao aritmetičke sredine ukoliko se radi o skupu izlaznih parametara. Funkcija poželjnosti izračunava se na osnovu dobijenih rezultata uz prethodno definisanje željenih vrednosti izlaznih parametara (minimalne, maksimalne ili u određenom opsegu) iz navedenog opsega rezultata. Takođe, moguće je favorizovati određeni izlazni parametar iz skupa izlaznih parametara dodeljivanjem većeg stepena značajnosti. Iz dobijenog seta mogućih kombinacija optimalnih parametara izdvaja se kombinacija sa najvećom vrednošću funkcije poželjnosti. Izračunata funkcija poželjnosti optimizovanih ulaznih parametara može imati vrednosti u intervalu od 0 do 1, gde vrednosti bliže jedinici ukazuju na veću mogućnost dostizanja željenih vrednosti izlaznih parametara pri pretpostavljenim optimalnim ulaznim parametrima.

Cilj optimizacije tretmana melase bio je pronalaženje eksperimentalnih uslova pri kojima bi se postigla maksimalna redukcija boje, mutnoće i sadržaja pepela u melasi kao pokazatelja efikasnosti uklanjanja bojenih materija uz minimalne gubitke sadržaja sahara i suve materije. Svi prethodno navedeni izlazni parametri tretirani su pri identičnom nivou značajnosti 3.

Tabela 30. Optimalna kombinacija ulaznih parametara i pripadajuće predviđene vrednosti izlaznih parametara pri tretmanu melase mineralnim adsorbentima

Parametar	Ca Bent	Na Bent	Claris-p30	Claris-p50
pH	6,26	5,74	5,13	7
SMM [°Brix]	49,03	41,87	38,2	30
cA [g/l]	9	13,82	20,36	10,25
Redukcija boje [%]	18,8	33,69	9,16	29,44
Redukcija mutnoće [%]	90,61	96,63	57,68	95,85
Redukcija sadržaja saharoze [%]	0,6	0,52	3,88	2,77
Redukcija sadržaja suve materije [%]	1,14	11,67	5,11	6,41
Redukcija sadržaja pepela [%]	5,9	/	3,61	5,97
Funkcija poželjnosti	0,792	0,730	0,637	0,785

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta.

Izdvojene kombinacije optimalnih parametara za tretman melase ispitivanim mineralnim i celuloznim adsorbentima na osnovu izračunatih funkcija poželjnosti prikazane su u tabelama 30 i 31.

Među mineralnim adsorbentima najveće predviđene vrednosti redukcije boje i mutnoće melase dobijene su za mineralni adsorbent Na Bent (33,69 i 96,63%, respektivno) pri minimalnoj redukciji sadržaja saharoze (tabela 30). Za navedene vrednosti izlaznih parametara pri upotrebi Na Bent-a predviđene vrednosti optimalne pH, SMM i koncentracije adsorbenta su blizu središta ispitivanog opsega (blizu ispitivanih srednjih vrednosti) postavljenog *Box-Behnken* dizajna (tabela 5), a mogućnost dostizanja pretpostavljenih vrednosti potvrđuje relativno visoka vrednost funkcije poželjnosti (0,730; tabela 30). Međutim, treba uzeti u obzir da su rezultati redukcije sadržaja pepela pri primeni Na Bent-a izostavljeni usled nemogućnosti obrazovanja adekvatnog matematičkog modela.

Od ispitivanih celuloznih adsorbenata maksimalna predviđena vrednost redukcije boje melase dobijena je za MRŠR (32,72%) uz nešto manju redukciju mutnoće pri poređenju sa komercijalnim celuloznim adsorbentima (91,49%) kao i prihvatljivu redukciju sadržaja saharoze od ~1% (tabela 31). Optimalni uslovi za ostvarivanje predviđenih vrednosti izlaznih parametara pri upotrebi MRŠR su pH 6,7, vrednost SMM od 43,07°Brix koja je bliska srednjoj ispitivanoj vrednosti

kao i najniža ispitivana vrednost koncentracije adsorbenta od 9 g/l. Izračunata funkcija poželjnosti za MRŠR ima relativno visoku vrednost što ukazuje na veću mogućnost dostizanja predviđenih izlaznih parametara pri selektovanim optimalnim uslovima (tabela 31).

Tabela 31. Optimalna kombinacija ulaznih parametara i pripadajuće predviđene vrednosti izlaznih parametara pri tretmanu melase celuloznim adsorbentima

Parametar	ARBOCEL	FILTRACEL	MRŠR
pH	5,66	5,93	6,70
SMM [°Brix]	50	49,87	43,07
cA [g/l]	9,32	9	9
Redukcija boje [%]	21,16	24,54	32,72
Redukcija mutnoće [%]	99,93	99,47	91,49
Redukcija sadržaja saharoze [%]	6,38	3,00	1,01
Redukcija sadržaja suve materije [%]	0,08	0	0,94
Redukcija sadržaja pepela [%]	-2,58	3,64	5,42
Funkcija poželjnosti	0,716	0,781	0,867

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta, MRŠR-modifikovani rezanci šećerne repe

Predviđena veća efikasnost u prečišćavanju melase od strane pomenutih adsorbenata, Na Bent i MRŠR, može se pripisati njihovom afinitetu ka vezivanju veće količine vode odnosno veće sposobnosti bubrenja u poređenju sa ostalim ispitivanim adsorbentima (poglavlja 5.1.5, 5.3.1 i 5.4.1).

Na osnovu dobijenih kombinacija optimalnih uslova i predviđenih vrednosti izlaznih parametara uočena je veća efikasnost pri primeni celuloznih adsorbenata u pogledu redukcije boje i mutnoće, a takođe i manja redukcija sadržaja saharoze što je željeni ishod. Osim toga, za dostizanje ovih rezultata predviđena koncentracija celuloznih adsorbenata je niža od one predviđene za mineralne adsorbente.

5.6 POREĐENJE ADSORPCIONOG UČINKA POJEDINIH MINERALNIH I CELULOZNIH ADSORBENATA

Na osnovu predstavljenih rezultata u pogledu intenziteta promene u parametrima kvaliteta melase, pre svih boje i mutnoće melase, od ispitivanih mineralnih i celuloznih adsorbenata izdvojeni su oni koji ispoljavaju najveći efekat redukcije kao i uslovi tretmana pri kojima je taj efekat najizraženiji. Pored toga, u obzir su uzete i vrednosti optimalnih uslova tretmana sa pripadajućim predviđenim vrednostima izlaznih parametara određene numeričkom optimizacijom. Po navedenim kriterijumima, među mineralnim adsorbentima izdvojio se natrijumov bentonit (Na Bent) dok je od celuloznih najveći efekat zabeležen nakon primene modifikovanih rezanaca šećerne repe (MRŠR). Prikaz eksperimentalno ostvarenih rezultata i rezultata numeričke optimizacije za Na Bent i MRŠR pri tretmanu melase šećerne repe dat je u tabeli 32. Prisutne razlike između navedenih adsorbenata, posmatrajući eksperimentalno dobijene vrednosti, uočljive su kod ispitivane pH vrednosti gde je kod Na Bent-a pH 3 bila adekvatna za dostizanje redukcije boje od 43,74% nasuprot pH 7 pri primeni MRŠR gde je ostvarena redukcija boje od 32,72%. Posmatrajući dobijene vrednosti parametara kvaliteta melase, najizraženije razlike među adsorbentima su u stepenu redukcije boje, sadržaja saharoze i sadržaja suve materije dok su vrednosti ostalih parametara kvaliteta prilično ujednačene (tabela 32). Veći stepen redukcije boje za ~11% zabeležen je pri primeni Na Bent-a dok je manja redukcija sadržaja saharoze za ~36% zabeležena pri primeni MRŠR. Redukcija sadržaja suve materije takođe je veća nakon tretmana Na Bent-om (tabela 32). Posmatrajući dobijene optimalne uslove tretmana, razlike među adsorbentima

su takođe uočljive. Blago kisela sredina pogoduje Na Bent-u dok je za MRŠR predviđena skoro neutralna sredina. U pogledu dobijenih vrednosti suve materije melase nema većih razlika, međutim veća koncentracija Na Bent-a, 13,82 g/l, neophodna je za dostizanje predviđenih vrednosti parametara kvaliteta u poređenju sa 9 g/l za MRŠR (tabela 32). Rezultati numeričke optimizacije potvrdili su prethodno navedena zapažanja u pogledu uslova tretmana (MRŠR-neutralna sredina, manja koncentracija adsorbenta) kao i predviđenih vrednosti parametara kvaliteta (boje melase) dok je vrednost funkcije poželjnosti za oba adsorbenta iznad 0,7 ali ipak viša za MRŠR (tabela 32).

Tabela 32. Poređenje maksimalnih eksperimentalno zabeleženih vrednosti redukcije i rezultata numeričke optimizacije pojedinih mineralnih i celuloznih adsorbenata

Parametar	Na Bent	MRŠR
Eksperimentalno dobijene vrednosti		
pH	3	7
SMM [°Brix]	40	40
cA [g/l]	9	9
Redukcija boje [%]	43,74	32,72
Redukcija mutnoće [%]	84,87	86,29
Redukcija sadržaja saharoze [%]	33,33	0,72
Redukcija sadržaja suve materije [%]	6,81	-0,25
Redukcija sadržaja pepela [%]	4,35	4,28
Vrednosti predviđene optimizacijom		
pH	5,74	6,70
SMM [°Brix]	41,87	43,07
cA [g/l]	13,82	9
Redukcija boje [%]	33,69	32,72
Redukcija mutnoće [%]	96,63	91,49
Redukcija sadržaja saharoze [%]	0,52	1,01
Redukcija sadržaja suve materije [%]	11,67	0,94
Redukcija sadržaja pepela [%]	/	5,42
Funkcija poželjnosti	0,730	0,867

SMM-suva materija melase, cA-koncentracija adsorbenta, Na Bent-natrijumov bentonit, MRŠR-modifikovani rezanci šećerne repe

Učešće u adsorpciji pojedinih funkcionalnih grupa prisutnih na površini ispitivanih mineralnih i celuloznih adsorbenata određeno je kvalitativnom FTIR

analizom taloga dobijenih filtriranjem melase nakon sprovedenog tretmana. Eventualne promene u intenzitetu i rasporedu pikova na FTIR spektrima pokazatelj su vezivanja određenih komponenata za prisutne funkcionalne grupe. Na osnovu ostvarenih rezultata u pogledu redukcije sadržaja nesaharoznih jedinjenja i visokih vrednosti funkcije poželjnosti predviđenih optimalnih kombinacija ulaznih i izlaznih parametara (tabela 32), FTIR analizi podvrgnuti su talozi mineralnog adsorbenta Na Bent i celuloznog adsorbenta MRŠR. Uočene promene na FTIR spektrima navedenih adsorbenata nakon tretmana melase sumirane su u tabeli 33.

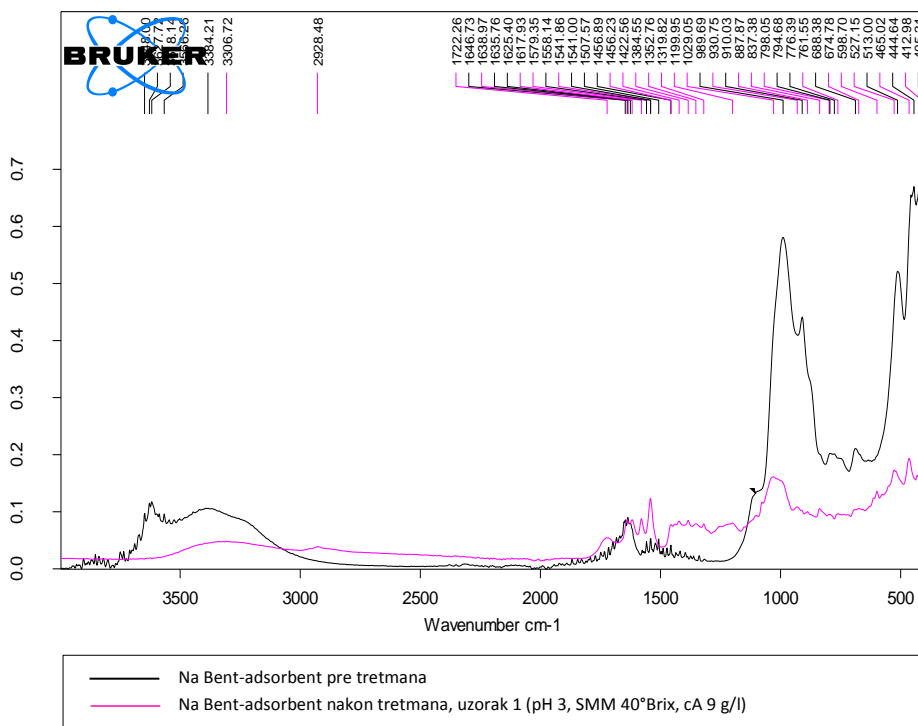
Tabela 33. Pregled funkcionalnih grupa prisutnih na površini ispitivanih adsorbenata koje učestvuju u adsorpciji nesaharoznih jedinjenja iz melase šećerne repe

Adsorbent	Karakterizacija FTIR spektara		
	Talasni broj [cm^{-1}]		Funkcionalne grupe
	pre	posle	
<i>mineralni Na Bent</i>	513	527	Al–O–Si
	910	/	–OH (Al–Al–OH)
	988	1029	Si–O–Si
	688	675	Si–O
	1507–1647	1542–1639	–OH (H_2O)
	3384	3307	–OH (H_2O)
	3620, 3648	/	–OH
<i>celulozni MRŠR</i>	780	/	C–H
	1017	986	C–O, C=O, C–OH
	1623	1578	–C=O
	2921	2907	–CH
	3308	3281	–OH

Na Bent–natrijumov bentonit, MRŠR–modifikovani rezanci šećerne repe.

Na uporednom prikazu FTIR spektara Na Bent-a pre tretmana i dobijenog taloga nakon tretiranja melase pri uslovima pH 3, SMM 40°Brix i koncentracije adsorbenta 9 g/l uočljive su značajne razlike (slika 27). Pored evidentnog smanjenja intenziteta registrovanih pikova, na FTIR spektru taloga Na Bent-a beleži se i izostanak pojedinih pikova a takođe i promene vrednosti talasnih brojeva okarakterisane kao pomeranje pikova. U regonu „otiska prsta“ smanjeni intenzitet i pomeranje pikova sa 513 cm^{-1} na 527 cm^{-1} kao i sa 688 cm^{-1} na 675

cm^{-1} ukazuje na učešće prisutnih Al–O–Si veza i Si–O strukturnih grupa (Caglar i sar., 2009; Jović-Jovičić, 2010) u adsorpciji nesaharoznih jedinjenja iz melase. Osim toga, afinitet ka adsorpciji nesaharoznih jedinjenja pokazale su i O–H grupe iz Al–Al–OH (Stuart, 2004) što je zabeleženo nestankom pika na 910 cm^{-1} kao i Si–O–Si veze u tetraedarskoj ploči (Caglar i sar., 2009; Jović-Jovičić, 2010) što je evidentirano pikom značajno manjeg intenziteta uz promenu talasnog broja sa 988 cm^{-1} na 1029 cm^{-1} . Takođe, usled pomeranja pikova u opsegu talasnih brojeva $1507\text{--}1647 \text{ cm}^{-1}$ na opseg $1542\text{--}1639 \text{ cm}^{-1}$ može se reći da određeni doprinos adsorpciji daju i –OH grupe detektovane na navedenim talasnim brojevima (Holtzer i sar., 2011; Shabanzade i sar., 2018).

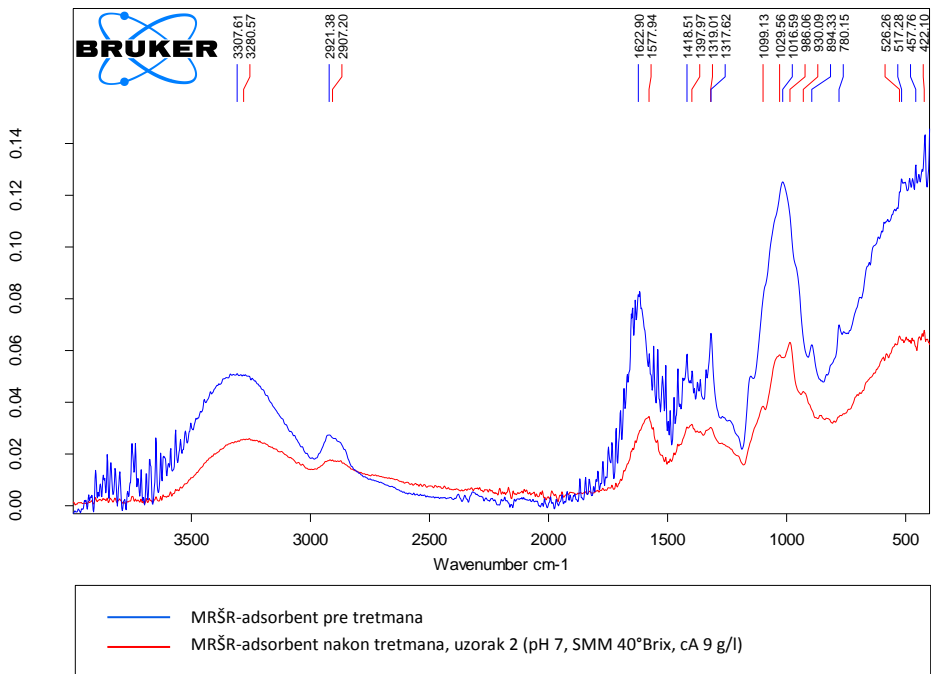


Slika 27. FTIR spektri natrijumovog bentonita (Na Bent) pre i nakon tretmana melase šećerne repe

Jasno uočljive promene na spektru taloga Na Benta-a beleže se i u regionu O–H istezanja ($>3000 \text{ cm}^{-1}$) (Caglar i sar., 2009; Stuart, 2004). Smanjeni intenzitet i

pomeranje razvučenog pika sa 3384 cm^{-1} na 3306 cm^{-1} kao i nestanak pikova na talasnim brojevima 3620 cm^{-1} i 3648 cm^{-1} takođe su potvrda pretpostavke o učešću terminalnih O–H grupa (silanol i aluminol) u procesu adsorpcije nesaharoznih jedinjenja, pre svega bojenih materija.

Na slici 28 dat je uporedni prikaz FTIR spektara MRŠR pre tretmana i taloga MRŠR nakon tretmana melase pri sledećim uslovima: pH 7, SMM 40°Brix i koncentracije adsorbenta 9 g/l. Razlike među spektrima su evidentne pre svega u pogledu intenziteta registrovanih pikova kao i pomeranja određenih pikova ka nižim talasnim brojevima. Pored toga, uočen je i izostanak pika na talasnom broju 780 cm^{-1} što upućuje na doprinos C–H veza aromatičnog prstena u adsorpciji nesaharoznih jedinjenja iz melase. Intenzitet registrovanih pikova u talogu MRŠR značajno je smanjen u svim regionima dok je blago pomeranje pikova uočljivo u regionu „otiska prsta“.



Slika 28. FTIR spektri modifikovanih rezanaca šećerne repe (MRŠR) pre i nakon tretmana melase šećerne repe

Najizraženije promene su pomeranje pika sa 1017 cm^{-1} na 986 cm^{-1} i smanjenje njegovog intenziteta na osnovu čega se pretpostavlja da u adsorpciji nesaharoznih jedinjenja učestvuju C–O, C=C i C–OH grupe iz polisaharidnih lanaca registrovane pri navedenom talasnom broju (Movasaghi i sar., 2008). Pored toga, smanjenje intenziteta i pomeranje pika sa 1623 cm^{-1} na 1578 cm^{-1} ukazuje da u adsorpciji nesaharoznih jedinjenja učestvuju i C=O grupe iz estarskih grupa pektina i karboksilnih grupa celuloze. Takođe, smanjeni intenzitet pikova uočljiv je i u regionima C–H ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) i O–H istezanja ($3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) što je potvrda učešća C–H veza i –OH grupa iz celuloze, hemiceluloze i lignina (Castro i sar., 2017; Li i sar., 2014) u procesu adsorpcije.

6

ZAKLJUČAK

Istraživanjima sprovedenim u okviru ove disertacije utvrđen je afinitet adsorbenata mineralnog (kalcijumov i natrijumov bentonit i kombinovani tip natrijum-kalcijum bentonita) i celuloznog (komercijalni celulozni adsorbenti i modifikovani rezanci šećerne repe) porekla ka vezivanju nesaharoznih jedinjenja, prvenstveno bojenih materija, iz melase šećerne repe. Kroz promene u parametrima kvaliteta melase i to boje, mutnoće, sadržaja saharoze, sadržaja suve materije i sadržaja pepela, ispitan je uticaj upotrebljenih adsorbenata i postavljenih eksperimentalnih uslova (pH, suva materija melase, koncentracija adsorbenta) na efikasnost smanjenja sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi. Takođe, na osnovu dobijenih rezultata definisani su optimalni eksperimentalni uslovi u cilju dostizanja željenih parametara kvaliteta melase.

Iz prikazanih rezultata u okviru ove disertacije proističu sledeći zaključci:

- Zapreminski srednji prečnik čestica ispitivanih mineralnih adsorbenata je u intervalu od 39,30 do 47,19 μm i manji je u odnosu na isti prečnik određen kod celuloznih adsorbenata (150,38 μm i 965,48 μm). Najveći zapreminski srednji prečnik čestica zabeležen je za kalcijumov bentonit kao mineralni adsorbent (47,19 μm) i modifikovane rezance šećerne repe (965,48 μm) od celuloznih adsorbenata.
- Određena specifična površina mineralnih adsorbenata (50,33–78,12 m^2/g) značajno je veća u poređenju sa specifičnim površinama celuloznih adsorbenata (0,14–20,83 m^2/g) upućujući na veći broj prisutnih adsorpcionih mesta. Najveća specifična površina među mineralnim adsorbentima određena je kod natrijumovog bentonita (78,12 m^2/g), dok je kod celuloznih to komercijalni adsorbent FILTRACEL (20,8 m^2/g).
- Funkcionalne grupe i veze identifikovane kao učesnici u procesu adsorpcije nesaharoznih jedinjenja pri primeni mineralnih adsorbenata su strukturne veze i grupe koje sadrže kiseonik kao i terminalne O–H grupe (silanol i aluminol).

- Funkcionalne grupe i veze identifikovane kao učesnici u procesu adsorpcije nesaharoznih jedinjenja pri primeni celuloznih adsorbenata su C–O, C=C i C–OH grupe prisutnih polisaharida kao i C–H veze.
- Najvećim stepenom bubrenja odlikuju se natrijumov bentonit (41 ml/2 g) od mineralnih i modifikovani rezanci šećerne repe (13,67 ml/g) od celuloznih adsorbenata što je doprinelo povećanju njihovog adsorpcionog kapaciteta.
- Od ispitivanih eksperimentalnih uslova, statistički značajan uticaj na promene u parametrima kvaliteta melase evidentiran je pre svega za primenjene pH vrednosti, u manjoj meri suhu materiju melase i potom koncentraciju adsorbenta.
- Pozitivni efekat udruženog dejstva upotrebljenih adsorbenata i uslova tretmana najuočljiviji je kod boje i mutnoće melase. U zavisnosti od primenjenog mineralnog ili celuloznog adsorbenta i uslova tretmana zabeleženi maksimalni stepen redukcije za boju iznosi 48,41% i 32,72% a za mutnoću 99,24% i 99,38%.
- Smanjenje sadržaja saharoze usled inverzije prvenstveno je posledica primenjene niske pH vrednosti u toku tretmana melase (pH 3 i 5) s tim što je pri pH 5 smanjenje sadržaja saharoze do 15%.
- Redukovanje sadržaja suve materije melase izraženije je nakon primene mineralnih adsorbenata (1,03–18,58%) u poređenju sa ispitivanim celuloznim adsorbentima (-2–10,79%).
- Pored redukovanja sadržaja pepela u melasi nakon primene mineralnih (4,41–7,52%) i celuloznih adsorbenata (0–10,71%) zabeleženo je i povećanje sadržaja ovog parametra pri upotrebi obe vrste adsorbenata (mineralni 4,46–11,14%, celulozni 4,46–9,63%), u zavisnosti od primenjene pH, sadržaja suve materije melase i koncentracije adsorbenta.
- Po pitanju efikasnosti u pogledu smanjenja boje i mutnoće od mineralnih adsorbenta izdvojio se natrijumov bentonit (redukcija boje 48,41%, redukcija mutnoće 94,72%) dok su modifikovani rezanci šećerne repe najefikasniji od adsorbenata celuloznog porekla (redukcija boje 32,72%, redukcija mutnoće 96,99%). Zajednička osobina koju poseduju navedeni adsorbenti je izraženiji stepen bubrenja.
- Rezultati numeričke optimizacije ukazuju da su za mineralne adsorbente blago kisela i neutralna sredina (pH 5–7) uz sadržaj suve materije od 30

do 49°Brix kao i koncentracije adsorbenta od 9 i 20,38 g/l odgovarajuće za dostizanje redukcije boje od 9 do 33,63%, mutnoće 57,68–96,63%, sadržaja saharoze 0–3,88%, sadržaja suve materije 1,14–11,67% i sadržaja pepela 3,6–5,9%.

- Definisani optimalni uslovi za primenu celuloznih adsorbenata su kisela i blago kisela sredina (pH 5,6–6,7), vrednost suve materije melase 43 do 50°Brix i koncentracija adsorbenta 9 i 9,25 g/l za koje je predviđeno smanjenje boje melase od 21 do 32,7%, mutnoće 91,49–99,93%, sadržaja saharoze 1,01–6,38%, sadržaja suve materije 0–0,94% i sadržaja pepela od -2,58–5,42%.
- Sagledavanjem celokupnih rezultata, uočljivo je da se upotrebom mineralnih i celuloznih adsorbenata pri adekvatnim uslovima može smanjiti sadržaj nesaharoznih jedinjenja u melasi šećerne repe uz minimalne promene sadržaja saharoze i time poboljšati kvalitet melase namenjene daljoj upotrebi. I pored neophodnih dodatnih istraživanja, koja bi utvrdila efekat ispitivanog tretmana na olakšano izvođenje naknadnih procesa obrade melase (desaharifikacija), može se zaključiti da i mineralni i celulozni adsorbenti imaju dobar adsorpcioni potencijal za prečišćavanje melase i međuproizvoda industrije šećera.

L

LITERATURA

- Abdel-Rahman, E., Floeter, E. (2016). Physico-chemical characterization of turbiditycausing particles in beet sugar solutions. *International Journal of Food Engineering*. <http://doi.org/10.1515/ijfe-2015-0129>
- Ahmed, S. A. (2015). Removal of lead and sodium ions from aqueous media using natural wastes for desalination and water purification. *Desalination and Water Treatment*. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1024745>
- Akar, S. T., Yilmazer, D., Celik, S., Balk, Y. Y., Akar, T. (2013). On the utilization of a lignocellulosic waste as an excellent dye remover: Modification, characterization and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 229, 257–266. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.009>
- Akar, T., Güray, T., Yilmazer, D. T., Tunalı Akar, S. (2019). Biosorptive detoxification of zearalenone biotoxin by surface-modified renewable biomass: process dynamics and application. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 99, 1850–1861. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9379>
- Akpomie, K. G., Dawodu, F. A. (2015). Potential of low-cost bentonite for heavy metal abstraction from binary component system. *BENI-SUEF University Journal of Basic and Applied Sciences*, 4, 1–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bjbas.2015.02.002>
- Aksu, Z., Isoglu I. A. (2006). Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 418–430. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.019>
- Alemdar, A., Gungor, N., Ece O. I., Atici, O. (2005). The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non-ionic polymer PEG. *Journal of Materials Science*, 40, 171–177.
- Al-Senani, G. M., Al-Fawzan F. F. (2018). Adsorption study of heavy metal ions from aqueous solution by nanoparticle of wild herbs. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 44(3), 187–194.
- Altin, O., Ozbelge, O. H., Dogu, T. (1999). Effect of pH, flow rate and concentration on the sorption of Pb and Cd on montmorillonite: I. Experimental. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 1131–1138. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199912\)74:12<1131::AID-JCTB158>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199912)74:12<1131::AID-JCTB158>3.0.CO;2-0)
- Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., Hameed, B. H., Sik Ok, Y., Omirou, M. (2017). A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and

- wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, 240, 179–188.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.063>
- Araújo, E. P., da Silva, D. F., Cavalcanti, S. N., Vilar de Araujo Almeida, M., Araújo, E. M., Lia Fook, M. V. (2015). Treatment of Post-consumer Vegetable Oils for Biodiesel Production. In F. Nejadkoorki (Ed.), *Current Air Quality Issues* (pp. 445–467). Rijeka, Croatia: InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/59874467>
- Aroke, U. O., Abdulkarim, A., Ogubunka, R. O. (2013). Fourier-transform infrared characterization of kaolin, granite, bentonite and barite. *ATBU Journal of Environmental Technology*, 6(1), 44–53.
- Arslanoglu, H., Tumen, F. (2012). A study on cations and color removal from thin sugar juice by modified sugar beet pulp. *Journal of Food Science and Technology*, 49(3), 319–327. <http://dx.doi.org/10.1007/s13197-011-0288-1>
- Asadi, M. (2007). *Beet-Sugar Handbook*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Athnassios, A. K., Quantz, M. (2017). Yeasts. In *Ullmann's Feed and Feed* (pp. 1013–1026). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co
- Auffret, A., Ralet, M. C., Guillon, F., Barry, J. L., Thibault, J.F., (1994). Effect of grinding and experimental conditions on the measurement of hydration properties of dietary fibers. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 27, 166–172, <http://dx.doi.org/10.1006/fstl.1994.1033>
- Barast, T., Razakamanantsoa, A.-R., Djeran-Maigre, I., Nicholson, T., Williams, D. (2017). Swelling properties of natural and modified bentonites by rheological description. *Applied Clay Science*, 142, 60–68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.008>
- Bensouiss, A., Rouse, C., Roge, B., Douglade, J., Mathlouthi, M. (2009). Isolation and characterisation of scale and turbid particles in beet sugarprocessing and the quality of granulated sugar. *Food Chemistry*, 114, 1570–1575. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.089>
- Bergaya, F., Lagaly, G. (2006). General introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. In F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Vol. 1* (pp. 1–18). Amsterdam, Netherlands: Elsevier Ltd.
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., Escalera, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76, 965–977.
- Bhattacharyya, K. G., Gupta S. S. (2008). Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III),Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. *Applied Clay Science*, 41, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.005>

- Blagojev, N. (2019). Modelovanje i optimizacija kontinualne biosorpcije jona teških metala iz vode, Doktorska disertacija. Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu.
- Blagojev, N., Kukić, D., Vasić, V., Šćiban, M., Prodanović, J., Bera, O. (2019). A new approach for modelling and optimization of Cu(II) biosorption from aqueous solutions using sugar beet shreds in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 363, 366–375. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.068>
- Borisovera, M., Davis, J. A. (2015). Adsorption of Inorganic and Organic Solutes by Clay Minerals. In C. Tournassat, C. I. Steefel, I. C. Bourg, F. Bergaya (Eds.), *Natural and engineered clay barriers* (pp. 33–69). Amsterdam, Netherlands: Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100027-4.00001-2>
- Brigatti, M. F., Galan, E., Theng, B. K. G. (2006). Structures and mineralogy of clay minerals. In F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Vol. 1* (pp. 19–86). Amsterdam, Netherlands: Elsevier Ltd.
- British geological survey (2019). World mineral production, <https://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/worldStatistics.html> pristupljeno 25.07.2019
- Brunauer, S., Emmett, P., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society*, 20, 309–319.
- Buchholz, K., Bliesener K.-M., Buczs, R., Thielecke, K., Miehe, D. (1998). Color formation. In P. W. van der Poel, H. Schiweck, T. Schwartz (Eds.), *Sugar Technology Beet and Cane Sugar Manufacture* (pp. 189–208). Berlin: Verlag Dr. Bartens KG.
- Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A., Eren, E. (2009). Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *Chemical Engineering Journal*, 149, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.028>
- Castro, L., Luisa Blázquez, M., González, F., Muñoz, J. A., Ballester, A. (2017). Biosorption of Zn(II) from industrial effluents using sugar beet pulp and *F. vesiculosus*: From laboratory tests to a pilot approach. *Science of the Total Environment*, 598, 856–866. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.138>
- CEFS (2014). CEFS sugar statistics, <https://cefs.org/wp-content/uploads/2015/03/CEFS-SUGAR-STATISTICS-2014.pdf> pristupljeno 08.08.2019.
- Celik, A. G., Kilic, A. M., Cakal, G. O. (2013). Expanded perlite aggregate characterization for use as a lightweight construction raw material. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49(2), 2013, 689–700. <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp130227>

- Chandra, R., Bharagava, R. N., Rai, V. (2008). Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Bioresource Technology*, 99, 4648–4660. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.057>
- Choo, K. Y., Bai, K. (2015). Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. *Applied Clay Science*, 108, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.023>
- Coca, M., García, M. T., González, G., Peña, M., García, J. A. (2004). Study of coloured components formed in sugar beet processing. *Food Chemistry*, 86, 421–433. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.09.017>
- Crittenden, J. C., Rhodes Trussell, R., Hand, D. W., Howe, K. J., Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's Water treatment principles and design*, Third edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Cui, Y., Kumar, S., Rao Kona, B., van Houcke, D. (2015). Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites. *RCS Advances*, 5, 63669–63690 <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA10333A>
- Curtin, L. V. (1983). Molasses - General Considerations. *Molasses in Animal Nutrition*, 56–78.
- Davis, S. (2001). The chemistry of colour removal: a processing perspective. *Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association*, 75, 328–336.
- de Bruijn, J. M. (1998). Color formation. In P. W. van der Poel, H. Schiweck, T. Schwartz (Eds.), *Sugar Technology Beet and Cane Sugar Manufacture* (pp. 617–618). Berlin: Verlag Dr. Bartens KG.
- de Oliveira, C. I. R., Rocha, M. C. G., da Silva, A. L. N., Bertolino, L. C. (2016). Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). *Cerâmica*, 62, 272–277. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132016623631970>
- Doherty, W. O. S. (2006). Effect of calcium and magnesium ions on calcium oxalate formation in sugar solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 2, 642–647. <https://doi.org/10.1021/ie0509037>
- Dordoni, R., Galasi, R., Colangelo, D., De Faveri, D. M., Lambri, M. (2015). Effects of fining with different bentonite labels and doses on colloidal stability and colour of a Valpolicella red wine. *International Journal of Food Science and Technology*, 50, 2246–2254. <http://doi.org/10.1111/ijfs.12875>
- Dronnet, V. M., Renard, C. M. G. C., Axelos, M. A. V., Thibault, J. F. (1997). Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 34, 73–82.

- Dubinin, M., Radushkevich, L. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, 1, 875–889.
- Đukić, A. (2015). Adsorpcija jona teških metala iz vodenih rastvora na kompozitu montmorionit/kaolinit glinatitan(IV)oksid, Doktorska disertacija. Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu.
- Erdoğan, B., Demirci, Ş., Akay, Y. (1996). Treatment of sugar beet juice with bentonite, sepiolite, diatomite and quartamin to remove color and turbidity. *Applied Clay Science*, 11, 55–67. [http://doi.org/10.1016/0169-1317\(96\)00012-9](http://doi.org/10.1016/0169-1317(96)00012-9)
- FAO (2017). Production quantities of molasses by country. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/KD/visualize> pristupljeno 10.09.2018.
- Faust, S., Aly, O. (1987). *Adsorption Processes for Water Treatment*. Stoneham: Butterworth Publishers.
- Filipčev, B. (2019). The potential of molasses to add value in food processing. In K. Maddison and R. Fuller (Eds.), *Molasses: Forms, Production and Uses* (pp. 173–213). New York: Nova Science Publishers, Inc.
- Foletto, E. L., Silva Paz, D., Gündeli, A. (2013). Acid-activation assisted by microwave of a Brazilian bentonite and its activity in the bleaching of soybean oil. *Applied Clay Science*, 83–84, 63–67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.017>
- Goh, R., Leong, Y.-K., Lehane, B. (2011). Bentonite slurries–zeta potential, yield stress, adsorbed additive and time-dependent behaviour. *Rheological Acta*, 50, 29–38. <https://doi.org/10.1007/s00397-010-0498-x>
- Gong, Z., Liao, L., Lv, G., Wang, X. (2016). A simple method for physical purification of bentonite. *Applied Clay Science*, 119, 294–300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.031>
- Govedarica, O. (2017). Određivanje optimalnih uslova izvođenja procesa epoksidovanja biljnih ulja persirčetnom kiselinom, Doktorska disertacija. Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu.
- Granato, D., de Araujo Calado, V. M. (2014). The use and importance of design of experiments (DOE) in process modelling in food science and technology. In D. Granato and G. Ares (Eds.), *Mathematical and Statistical Methods in Food Science and Technology*, First Edition (pp. 3–18). West Sussex, UK: John Wiley & Sons, Ltd.
- Gürdağ, G., Sarmad, S. (2013). Cellulose Graft Copolymers: Synthesis, Properties, and Applications. In S. Kalia and M. W. Sabaa (Eds.), *Polysaccharide Based Graft Copolymers*, (pp. 15–57). Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36566-9_2

- Gyura, J., Šereš, Z., Pajin, B., Šoronja Simović, D. (2016) *Proizvodnja i primena prehrambenih vlakana*, Deo 1 (str. 123–198). Novi Sad, Srbija: Tehnološki fakultet Novi Sad.
- Hartmann, E. M. (1951). The saccharate processes: The Steffen process. In R. A. McGinnis (Ed.), *Beet-Sugar Technology* (pp. 438–452). New York, USA: Reinhold publishing corporation.
- Hassan, N., Henke, S., Hinkova, A., Pour, V., Bubník, Z. (2016). Molasses separation using improved SMB distributor. *Journal of Food Engineering*, 172, 19–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.06.008>
- Higginbotham, J. D. (1998). Nitrogen-containing compounds in beet molasses. In P. W. van der Poel, H. Schiweck, T. Schwartz (Eds.), *Sugar Technology Beet and Cane Sugar Manufacture* (pp. 978–979). Berlin: Verlag Dr. Bartens KG.
- Ho, M. C., Ong, V. Z., Wu, T. Y. (2019). Potential use of alkaline hydrogen peroxide in lignocellulosic biomass pretreatment and valorization – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 112, 75–86. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.082>
- Hokkanen, S., Bhatnagar, A., Sillanpaa, M. (2016). A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, 91 156–173. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>
- Holtzer, M., Bobrowski, A., Grabowska, B. (2011). Montmorillonite: a comparison of methods for its determination in foundry bentonites. *Metalurgija*, 50(2), 119–122.
- Huang, X., Dou, J.-y., Li, D., Wang, L.-j. (2018). Effects of superfine grinding on properties of sugar beet pulp powders. *LWT - Food Science and Technology*, 87, 203–209. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2017.08.067>
- ICUMSA (2017). *ICUMSA Methods Book*. Berlin: Verlag Dr. Bartens KG. <https://www.bartens.com/publications/#doc/35526/1> pristupljeno 08.07.2019.
- Ismadji, S., Soetaredjo, F. E., Ayucitra, A. (2015). Clay materials for environmental remediation. Cham, Switzerland: Springer International Publishing AG5–37. http://doi.org/10.1007/978-3-319-16712-1_2
- Jahed, E., Khodaparast, M. H. H., Mousavi Khaneghah, A. (2014). Bentonite, temperature and pH effects on purification indexes of raw sugar beet juice to production of inverted liquid sugar. *Applied Clay Science*, 102, 155–163. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2014.09.036>
- Jeenpadiphat, S., Tungasmita, D. N. (2014). Esterification of oleic acid and high acid content palm oil over an acid-activated bentonite catalyst. *Applied Clay Science*, 87, 272–277. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.025>

- Jović-Jovičić, N. (2010). Sinteza, karakterizacija i sorpciona svojstva bentonita modifikovanih tetraalkilamonijum jonima, Doktorska disertacija. Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Jović-Jovičić, N., Milutinović-Nikolić, A., Banković, P., Dojčinović, B., Nedić, B., Gržetić, I., Jovanović, D. (2010). Synthesis, Characterization and Adsorptive Properties of Organobentonites. *Acta Physica Polonica A*, 117(5), 849–854.
- Kamnev, A. A., Colina, M., Rodriguez, J., Ptitchkina, N. M., Ignatov, V. V. (1998). Comparative spectroscopic characterization of different pectins and their sources. *Food Hydrocolloids*, 12, 263–271.
- Koyuncu, H., Kul, A. R., Calımlı, A., Yıldız, N., Ceylan, H. (2007). Adsorption of dark compounds with bentonites in apple juice. *LWT - Food Science and Technology*, 40, 489–497. <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.12.005>
- Krulj, J., Jevtić-Mučibabić, R., Grbić, J., Brkljača, J., Milovanović, I., Filipčev, B., Bodroža-Solarov, M. (2014) Determination of betaine in sugar beet molasses. *Journal on Processing and Energy in Agriculture*, 18(4), 179–181.
- Krupskaya, V. V., Zakusin, S. V., Tyupina, E. A., Dorzhieva, O. V., Zhukhlistov, A. P., Belousov, P. E., Timofeeva, M. N. (2017). Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions. *Minerals*, 7, 49. <http://dx.doi.org/10.3390/min7040049>
- Krupskaya, V., Novikova, L., Tyupina, E., Belousov, P., Dorzhieva, O., Zakusin, S., Kim, K., . Roessner, F., Badetti, E., Brunelli, A., Belchinskaya, L. (2019). The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. *Applied Clay Science*, 172, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.02.001>
- Kukić, D. (2016). Biosorpcija jona teških metala iz vode izluženim rezancima šećerne repe, Doktorska disertacija. Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu.
- Kukić, G. (1995). Melasa. U S. Šušić, S. Petrov, G. Kukić, V. Sinobad, P. Perunović, B. Koronovac i Đ. Bašić (Urednici), *Osnovi tehnologije šećera*, druga knjiga (drugo inovirano i dopunjeno izdanje) (str. 193–265). Beograd, Jugoslavija: Industrija šećera SR Jugoslavije „Jugošećer“.
- Laksameethanasana, P., Somla, N., Janprem, S., Phochuen, N. (2012). Clarification of sugarcane juice for syrup production. *Procedia Engineering*, 32, 141–147. <http://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.01.1248>
- Lambri, M., Colangelo, D., Dordoni, R., Torchio, F., De Faveri, D. M. (2016). Innovations in the Use of Bentonite in Oenology: Interactions with Grape and Wine Proteines, Colloids, Polyphenols and Aroma Compounds. In A. Morata and I. Loira (Eds.), *Grape*

- and Wine Biotechnology* (pp. 382–400). Rijeka, Croatia: InTech. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/64753>
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90, 735–764. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>
- Li, G., Sun, Y., Guo, W., Yuan, L. (2018). Comparison of various pretreatment strategies and their effect on chemistry and structure of sugar beet pulp. *Journal of Cleaner Production* 181, 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.259>
- Li, M., Wang, L., Li, D., Cheng, Y.-L., Adhikari, B. (2014). Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, 102, 136–143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.021>
- Liakos, T. I., Lazaridis, N. K. (2016). Melanoidin removal from molasses effluents by adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 10, 156–164. <http://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.02.006>
- Lihong, D., Xu, C., Wenping, L., Qixin, Z. (2011). A study on enhancement of filtration process with filter aids diatomaceous earth and wood pulp cellulose. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(5), 792–798.
- Lundberg, B., Pan, X., White, A., Chau, H., Hotchkiss, A. (2014). Rheology and composition of citrus fibre. *Journal of Food Engineering*, 125, 97–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.10.021>
- Malekbala, M. R., Hosseini, S., Yazdi, S. K., Soltani, S. M., Malekbala, M. R. (2012). The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes. *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 704–712. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.09.010>
- Malik, D. S., Jain, C. K., Yadav, A. K. (2017). Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review. *Applied Water Science*, 7, 2113–2136. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0401-8>
- Marsh, H. and Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Characterization of Activated Carbon. In H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso (Eds.), *Activated Carbon* (pp. 143–242). Amsterdam, Netherlands: Elsevier Inc.
- Mathialagan, T., Viraraghavan T. (2002). Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Hazardous Materials*, B94, 291–303.
- Maziero, P., de Oliveira Neto, M., Machado, D., Batista, T., Schmitt Cavalheiro, C. C., Neumann, M. G., Craievich, A. F., de Moraes Rocha, G. J., Polikarpov, I., Goncalves, A. R. (2012). Structural features of lignin obtained at different alkaline oxidation

- conditions from sugarcane bagasse. *Industrial Crops and Products*, 35, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.06.008>
- McGinnis, R. A. (1951). Preliminaries to processing. In R. A. McGinnis (Ed.), *Beet-Sugar Technology* (pp. 123–138). New York, USA: Reinhold publishing corporation.
- Milić, M., Karadžić, V., Obradović, S., Gyura, J., Grbić, J., Kabić, D., Došenović, I. i sar. (1992). *Metode za laboratorijsku kontrolu procesa proizvodnje fabrika šećera, priručnik*. Novi Sad: Tehnološki fakultet, Zavod za tehnologiju šećera.
- Mohana, S., Desai, C., Madamwar, D. (2007). Biodegradation and decolourisation of anaerobically treated distillery spent wash by a novel bacterial consortium. *Bioresource Technology*, 98, 333–339. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.024>
- Moore, R., Clark, D., Vodopich, D. (1998). *Botanic Visual Resource Library*. The McGraw-Hill Companies, Inc.
- Moradi, N., Salem, S., Salem, A. (2018). Optimizing adsorption of blue pigment from wastewater by nano-porous modified Na-bentonite using spectrophotometry based on response surface method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 193, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.12.010>
- Movasaghi, Z., Rehman, S., ur Rehman, I. (2008). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43(2), 134–179. <https://doi.org/10.1080/05704920701829043>
- Mudoga, H. L., Yucel, H., Kincal, N. S. (2008). Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons. *Bioresource Technology*, 99, 3528–3533. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.07.058>
- Musyarofah, Soontaranon, S., Limphirat, W., Triwikantoro, Pratapa, S. (2019). XRD, WAXS, FTIR, and XANES studies of silica-zirconia systems. *Ceramics International*, 45, 15660–15670. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.078>
- Nooshkam, M., Varidi, M., Bashash, M. (2019). The Maillard reaction products as food-born antioxidant and antibrowning agents in model and real food systems. *Food Chemistry*, 275, 644–660. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.083>
- Olbrich, H. (1963). *The Molasses*. Institut für Zuckerindustrie, Berlin. Reeditce Biotechnologie-Kempe GmbH 2006. http://www.biotechnologie-kempe.de/Molasses_OLBRICH.pdf pristupljeno 09.12.2016
- Otowa, T., Nojima, Y., Miyazaki, T. (1997). Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. *Carbon*, 35(9), 1315–1319. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00076-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00076-6)

- Pandey, S. (2017). A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 1091–1113. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.115>
- Pap, S. (2017). Novi adsorpcioni medijumi za separaciju neorganskih polutanata otpadnih voda bazirani na termohemijskoj konverziji biomase, Doktorska disertacija. Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu.
- Perschak, F. (1998a). Molasses desugarizing. In P. W. van der Poel, H. Schiweck, T. Schwartz (Eds.), *Sugar Technology Beet and Cane Sugar Manufacture* (pp. 939–950). Berlin: Verlag Dr. Bartens.
- Perschak, F. (1998b). Ion exchange and decolorization processes. In P. W. van der Poel, H. M. Schiweck, T. K. Schwartz (Eds.), *Sugar technology: Beet and Cane sugar manufacture* (pp. 939–950). Berlin, Germany: Verlag Dr. Bartens.
- Petrov, S. (1994a). Čišćenje difuzionog soka. U S. Šušić, S. Petrov, G. Kukić, V. Sinobad, P. Perunović, B. Koronsovac i Đ. Bašić (Urednici), *Osnovi tehnologije šećera*, prva knjiga (drugo inovirano i dopunjeno izdanje) (str. 311–415). Beograd, Jugoslavija: Industrija šećera SR Jugoslavije „Jugošećer“.
- Petrov, S. (1994b). Biološko-tehnološke osobine šećerne repe. U S. Šušić, S. Petrov, G. Kukić, V. Sinobad, P. Perunović, B. Koronsovac i Đ. Bašić (Urednici), *Osnovi tehnologije šećera*, prva knjiga (drugo inovirano i dopunjeno izdanje) (str. 39–95). Beograd, Jugoslavija: Industrija šećera SR Jugoslavije „Jugošećer“.
- Qiao, Z., Liu, Q., Zhang, S., Wub, Y. (2019). The mineralogical characteristics between opaline silica in bentonite and α -cristobalite. *Solid State Sciences*, 96, 105948. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.105948>
- Raghavendra, S. N., Rastogi, N. K., Raghavendra, K. M., Tharanathan, R. N. (2004). Dietary fiber from coconut residue: effects of different treatments. *European Food Research and Technology*, 218 (6), 563–567. <http://dx.doi.org/10.1007/s00217-004-0889-2>
- Randelović, M. (2012). Interakcija elektrohemijски aktivnih, mikrolegiranih i strukturno modifikovanih kompozita, na bazi alumosilikatne matrice, sa jonskim i koloidnim vrstama pojedinih štetnih sastojaka u sintetičkim vodama, Doktorska disertacija. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu.
- Russo, V., Trifuoggi, M., Di Serio, M., Tesser, R. (2017). Fluid-solid adsorption in batch and continuous processing: A review and insights into modeling. *Chemical Engineering & Technology*, 40(5), 799–820. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600582>
- Savic, I., Stojiljkovic, S., Savic, I., Gajic, D. (2014). Industrial Application of Clays and Clay Minerals. In L. R. Wesley (Ed.), *Clays and Clay Minerals: Geological Origin, Mechanical Properties and Industrial Applications* (pp. 379–402). New York: Nova Science Publishers, Inc.

- Schiweck, H., Clarke, M., Pollach, G. (2017). Sugar. In *Ullmann's Feed and Feed* (pp. 915–987). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Schlumbach, K., Pautov, A., Floter, E. (2017). Crystallization and analysis of beet and cane sugar blends. *Journal of Food Engineering*, 196, 159–169.
<http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.10.026>
- Schütz, T., Dolinská, S., Hudec, P., Mockovčiaková, A., Znamenáčková, I. (2016). Cadmium adsorption on manganese modified bentonite and bentonite-quartz sand blend. *International Journal of Mineral Processing*, 150, 32–38.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2016.03.003>
- Sciban, M., Vulic, T., Kukic, D., Prodanovic, J., Klasnja, M. (2016). Characterization of raw and treated sugar beet shreds for copper ions adsorption. *Desalination and Water Treatment* 57, 14590–14597. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1067167>
- Shabanzade, H., Salem, A., Salem, S. (2018). Management of adsorbent content in waste motor oil regeneration by spectrophotometrical study and effective acidification in production of nano-porous clay. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 202, 214–221.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.05.056>
- Sidi-Yacoub, B., Oudghiri, F., Belkadi, M., Rodríguez-Barroso, R. (2019). Characterization of lignocellulosic components in exhausted sugar beet pulp waste by TG/FTIR analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08179-8>
- Silva, F. C., Lima, L. C. B., Bezerra, R. D. S., Osajima, J. A., Silva Filho, E. C. (2015). Use of Cellulosic Materials as Dye Adsorbents—A Prospective Study. In M. Poletto (Ed.), *Cellulose Fundamental Aspects and Current Trends* (pp. 115–132). Rijeka, Croatia: IntechOpen. <http://dx.doi.org/10.5772/61343>
- Singh, B. R., DeOliveira, D. B., Fu, F.-N., Fuller, M. P. (1993). Fourier transform infrared analysis of amide III bands of proteins for the secondary structure estimation. *SPIE, Proceedings of Biomolecular Spectroscopy III*, 1890, 47–55.
- Službeni glasnik RS br. 88/17 (2017). Pravilnik o kvalitetu šećera namenjenog za ljudsku upotrebu. <http://www.pravno-informacioni-sistem.rs/SlGlasnikPortal/eli/rep/sgrs/ministarstva/pravilnik/2017/88/3/reg> pristupljeno 04.03.2020.
- Sovilj, M. (2004). *Difuzione operacije*. Novi Sad, Srbija: Tehnološki fakultet Novi Sad.
- Stojanović, Z., Marković, S., Uskoković, D. (2010). Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti. *Novi Materijali*, 19 (5), 1–15.

- Stojiljković, S., Todorović, B. (2018). *Adsorpciono-desorpcione i iskoristive osobine materijala na bazi bentonita* (str. 12–22). Leskovac, Srbija: Tehnološki fakultet Leskovac.
- Stuart, B. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Suhas, Gupta, V. K., Carrott, P. J. M., Singh, R., Chaudhary, M., Kushwaha, S. (2016). Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*, 216, 1066–1076. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>
- Šárka, E., Bubnik, Z., Hinkova, A., Gebler, J., Kadlec, P. (2013). Beet molasses-desugarization, composition, properties and application possibilities. *Sugar Industry*, 138, 105–114.
- Šoronja-Simović, D., Šereš, Z., Maravić, N., Djordjević, M., Djordjević, M., Luković, J., Tepić, A. (2016). Enhancement of physicochemical properties of sugar beet fibres affected by chemical modification and vacuum drying. *Food and Bioproducts Processing*, 100, 432–439. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.09.003>
- Šušić, S. i Sinobad, V. (1995). Kristalizacija šećera. U S. Šušić, S. Petrov, G. Kukić, V. Sinobad, P. Perunović, B. Koronovac i Đ. Bašić (Urednici), *Osnovi tehnologije šećera*, druga knjiga (drugo inovirano i dopunjeno izdanje) (str. 1–160). Beograd, Jugoslavija: Industrija šećera SR Jugoslavije „Jugošećer“.
- Tahir, S. S., Nasseem, R. (2007). Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Separation and Purification Technology*, 53, 312–321. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.08.008>
- Tareq, R., Akter, N., Md. S., Azam (2019). Biochars and Biochar Composites: Low-Cost Adsorbents for Environmental Remediation. In Y. S. Ok, D. C. W. Tsang, N. Bolan, J. M. Novak (Eds.), *Biochar from Biomass and Waste Fundamentals and Applications* (pp. 169–209). Amsterdam, Netherlands: Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00010-8>
- Temkin, M., Levich, V. (1946). Adsorption equilibrium on heterogeneous surfaces. *Journal of Physical Chemistry (USSR)*, 20, 1441–1457.
- Tessmer, C. H., Vidic, R. D., Uranowski, L. J. (1997). Impact of oxygen-containing surface functional groups on activated carbon adsorption of phenols. *Environmental Science & Technology*, 31, 1872–1878.
- Tien, C. (2019). *Introduction to adsorption: Basics, Analysis, and Applications* (pp. 1–6). Amsterdam, Netherlands: Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816446-4.00001-4>

- Tjebbes, J. (1998). Fiber products for human consumption from beet and cane. In P. W. van der Poel, H. Schiweck, T. Schwartz (Eds.), *Sugar Technology Beet and Cane Sugar Manufacture* (pp. 443–449). Berlin: Verlag Dr. Bartens KG.
- Tomić, M. (2017). Uticaj hemijske modifikacije glina na strukturu i svojstva njihovih epoksidnih nanokompozita, Doktorska disertacija. Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
- Tournassat, C., Bourg, I. C., Steefel, C. I., Bergaya, F. (2015). Surface Properties of Clay Minerals. In C. Tournassat, C. I. Steefel, I. C. Bourg, F. Bergaya (Eds.), *Natural and engineered clay barriers* (pp. 5–32). Amsterdam, Netherlands: Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100027-4.00001-2>
- Tsai, W.-T., Lai, C.-W., Hsien, K.-J. (2006). Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297, 749–754.
- Vaccari, A. (1999). Clays and catalysis: a promising future. *Applied Clay Science*, 14(4), 161–198. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00058-1)
- Varshney, V. K., Naithani, S. (2011). Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources. In S. Kalia., B. S. Kaith, I. Kaur (Eds.), *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites* (pp. 44–60). Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7_2
- Wang, H.-Y., Qian, H., Yao, W.-R. (2011). Melanoidins produced by the Maillard reaction: Structure and biological activity. *Food Chemistry*, 128, 573–584. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.075>
- Xu, F., Wang, D. (2015). Analysis of Lignocellulosic Biomass Using Infrared Methodology. In A. Pandey, S. Negi, P. Binod, C. Larroche (Eds.) *Pretreatment of Biomass Processes and Technologies*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier.
- Zivica, V., Palou, M.T. (2015). Physico-chemical characterization of thermally treated bentonite. *Composites: Part B*, 68, 436–445. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.07.019>
- www.suedzucker.de pristupljeno 24.02.2017.

SPISAK OBJAVLJENIH RADOVA PROISTEKLIH IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

M14 - monografska studija/poglavlje u knjizi M12 ili rad u tematskom zborniku međunarodnog značaja

- Miljana Djordjević, Zita Šereš, Nikola Maravić, Marijana Djordjević (2019). Molasses: Desugarization processes and purification treatments. In K. Maddison and R. Fuller (Eds.), *Molasses: Forms, production and uses*, (pp. 97–123). New York: Nova Science Publishers Inc.

M21 - rad u vrhunskom međunarodnom časopisu

- Miljana Djordjević, Zita Šereš, Tatjana Došenović, Dragana Šoronja-Simović, Nikola Maravić, Dragana Kukić, Ivana Nikolić, Marijana Djordjević (2018). Sugar beet molasses purification by bentonite addition: Analysis of quality enhancement and treatment conditions. *LWT-Food Science and Technology*, 93, 142–149, ISSN: 0023-6438. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.03.030>

M22 - rad u istaknutom međunarodnom časopisu


- Miljana Djordjević, Zita Šereš, Tatjana Došenović, Dragana Šoronja-Simović, Nikola Maravić, Žana Šaranović, Laslo Šereš, Marina Šćiban, Marijana Djordjević (2019). Modelling of cross-flow microfiltration coupled with bentonite treatment in sugar beet molasses purification. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97, 947–954, ISSN:0008-4034. <https://doi.org/10.1002/cjce.23289>

M33 - saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

- Miljana Djordjević, Zita Šereš, Marijana Djordjević, Dragana Šoronja Simović, Nikola Maravić, Tatjana Došenović (2017). Bentonite as environmental friendly sorption material for sugar beet molasses purification. In: *Proceedings, 23rd International Symposium on Analytical and*

Environmental Problems (ISAEP), Sezeged, Hungary 9–10 October 2017, pp. 317–321. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.1065312>

M32 - saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

-  Miljana Djordjević, Zita Šereš, Nikola Maravić, Marijana Djordjević, Dragana Šoronja-Simović, Cecília Hodúr, Naoufal Bellahsen (2019). Sugar beet molasses quality enhancement through treatment with modified sugar beet pulp. In book of abstracts, 1st International Conference on Advanced Production and Processing - ICAPP, Novi Sad, Serbia, 10–11 October 2019, p. 89.

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

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
Редуковање садржаја несахарозних једињења у меласи шећерне репе применом модификованих минералних и целулозних адсорбената
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Технолошки факултет Нови Сад, Универзитет у Новом Саду
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Пројекат који је реализован од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије „Развој нових функционалних кондиторских производа на бази уљарица“ ТР 31014
1. Опис података
<i>1.1 Врста студије</i> <i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i> __Докторска дисертација____
<i>1.2 Врсте података</i>

а) квантитативни

б) квалитативни

1.3. Начин прикупљања података

а) анкете, упитници, тестови

б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи

в) генотипови: навести врсту _____

г) административни подаци: навести врсту _____

д) узорци ткива: навести врсту _____

ђ) снимци, фотографије: навести врсту _____

е) текст, навести врсту __ литература _____

ж) мапа, навести врсту _____

з) остало: описати __ експериментални подаци _____

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека _____

б) SPSS фајл, датотека _____

в) PDF фајл, датотека _____

г) Текст фајл, датотека _____

д) JPG фајл, датотека _____

е) Остало, датотека _____

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

а) број варијабли ____ 21 _____

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) зависно од параметра који се одређује

1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) временски размак између поновљених мерења је _15 минута_____

б) варијабле које се више пута мере односе се на _параметре квалитета меласе - боју, мутноћу, садржај сахарозе, садржај суве материје и садржај пепела_

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као _____

Напомене: _____

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

а) Да

б) Не

Ако је одговор не, образложити

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

- а) експеримент, навести тип __физичко - хемијске анализе_____
- б) корелационо истраживање, навести тип _____
- ц) анализа текста, навести тип _____
- д) остало, навести шта _____

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

_ стандардизоване лабораторијске методе у индустрији шећера прописане од стране Међународне комисије јединствених метода анализе шећера (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis - ICUMSA)_

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

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

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

квалитет података контролисан је применом статистичких тестова и одбацивањем екстрема

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

__контрола уноса у матрицу извршена је поређењем добијених података са литературним подацима__

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у *_НаРДyС - Национални репозиторијум дисертација у Србији_*.

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

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

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

Ако је одговор не, навести разлог _____

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

Образложење

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен?

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

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

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

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

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

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

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

Да Не

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

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

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности

(https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

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

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

истраживање

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

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

- a) Подаци нису у отвореном приступу
 - б) Подаци су анонимизирани
 - ц) Остало, навести шта
-
-

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

а) јавно доступни

б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

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

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

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

_Ауторство – некомерцијално – без прераде_____

6. Улоге и одговорност

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

Миљана Ђорђевић, miljanadj@tf.uns.ac.rs _____

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

Миљана Ђорђевић, miljanadj@tf.uns.ac.rs _____

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

Миљана Ђорђевић, miljanadj@tf.uns.ac.rs _____