

ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ  
ЛЕСКОВЦА

Примљено	4. IV 2016.
Орган	Б
Број	04/578/1 -1-

**Наставно-научном већу  
Технолошког факултета у Лесковцу**

Одлуком Наставно-научног већа Технолошког факултета у Лесковцу бр. 04-4/29-XI, на седници одржаној 29.03.2016. године, именовани смо у Комисију за оцену и одбрану докторске дисертације мр Данијеле Бојић, под називом **Развој и примена еко-сорбената на бази модификоване лигно-целулозне биомасе**. После прегледа урађене докторске дисертације, подносимо следећи

**ИЗВЕШТАЈ  
О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Докторска дисертација мр Данијеле Бојић написана је на 186 страна формата А4 и садржи 73 слике, 17 табела и 280 литературних навода. Дисертација садржи следећа поглавља: Извод на српском језику са кључном документацијском информацијом (4 стране), Извод на енглеском језику (4 стране), Увод (3 стране), Теоријски део (25 страна), Експериментални део (8 страна), Резултати и дискусија (94 стране), Закључак (3 стране), Литература (20 страна), Биографија (1 страна), Библиографија (8 страна) и Изјаве аутора (3 стране).

У **Уводу** кандидат истиче значај очувања извора воде за пиће и потребу за развојем савремених, јефтиних, ефикасних и еколошки прихватљивих поступака за пречишћавање загађених вода, у циљу заштите постојећих водних ресурса и стварања нових. Уз дефинисање параметара исправности воде, наведени су најпроблематичнији полутанти органског и неорганског порекла који се могу наћи у многим површинским и подземним водама, као што су: тешки метали, лекови, растварачи, површински активне материје, пестициди, текстилне боје и др. Истакнут је значај испитивања и развоја сорпционих процеса за пречишћавање воде, базираних на употреби јефтиних и лако доступних отпадних материјала који имају високу ефикасност, у односу на застареле конвенционалне поступке и технолошки напредне савремене поступке, али скупе и често сложене за извођење. У оквиру Увода су дефинисани: хипотеза, предмет рада, научни циљеви и програм и методологија истраживања.

У **Теоријском делу** су изложени литературни подаци везани за физичка, хемијска и токсиколошка својства испитиваних неорганских и органских полутаната: Ni(II)-јон, метиленско плаво (МП), ранитидин и 2,4-дихлорфенокси сирћетна киселина (2,4-D). Дати су подаци о примени ових полутаната са аспекта природних и антропогених извора загађења. Објашњен је утицај фактора средине (рН, састав матрикса, температура, редокс потенцијал и др.) на стање испитиваних полутаната у води, расподелу јонских и молекулских врста и миграцију у животној средини. Представљени су састав, подела и класификација природних вода и типични извори њиховог загађења тешким металима и органским полутантима. Дати су основни подаци о конвенционалним и савременим поступцима који се користе за уклањање тешких метала и органских полутаната из воде, са акцентом на њиховим предностима и недостацима.

Објашњени су принципи сорпционих процеса, са акцентом на систему течно-чврсто, уз дефинисање могућих стадијума процеса и енергетских промена које их прате. Представљени су параметри који могу утицати на ефикасност сорпције, као што су: структурни и елементарни састав, морфологија површине сорбента, величина и расподела пора, рН раствора, температура, доза сорбента, почетна концентрација сорбата, брзина мешања и др. Објашњени су типови и механизми сорпције: физисорпција, хемисорпција и јонска измена, са аспекта врсте и енергије везе сорбент-сорбат. Посебно је описана биосорпција, као специфичан вид сорпције полутаната, карактеристична за сирове и модификоване материјале биолошког порекла. Истакнуте су предности сорпционих процеса у односу на друге технике уклањања полутаната из воде. Биосорбенти и активни угљеви су представљени са аспекта структурног и елементарног састава, морфологије површине, врсте и удела функционалних група, поступка добијања, начина везивања полутаната, примене и утицаја параметара процеса на ефикасност сорпције. Посебно су представљене основне карактеристике биљке *Lagenaria vulgaris* (LV), као прекурсора синтезе предметног биосорбента (LVB), хемијски модификованог биосорбента (ccLVB) и активног угља (LVC).

У овом поглављу су, такође, дати кинетички теоријски модели који су коришћени у раду за анализу дифузионих и реакционих процеса: модел псеудо-првог реда, модел псеудо-другог реда, модел дифузије унутар честица и Крастилов дифузиони модел. Кинетички модели сорпције дају увид у брзину процеса и механизам сорпције, који укључује пренос масе, дифузију и реакцију на површини сорбента. Равнотежне појаве сорпционих процеса у овој дисертацији дефинисане су помоћу следећих теоријских изотермских модела: Ленгмировог, Фројндлиховог, Темкиновог, Дубинин-Радушкевичевог, Сипсовог. Текстуралне карактеристике површине сорбената представљене су помоћу Брунауер-Емет-Телеровог и Дубининовог модела. На крају овог поглавља представљене су основне термодинамичке величине: промена Гибсове слободне енергије ( $\Delta G$ ), промена енталпије ( $\Delta H$ ) и промена ентропије ( $\Delta S$ ) сорпције, које дефинишу вероватноћу, природу и механизам одвијања процеса, у складу са енергетским променама.

У **Експерименталном делу** је приказан детаљан опис примењених експерименталних процедура и техника, коришћених приликом израде ове докторске дисертације. Ово поглавље се може поделити на три целине. У првом делу приказани су поступци добијања биосорбента ccLVB, хемијском модификацијом, и активног угља LVC, карбонизацијом прекурсора на бази коре *L. vulgaris*. У другом делу су приказане методе и технике које су коришћене за карактеризацију сорбената: одређивање садржаја пепела и влаге, потенциометријске титрације (Бемова анализа, рН нултог наелектрисања, рН суспензије), инфрацрвена спектроскопска анализа, анализа специфичне површине и порозности, методе за морфолошку и елементарну анализу површине сорбената (скенирајућа електронска микроскопија и енергетска дисперзна спектроскопска анализа). У трећем делу је представљен поступак примене синтетисаних сорбената за уклањање Ni(II), метиленског плавог, ранитидина и 2,4-D из воде и аналитичке методе за одређивање резидуалних концентрација полутаната.

У поглављу **Резултати и дискусија** кандидат је графички и табеларно приказао резултате свих спроведених експерименталних истраживања у виду 68 слика и 15 табела. На основу приказаних резултата изведена је одговарајућа дискусија. Ово поглавље се састоји из пет делова. У првом делу су приказани и дискутовани резултати физичко-хемијске карактеризације сорбената. Хемијска анализа је показала да је

садржај минералних материја, које су акумулиране током раста биљке *L. vulgaris*, у активном угљу LVC веома мали, што обезбеђује добру порозност и хидрофобност сорбента. Са друге стране, удео пепела у биосорбенту ссLVB је сразмерно велики због присуства сулфонских група, односно њихових соли. Кандидат је показао да LVC има низак садржај испарљивих материја и висок удео угљеника због високог степена карбонизације, последица чега је мали удео кисеоничних функционалних група, а самим тим хидрофобна површина. Такође, истраживања су показала да и биосорбент ссLVB има мало испарљивих материја, што је последица третмана концентрованом сумопрном киселином и високог степена хемијске карбонизације материјала. Анализа сумпора у биосорбенту ссLVB показала је висок удео овог елемента, што је резултат сулфонованања електрофилних ароматичних структура биомасе. Ацидо-базна анализа сорбената је показала повећање удела јако киселих и веома слабо киселих функционалних група на површини ссLVB (карбоксилних и фенолних), што је вероватно проузроковано хидролизом естарских група деловањем сумпорне киселине. Са друге стране, кандидат је утврдио да се у процесу синтезе LVC количина кисеоничних функционалних група значајно смањила, на рачун грађења кондензованих ароматичних система и повећања удела угљеника.

Спектроскопском FTIR анализом биосорбента ссLVB кандидат је потврдио присуство сулфонских група и повећани садржај кисеоничних функционалних група, у односу на прекурсор, што чини основу јоно-измењивачке природе материјала. У случају LVC, ова анализа је указала на промене које се дешавају у структури током карбонизације и активације, као што су грађење кондензованих ароматичних система и повећање удела угљеника на рачун смањења удела кисеоничних и водоничних функционалних група. Текстурална анализа LVC показала је да се ради о материјалу велике специфичне површине и изражене микропорозности, са релативно малим уделом мезопора и уском дистрибуцијом њихових димензија. Ове карактеристике површине активног угља су основа његовог високог сорпционог капацитета. Микроскопска SEM анализа сорбената показује да су морфолошки елементи: макропоре, канали и шупљине, добро очувани након хемијске и термичке модификације, што је од великог значаја за добар контакт са воденом фазом и ефикасно дифундовање течности кроз структуру материјала. Применом елементарне EDS анализе површине сорбената, кандидат је потврдио резултате претходних метода карактеризације материјала.

У другом делу овог поглавља представљени су резултати примене сорбената за уклањање полутаната из воде. Као параметре од највећег значаја за ефикасну примену сорбената кандидат је изабрао: контактено време, рН средине, дозу сорбента, брзину мешања, почетну концентрацију полутанта и температуру. Кандидат је показао да се сорпција Ni(II) и МП на ссLVB временски одвијала у две фазе, при чему је ефикасност процеса у првој, знатно краћој фази, била веома висока (уклоњено > 95 %). Надаље се, у дужем периоду, успоставља равнотежа. Кандидат је утврдио да је утицај рН на сорпцију испитиваних полутаната на ссLVB готово занемарљив (повећање ефикасности свега 10 % за рН 2 – 6), што омогућава уклањање катјонских полутаната у широком опсегу рН. Узрок оваквом утицају рН је присуство сулфонске групе која је потпуно дисосована у овим условима. Кандидат је, такође, показао да је оптимална вредност дозе биосорбента  $2 \text{ g dm}^{-3}$ , док је најповољнија брзина мешања  $200 \text{ min}^{-1}$ . Код испитивања утицаја почетне концентрације полутанта истакнуто је да се ефикасност уклањања Ni(II) и МП смањује са порастом концентрације. У случају овог параметра значајно је рећи да се при релативно ниским концентрацијама сорбата ( $10 - 50 \text{ mg dm}^{-3}$

за Ni(II) и 50 – 200 mg dm<sup>-3</sup> за МП) постиже максимална ефикасност уклањања, јер је број слободних активних центара много већи од количине присутних честица сорбата. На овом месту, кандидат је упоредио максимални сорпциони капацитет биосорбента за Ni(II) (84,5 mg g<sup>-1</sup>) и МП (154,3 mg g<sup>-1</sup>) са подацима из литературе, закључивши да су на завидном нивоу у односу на сличне материјале. Кандидат је утврдио да је утицај температуре на ефикасност сорпције на ссLVB занемарљив у случају оба испитивана полутанта, што је у складу са термодинамичким параметрима система, а потврђује претпоставку да је сорпција катјона на ссLVB претежно базирана на јонској измени.

У случају сорпције ранитидина на LVC, кандидат је показао да се процес одвија у две временске фазе, слично као и код ссLVB. Прва фаза је веома брза, јер се одвија на спољашњој, доступнијој површини сорбента са огромним бројем слободних активних центара. Након тога, сорпција се одвија унутар честица, сразмерно спорије због отежане дифузије. Када је у питању утицај рН кандидат је утврдио да овај параметар има специфично деловање које је последица ацидо-базних карактеристика активних центара сорбента и природе сорбата. У случају ранитидина, минимална ефикасност уклањања се постиже у киселој средини, и расте до неутралне. Насупрот томе, 2,4-D се најефикасније уклања у киселој средини, када је молекул протонизован и неутралан, при чему ефикасност процеса опада са повећањем рН. Кандидат је надаље утврдио да је оптимална доза активног угља 1 g dm<sup>-3</sup>, а брзина мешања 300 min<sup>-1</sup>. Почетна концентрација сорбата је показала мали утицај код ниских вредности (ранитидин до 100 mg dm<sup>-3</sup> и 2,4-D до 200 mg dm<sup>-3</sup>), при чему са даљим порастом ефикасност уклањања почиње континуално да опада. Кандидат је, поређењем са сличним материјалима, показао да LVC има прилично велики максимални сорпциони капацитет, за оба испитивана полутанта. Анализом резултата утицаја температуре на сорпцију помоћу LVC, кандидат је показао постојање негативног тренда, при чему ефикасност пада за око 15 % у случају оба полутанта. Ови резултати су у складу са вредностима термодинамичких параметара који указују на извесну егзотермност сорпционог процеса на LVC.

У следећем потпоглављу кандидат је испитао кинетичке карактеристике сорпционог процеса на биосорбенту ссLVB и активном угљу LVC, применивши следеће теоријске моделе: Лагергренов модел псеудо-првог реда, Хоов модел псеудо-другог реда, модел дифузије унутар честица (Вебер-Морис) и Крастилов дифузиони модел. Резултати су показали да се сорпција катјона на биосорбенту ссLVB одвија у мешовитом реакционо-дифузионом режиму, где су значајни лимитирајући фактори истовремено реакција на површини и транспорт масе кроз гранични слој. Кандидат је утврдио да се процес сорпције ранитидина на активном угљу LVC, такође, одвија под мешовитом реакционо-дифузионом контролом, при чему је лимитирајући стадијум дифузија унутар честица, имајући у виду да је у питању сорбент велике специфичне површине са израженом микропорозношћу.

Трећи део овог поглавља представља резултате испитивања равнотеже сорпције на сорбентима ссLVB и LVC, применом следећих изотермских модела: Ленгмировог, Фројндлиховог, Темкиновог, Дубинин-Радушкевичевог и Сипсовог. Кандидат је статистичком анализом регресионих нелинеарних функција показао да се сорпција на површини биосорбента ссLVB одвија углавном према законитостима Ленгмирове и Темкинове изотерме. Сорпција се, највероватније, одвија у монослоју, без интеракције између сорбованих молекула, при чему активни центри имају различите енергије. Кандидат објашњава ову појаву постојањем разноврсних функционалних група на

површини: сулфонске, карбоксилне, фенолне, лактонске и алкохолне, које имају различите афинитета према сорбату. Са друге стране, кандидат је утврдио да у случају активног угља LVC степен слагања модела са експерименталним резултатима прати следећи редослед: Сипс = Фројндлих > Ленгмир >> Дубинин-Радушкевич. Добро слагање Сипсовог и Фројндлиховог модела са експерименталним резултатима указује да је сорпција ранитидина на активном угљу LVC мешовити процес, који се у већој мери одвија физичким везивањем молекула сорбата за активне центре LVC, уз одређени удео јонске измене као пратећег механизма.

У последњој целини овог поглавља, кандидат је представио термодинамичке карактеристике процеса сорпције на ссLVB и LVC. Негативне вредности Гибсове енергије за биосорпцију на ссLVB указују на спонтано одвијање процеса, док тренд промене подразумева извесни пад вероватноће одвијања процеса на вишим температурама. Такође, показало се да је сорпција егзотермног карактера, а вредност промене енталпије потврђује да је јонска измена највероватнији механизам везивања катјонских сорбата. Испитивањем термодинамике сорпције на активном угљу LVC кандидат је утврдио постојање негативне вредности промене ентропије, односно повећање степена слободе на граници додира чврсто/течно. Константована је и негативна промена Гибсове енергије која опада са температуром, што упућује на повећање спонтаности процеса. Кандидат даље закључује да ниска вредност енталпије и Гибсове слободне енергије указују на претежно физичку природу сорпције на LVC, уз могућност постојања одређеног удела јонске измене због присуства извесне количине јонизованих карбоксилних група на површини.

У **Закључку** су концизно изнесени постигнути резултати истраживања, који одговарају постављеним циљевима дисертације. Списак литературе представља пресек стања у области проблематике која је предмет рада ове дисертације.

## **МИШЉЕЊЕ И ОЦЕНА КОМИСИЈЕ**

Докторска дисертација је резултат оригиналног научног рада кандидата мр Данијеле Бојић у научној области Технолошко инжењерство, ужој области Хемија и хемијске технологије. Написана је у складу са образложењем наведеним у пријави теме и садржи све битне елементе од значаја за оцену испуњености обима и квалитета. Резултати истраживања постигнути у овој докторској дисертацији потврђују да је остварен циљ истраживања, тј. да се једноставним и приступачним поступцима хемијске, односно термичке модификације, јефтиног и доступног агро-отпадног материјала могу добити сорбенти значајно унапређених сорпционих карактеристика.

Докторска дисертација представља оригинални научни допринос развоју нових сорбената за примену у процесима пречишћавања воде, и у складу су са актуелним правцима истраживања у овој области. Посебан допринос представља чињеница да су добијена два дијаметрално различита еко-сорбента (биосорбент и активни угаљ), из идентичног прекурсора, који у комбинацији могу послужити за уклањање широког спектра полутаната из воде. Висок сорпциони капацитет за испитиване полутанте, кратко време постизања равнотеже сорпције и једноставан и јефтин поступак добијања, указују да добијени сорбенти могу бити конкурентни на тржишту материјала за пречишћавања воде.

Део резултата из докторске дисертације кандидата мр Данијеле Бојић је објављен у следећим публикацијама: један рад у врхунском часопису међународног значаја (M22), 2 рада у часописима међународног значаја (M23) и један рад у научном часопису (M53). Део резултата из дисертације кандидат је презентовао научној јавности на скупу националног значаја (M63). Кандидат је коаутор једног техничког решења проистеклог из дисертације, који се односи на нови технолошки поступак (M83), у оквиру научно-истраживачког пројекта ТР 34008 (Развој и карактеризација новог биосорбента за пречишћавање природних и отпадних вода).

## ЗАКЉУЧАК


Имајући у виду изнесене чињенице Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације предлаже Наставно-научном већу Технолошког факултета у Лесковцу да прихвати докторску дисертацију под насловом „Развој и примена еко-сорбената на бази модификоване лигно-целулозне биомасе“ и кандидату мр Данијели Бојић одобри одбрану дисертације.

У Лесковцу и Београду,  
01.04.2016. год.

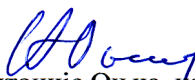
### КОМИСИЈА:



Проф. др Влада Вељковић, председник  
Универзитет у Нишу  
Технолошки факултет у Лесковцу



Проф. др Горан Николић, ментор  
Универзитет у Нишу  
Технолошки факултет у Лесковцу



Др Антоније Оња, научни саветник, члан  
Универзитет у Београду  
Институт за нуклеарне науке „Винча“

## ПРИЛОГ

### ЛИСТА НАЈВАЖНИЈИХ ПУБЛИКАЦИЈА У КОЈИМА ЈЕ ОБЈАВЉЕН ДЕО РЕЗУЛТАТА ИЗ ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ

#### Рад у истакнутом међународном часопису (M<sub>22</sub>)

**Војић D.**, Momčilović M., Milenković D., Mitrović J., Banković P., Velinov N., Nikolić G. (2014), Characterisation of a low cost *Lagenaria vulgaris* based carbon for Ranitidine removal from aqueous solutions, *Arabian Journal of Chemistry*, DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.12.018

#### Рад у међународном часопису (M<sub>23</sub>)

**Војић D.**, Randelović M., Zarubica A., Mitrović J., Radović M., Purenović M., Bojić A. (2013), Comparison of new biosorbents based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell, *Desalination and Water Treatment*, 51(34-36), 6871-6881, DOI: 10.1080/19443994.2013.771287

**Војић D.**, Nikolić G., Mitrović J., Radović M., Petrović M., Marković D., Bojić A. (2015), Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of Ni(II) ions sorption on sulfuric acid treated *Lagenaria vulgaris* shell, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, DOI:10.2298/CICEQ150318037B

#### Рад у научном часопису (M<sub>53</sub>)

Ljupković R., Mitrović J., Radović M., Kostić M., **Војић D.**, Mitić-Stojanović D.-L., Bojić A. (2011), Removal Cu(II) ions from water using sulphuric acid treated *Lagenaria vulgaris* shell (Cucurbitaceae), *Biologica Nyssana* 2(2) 1-5.

#### Саопштење са скупа националног значаја штампано у целини (M<sub>63</sub>)

Ljupković R., Purenovic M., **Војић D.**, Anđelković T., Bojić A. (2011), Effect of pH on biosorption of Cu(II) ions on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell, 9<sup>th</sup> symposium "Novel technologies and economic development" (with international participation), 21–22 October, Leskovac, Serbia, Book of Papers, 20, 101–106.

#### Техничко решење - Нови технолошки поступак (M<sub>83</sub>)

**Војић D.**, Bojić A., Marković D., Nikolić G. (2016), Postupak uklanjanja ranitidina i njegovih metabolita iz komunalnih i otpadnih voda farmaceutske industrije aktivnim ugljem na bazi kore *Lagenaria vulgaris*, Ev. br. 04-249/1 od 17.02.2016. Tehnološki fakultet, Leskovac (Odluka NNV 04-4/20-V od 22.02.2016.)

### ПРЕГЛЕД КОЕФИЦИЈЕНАТА НАУЧНЕ КОМПЕТЕНТНОСТИ ИЗ ОБЛАСТИ ДИСЕРТАЦИЈЕ мр Данијеле Бојић

према Правилнику о поступку и начину вредновања и квантитативном  
исказивању научноистраживачких резултата истраживача

Врста индикатора	Ознака	Коефицијент	Број радова	Збирни коефицијент
Рад у истакнутом међународном часопису	M22	5	1	5
Рад у међународном часопису	M23	3	2	6
Рад у научном часопису	M53	1	1	1
Саопштење са скупа националног значаја штампано у целини	M63	1	1	1
Техничко решење - нови технолошки поступак	M83	4	1	4
<b>УКУПНО</b>				<b>17</b>