

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на реферат о урађеној докторској дисертацији

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тачка 4. Статута Универзитета у Београду (“Гласник Универзитета у Београду” број 162/11, пречишћен текст, 167/12, 172/13 и 178/14), дате сагласност на реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата:

Марија (Слободан) Егерић, мастер инжењер

КАНДИДАТ: **Марија Егерић** пријавила је докторску дисертацију под називом:
„Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и земљишта применом
отпадних љуштурса шкољки“

Из научне области: **ТЕХНОЛОШКО ИНЖЕЊЕРСТВО**

Универзитет је дана **22.04.2019.** године, својим актом **61206-1847/2-19**, дао сагласност на предлог теме докторске дисертације која је гласила:

„Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и земљишта применом
отпадних љуштурса шкољки“

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата **Марије Егерић** образована је на седници Наставно-научног већа одржаној **20.09.2021.** године Одлуком Факултета под бр. **35/240**, у саставу:

Име и презиме	Звање	Научна област
2.Др Александра Перић-Грујић	Редовни професор	Контрола квалитета
2.Др Ивана Смичиклас	Научни саветник	Инжењерство заштите животне средине
3.Др Мирјана Ристић	Редовни професор	Инжењерство заштите животне средине
4.Др Михајло Јовић	Виши научни сарадник	Инжењерство заштите животне средине

Студент је уписан на докторске студије школске 2014/2015. године.

На захтев студента, у складу са Статутом Универзитета у Београду и Статутом Факултета, декан је донео Решење бр. 20/175 од 29.09.2020. године о продужењу рока за завршетак студија до истека троструког броја школских година потребних за реализацију уписаног студијског програма, односно до краја школске 2022/2023. године.

Наставно-научно веће Факултета прихватило је реферат Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације на седници одржаној дана **18.11.2021.** године.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Петар Ускоковић

Бр. 20/175

29. 09. 2020 год.

На основу члана ~~106~~ **105** Статута Универзитета у Београду ("Гласник Универзитета у Београду бр. 201/2018") и члана 76. став 1. и став 4. Статута Технолошко-металуршког факултета у Београду, као и захтева студента за продужење рока за завршетак студија Декан доноси

РЕШЕЊЕ

о продужењу рока за завршетак студија

Студенту МАРИЈИ ЕГЕРИЋ, број индекса 4001/2014, уписаном-ој у прву годину докторских академских студија школске 2014/2015. године, продужава се рок за завршетак студија до истека троструког броја школских година потребних за реализацију уписаног студијског програма, односно до краја школске 2022/2023. године.

Поука о правном леку:

Против овог решења именовани-а може поднети жалбу Савету Факултета у року од 8 дана од дана пријема решења.

Доставити:

- Студенту;
- Служби за студентска питања;
- Општој служби – архиви.

ДЕКАН


Проф. др Петар Ускоковић

На основу чл. 40. став 3. Закона о високом образовању, чл. 112. став 3. Статута Универзитета у Београду, чл. 88. став 3. Статута ТМФ-а и чл. 39. Правилника о докторским студијама ТМФ, на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 18.11.2021. године, донета је

О Д Л У К А

о прихватању Реферата о оцени докторске дисертације

Прихвата се Реферат Комисије у саставу: др Александра Перић-Грујић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Ивана Смичиклас, научни саветник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“-Институт од националног значаја за Републику Србију, др Мирјана Ристић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Михајло Јовић, виши научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“ - Институт од значаја за Републику Србију, о прегледу и оцени урађене докторске дисертације под називом: **„Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и земљишта применом отпадних љуштура шкољки“** коју је поднела **Марија Егерић**, мастер инжењер и упућује се на сагласност Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

Веће научних области техничких наука Универзитета у Београду дало је сагласност на предлог теме докторске дисертације Марије Егерић, под називом **„Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и земљишта применом отпадних љуштура шкољки“** Одлуком број: 61206-1847/2-19 од 22.04.2019. године.

Верификација научних доприноса:

Категорија M21a:

1. **Egerić M.**, Smičiklas I., Dojčinović B., Sikirić B., Jović M., Šljivić-Ivanović M., Čakmak D.: Interactions of acidic soil near copper mining and smelting complex and waste-derived alkaline additives, - *Geoderma*, vol. 352, pp. 241-250, 2019 (**IF(2019)= 4,848**) (ISSN 0016-7061) (DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.06.015).

Категорија M21:

1. **Egerić M.**, Smičiklas I., Mraković A., Jović M., Šljivić-Ivanović M., Antanasijević D., Ristić M.: Experimental and theoretical consideration of the factors influencing cationic pollutants retention by seashell waste, - *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 93, no. 5, pp. 1477–1487, 2017 (**IF(2016)=3.135**) (ISSN 0268-2575).

Категорија M22:

1. **Egerić M.**, Smičiklas I., Mraković A., Jović M., Šljivić-Ivanović M., Sokolović J., Ristić M.: Separation of Cu(II) ions from synthetic solutions and wastewater by raw and calcined seashell waste, - *Desalination and Water Treatment*, vol. 132, pp. 205–214, 2018 (**IF(2016)=1,631**) (ISSN: 1944-3994).

Одлуку доставити: Већу научних области техничких наука Универзитета, ментору, Служби за наставно-студентске послове, Библиотеци и Архиви факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Петар Ускоковић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Марије Егерић, мастер инжењера заштите животне средине

Одлуком бр. 35/240 од 20.09.2021. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Марије Егерић, мастер инжењера заштите животне средине под насловом

„Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и земљишта применом отпадних љуштура шкољки“

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

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

- Школске 2014/2015 године Марија Егерић, мастер инжењер заштите животне средине, уписала је докторске академске студије на Катедри за инжењерство заштите животне средине Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду.
- 21.01.2019. године кандидаткиња Марија Егерић је предложила тему докторске дисертације под називом: „Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и земљишта применом отпадних љуштура шкољки“
- 31.01.2019. године Наставно-научно веће Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду именovalo је Комисију за оцену научне заснованости предложене теме (одлука бр. 35/34).
- 11.04.2019. године Наставно-научно веће Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду донело је одлуку о прихватању Реферата комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације, а за менторе су именоване др Александра Перић-Грујић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета и др Ивана Смичиклас, научни саветник у Институту за нуклеарне науке “Винча” - Институт од националног значаја за Републику Србију (одлука бр. 35/142).
- 22.04.2019. године на седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата је сагласност на предлог теме докторске дисертације кандидаткиње Марије Егерић, мастер инжењера заштите животне средине (одлука бр. 61206-1847/2-19).
- 29.09.2020. донето је решење о продужењу рока за завршетак студија (одлука бр. 20/175)

- 20.09.2021. године Наставно-научно веће Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду именовало је Комисију за оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње Марије Егерић, мастер инжењера заштите животне средине под називом: „Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и земљишта применом отпадних љуштура шкољки“ у саставу: др Александра Перић-Грујић, ред. проф. ТМФ, др Ивана Смичиклас, научни саветник ИНН “Винча“, др Мирјана Ристић, ред. проф. ТМФ и др Михајло Јовић, виши научни сарадник ИНН “Винча“ (одлука бр. 35/240).

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Инжењерство заштите животне средине, за коју је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа. Ментори ове докторске дисертације су др Александра Перић-Грујић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета и др Ивана Смичиклас, научни саветник у Институту за нуклеарне науке “Винча“ - Институт од националног значаја за Републику Србију. Ментори су на основу досадашњих објављених научних радова и искуства компетентни да руководе израдом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Марија Егерић рођена је у Крушевцу 11.03.1987. године. Основну и средњу школу завршила је у Трстенику, након чега је 2006. године уписала Биолошки факултет у Београду, смер Екологија и заштита животне средине. Дипломски рад са темом „Исхрана неких врста шаранки на подручју Дунава, низводно од Београда“ одбранила је 2012. године са оценом 10, дипломирала је са просечном оценом 8,89 и стекла звање Дипломирани биолог заштите животне средине.

Мастер студије уписала је 2013. године на Технолошко-металуршком факултету у Београду, на студијском програму Инжењерство заштите животне средине. Мастер рад на тему „Садржај тешких метала у седиментима Дунава узводно од Београда“ одбранила је 2014. године са оценом 10, просечном оценом 9,63 и стекла звање Мастер инжењер заштите животне средине.

Докторске студије уписала је школске 2014/2015. године на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Инжењерство заштите животне средине. У оквиру докторских студија положила је све испите предвиђене студијским планом и програмом са просечном оценом 9,25.

На изради докторске дисертације сарађује са колегама из Института за нуклеарне науке „Винча“ од 2016. године, где је и запослена од 2017. године у Лабораторији за заштиту од зрачења и заштиту животне средине, а од марта 2018. године у Лабораторији за материјале. У звање Истраживач сарадник изабрана је у августу 2019. године.

Марија Егерић је радила као наставник биологије у основној школи „Кнегиња Милица“ у Београду и „Миодраг Чајетинац Чајка“ у Трстенику, док је у средњој школи „Артимедиа“ у Београду завршила радну праксу за наставника биологије. За време и након студија, активно се бавила волонтерским радом у оквиру различитих организација. Волонтирала је на Универзијади у Београду 2009. године, као и на манифестацијама које је организовао Светски фонд за природу (World Wildlife Fund -WWF). Учествовала је као промотер науке на Фестивалу науке у Београду и радионицама „Винчине Научионице“ и „Отворена врата“ у ИНН „Винча“. У новембру 2018. године похађала је семинар и радионицу под називом „Заштита животне средине - превенција, мониторинг и ремедијација – светска и наша искуства“, где је стекла теоријску и практичну обуку о модерним техникама мониторинга органских загађујућих материја и биоремедиације. У мају

2021. године, као победница националног такмичења, изабрана је да представља Србију на такмичењу младих научника у области керамике „ECerS 2021 Student Speech Contest“.

Кандидаткиња се служи енглеским језиком. За потребе научно-истраживачког рада одлично се служи рачунаром и користи одговарајуће софтверске пакете.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација Марије Егерић је написана на 144 стране и подељена је на следеће целине: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак, Литература и Прилог. Дисертација садржи 63 слике, 35 табела (29 у главном делу текста и 6 у Прилогу), као и 388 литературних навода. На почетку дисертације су дати резиме на српском и енглеском језику, спискови слика и табела, док су на крају дати Литература, прилог и биографија аутора.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У уводном делу укратко је описан значај примене материјала као што су отпадне љуштуре морских шкољки у области заштите животне средине. Дефинисани су предмет и циљеви истраживања, као и очекивани научни допринос ове докторске дисертације.

Теоријски део обухвата 5 потпоглавља: 1. Порекло и токсичност тешких метала у животној средини; 2. Транспорт и судбина тешких метала у земљишту; 3. Параметри земљишта који утичу на мобилност метала у земљишту и њихову биодоступност; 4. Преглед метода за уклањање и стабилизацију тешких метала присутних у воденој средини и земљишту; 5. Узгој морских шкољки, својства отпадних љуштура и значај њихове валоризације. У овом поглављу дефинисане су основне карактеристике одабраних тешких метала, њихови извори и утицај на животну средину. Објашњено је понашање и транспорт тешких метала у земљишту и детаљније је описан утицај параметара који утичу на њихову мобилност и биодоступност – рН вредност земљишта, текстура, садржај и састав органске материје, капацитет катјонске измене и оксидо-редукциони потенцијал земљишта. Затим је дат приказ постојећих метода за уклањање тешких метала из водене средине и за ремедијацију земљишта, са анализом њихове применљивости. У складу са темом докторске дисертације, посебно су обрађени феномени везани за сорпцију јона метала у систему чврсто/течно, досадашња истраживања примене отпадних материјала као сорбената и њихови капацитети сорпције јона метала. У оквиру прегледа *in situ* и *ex situ* метода ремедијације земљишта, акценат је стављен на уобичајене и алтернативне адитиве који се користе за имобилизацију тешких метала, упоређени су механизми њиховог дејства, као и перформансе у функцији типа земљишта и врсте полутанта. У последњем потпоглављу обрађени су глобална продукција морских шкољки, еколошки ризици везани за њихово депоновање, као и својства отпадних љуштура шкољки. На основу доступне литературе је детаљно анализирана досадашња примена овог материјала у сепарацији тешких метала и других загађујућих материја присутних у воденој средини, стабилизацији тешких метала и побољшању агрохемијских својстава земљишта, а дат је и преглед примене у другим областима.

Експериментални део садржи 4 потпоглавља: 1. Припрема, модификација и карактеризација отпадних љуштура морских шкољки; 2. Сепарација одабраних јона метала из синтетичких раствора применом отпадних љуштура шкољки; 3. Сепарација одабраних јона

метала из отпадне воде; 4. Примена отпадних љуштура шкољки као адитива за стабилизацију јона тешких метала у земљишту и побољшање агрохемијских својстава земљишта. У овом поглављу описан је начин припреме и модификације отпадних љуштура шкољки коришћених у експерименталном раду. Наведени су употребљени хемијски реагенси, методе и инструменти за физичкохемијску карактеризацију отпадног материјала, експерименталне поставке и услови за испитивање сепарације одабраних јона тешких метала применом отпадних љуштура шкољки у воденим растворима (синтетички раствори, реална отпадна вода). Образложен је избор локалитета са кога је узорковано земљиште коришћено у експерименталном раду, описани су примењени третмани земљишта и методе физичкохемијске карактеризације земљишта пре и након третмана. Наведене су статистичке методе које су коришћене приликом планирања експеримента, обраде и тумачења резултата.

Део Резултати и дискусија се састоји из следећих потпоглавља: 1. Минералошки састав нетретираних и термички третираних отпадних љуштура шкољки; 2. Сепарација одабраних јона тешких метала из једнокомпонентних синтетичких раствора применом отпадних љуштура шкољки (*seashell waste* - SW); 3. Компетитивна сорпција јона метала применом SW; 4. Утицај термичких третмана SW на ефикасност и механизам сепарације јона метала; 5. Примена отпадних љуштура у третману отпадне воде; 6. Утицај отпадних љуштура шкољки на стабилизацију тешких метала и агрохемијска својства земљишта. Ово поглавље садржи резултате експерименталних истраживања, статистичке анализе и математичког моделовања, поређење са постојећом литературом и научну дискусију резултата.

У првом потпоглављу су приказани резултати карактеризације нетретираних и термички третираних отпадних љуштура шкољки. Рендгенском, FTIR и термогравиметријском анализом је утврђено да се љуштуре шкољки састоје првенствено од калцијум-карбоната, и то у форми арагонита, са малим процентом органске фазе. Подвргавањем љуштура шкољки термичким третманима, арагонитна структура прелази у калцитну (300 – 400 °C), деградација органске фазе се одвија при температурама 500 – 600 °C, трансформација калцита у калцијум-оксид започиње на 700 °C, док су љуштуре третиране на 900 °C конвертоване у чист калцијум-оксид.

Друго потпоглавље се детаљно бави утицајем фактора процеса на сепарацију одабраних јона тешких метала из воденог раствора. Представљени су резултати испитивања кинетике сорпције, утицаја почетних рН вредности, и сорпционих капацитета SW према различитим јонима метала у широким опсезима њихових почетних концентрација, у условима равнотеже. На експерименталне податке примењени су Weber-Morris-ov модел унутар-честичне дифузије и модел псеудо-другог реда и одређена је брзина реакције. Детектовано је отпуштање јона Ca у раствор и повећање крајње рН вредности раствора након контакта са SW. Приказани су и резултати утицаја почетних рН вредности на сорбоване количине метала, равнотежно рН и отпуштање јона Ca у раствор. На експерименталне резултате сорпције у равнотежним условима примењени су Langmuir-ov и Freundlich-ov модели изотерми, и израчунати су максимални сорпциони капацитети. Анализирана је зависност између количине сорбованих катјона и равнотежних рН вредности, као и између количине сорбованих катјона и количине ослобођених јона Ca, при различитим почетним концентрацијама јона метала. Еквиваленти молски односи отпуштених и сорбованих јона метала указали су на механизам јонске супституције и/или растварања арагонита и таложења нових чврстих фаза. Помоћу XRD анализе потврђене су промене у кристалној структури љуштура и формирање нових чврстих фаза након контакта са растворима метала високих концентрација. Да би се објаснили сложени утицаји различитих фактора процеса и параметара карактеристичних за саме метале на сорпцију ових полутаната из једнокомпонентних раствора применом отпадних љуштура шкољки, развијен је модел неуронске мреже са општом регресијом, одабрани су улазни параметри, а затим описане процедуре обучавања, валидације и тестирања модела. На основу овог модела су одређени параметри који

имају највећи и најмањи утицај на ефикасност сорпције и крајњу рН вредност раствора, омогућена је предикција ових одговора система и добијена основа за оптимизацију услова одвијања процеса. С обзиром на то да се у отпадним водама метали најчешће налазе у смеши, у трећем потпоглављу је испитан капацитет сорпције и селективност SW у условима конкуренције. Резултати након контакта отпадних љуштура са еквимоларним смешама одабраних тешких метала различитих укупних концентрација указали су на значај конкуренције, разлике у капацитетима и селективности испитиваног сорбента у односу на експерименте спроведене са једнокомпонентним растворима.

Следеће потпоглавље говори о утицају термичких третмана SW на ефикасност сепарације јона одабраних метала, промену рН вредности и концентрације Ca јона у раствору. Резултати су показали да термички третман повећава ефикасност сорпције, као и да тај утицај зависи од врсте метала и почетне концентрације. Одабрани узорци чврстих фаза након контакта раствора метала и термичких третирањих љуштура су подвргнути XRD анализи, чиме је потврђено формирање нових чврстих фаза уз идентификацију њихових кристалних структура.

Пето потпоглавље садржи резултате добијене применом матрице потпуног факторског дизајна у циљу статистичке анализе значаја независних фактора процеса, као и њихових интеракција, на уклањање тешких метала из реалне отпадне воде применом нетретирањих и термички третирањих отпадних љуштура шкољки. Детаљно је разматран утицај промене нивоа фактора на сепарацију метала присутних у отпадној води и крајње рН вредности, на основу чега су оптимизовани услови за ефикасно пречишћавање отпадне воде. На основу сорпционих експеримената и примене одговарајућих математичких и статистичких модела, а у складу са доступном научном литературом, показано је да различито третиране отпадне љуштуре шкољки успешно уклањају тешке метале из синтетичке и реалне отпадне воде.

У шестом потпоглављу разматрана је могућност примене отпадних љуштура као адитива за ремедијацију киселог пољопривредног земљишта, са повишеном концентрацијом јона Cu. Поређењем са референтним вредностима физикохемијских својстава на основу којих се земљиште сврстава у одређене категорије квалитета, анализиран је утицај различитих доза љуштура на текстуру, рН вредност, садржај карбоната, капацитет катјонске измене, електричну проводљивост, садржај органског угљеника, азота, доступног фосфора и калијума, након периода инкубације од 2 месеца. Детектовано је повећање рН вредности, садржаја карбоната, органског угљеника и приступачног фосфора у земљишту, чинећи га погоднијим за раст и развој већине биљака. Додатак љуштура није имао утицаја на текстуру, капацитет катјонске измене и садржај укупног азота, док је повећање електричне проводљивости (салинитета) идентификовано као потенцијални негативни ефекат на квалитет земљишта, при већим примењеним дозама испитиваног адитива. Одређена је укупна концентрација одабраних елемената у адитиву и земљишту пре и након третмана, чиме је потврђено да љуштуре шкољки не садрже токсичне материје које би могле да буду излужене у земљиште. Приказани су резултати испитивања дистрибуције тешких метала у различитим фракцијама земљишта пре и након третмана отпадним љуштурама, применом секвенцијалне екстракције. Значај ових анализа се огледа у чињеници да је токсичност тешких метала у земљишту уско повезана са хемијским обликом у коме се налазе. У овом делу су представљени и резултати добијени након ДТРА екстракције, методе која је погодна за процену биодоступности микроелемената и токсичних тешких метала у земљишту. Корелациона анализа послужила је за испивање међусобне зависности између есенцијалних физикохемијских својстава контролног и третирањих узорака земљишта, као и за анализу зависности између промена физикохемијских својстава земљишта, дистрибуције и биодоступности тешких метала. На основу експерименталних резултата, научне и стручне литературе, дискутовани су статистички значајни ефекти примењених доза и дате препоруке о оптималној количини адитива којом се постиже рН вредност погодна за раст и развој биљака,

стабилизација тешких метала, повећање пуферског капацитета, садржаја органске материје и доступног фосфора, без нарушавања других важних параметара квалитета, као што су салинитет и биодоступност микронутријената.

Поглавље Закључак обухвата преглед најзначајнијих резултата проистеклих из ове докторске дисертације. Литература садржи референце из области истраживања које су наведене у свим деловима рада. У поглављу Прилог приказане су табеле које додатно објашњавају добијене резултате.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Савремено друштво се на глобалном нивоу суочава са проблемима прекомерног исцрпљивања природних ресурса, генерисања и акумулације отпада и загађења животне средине. У циљу унапређења постојећег стања, превенције, минимизације и контроле даљег загађења, државе чланице Европске уније су фокусиране на имплементацију „4Р“ концепта (енгл. *Reduce, Reuse, Recycle and Recovery*) за одрживо управљање отпадом. Сходно томе, актуелна истраживања имају за циљ да идентификују отпадне материјале и нуспроизводе из различитих привредних сектора који представљају богате изворе енергије или секундарних сировина, и поставе оквире за њихову ефикасну и сигурну примену у конвенционалним и новим технологијама. Употреба отпадних материјала у решавању проблема загађења животне средине перзистентним полутантима представља важан изазов у савременим истраживањима.

Отпадне љуштуре шкољки су извор еколошких ризика и велико оптерећење за приобална подручја услед природне акумулације, а посебно као најзасупљенија категорија чврстог отпада из све већег броја узгајалишта различитих врста шкољки за потребе људске исхране и постројења за њихову прераду широм света. С обзиром да су по саставу веома сличне кречњаку геолошког порекла, отпадне љуштуре морских шкољки имају потенцијал примене као замена за кречњак у широком спектру поцеса и производа. Досадашња испитивања су била усмерена на ефекте облика и величине зрна, као и примењених третмана љуштуре, на применљивост у производњи грађевинских материјала, декоративних предмета, сточне хране, папира, гуме, боја, фармацеутских производа и једињења калцијума. С обзиром да се сорпциони и неутрализациони капацитет природног кречњака традиционално користи у процесима пречишћавања вода загађених тешким металима и корекцији агрохемијских својстава киселог земљишта, актуелна су и истраживања примене отпадних љуштуре у сорпцији/стабилизацији тешких метала и других загађујућих материја. У највећем броју истраживања, испитивања су вршена применом синтетичких раствора јона метала, са акцентом на утврђивање капацитета и механизма сорпције појединих метала. рН вредности и концентрације изменљивог Са, уз смањење мобилности и биодоступности штетних метала, са позитивним утицајем на биолошка својства земљишта, раст и развој биљка.

У оквиру ове докторске дисертације први пут је урађена систематска анализа утицаја фактора процеса на ефикасност сепарације различитих јонских врста како из синтетичких раствора, тако и из реалне отпадне воде. Поред утицаја концентрације метала, времена контакта и рН раствора, испитани су и ефекти конкуренције између различитих метала и ефекти третмана љуштуре на различитим температурама, који до сада нису разматрани. Примењен је оригиналан приступ у планирању, поставци експеримената и интерпретацији експерименталних резултата. Развијена је вештачка неуронска мрежа, као математички модел који је омогућио описивање нелинеарних зависности између фактора процеса, одређивање параметара који су значајни за процес сепарације одабраних тешких метала и предикцију ефикасности сорпције на основу

познатих улазних параметара (концентрација полутанта, рН вредност раствора и време реакције). Експериментални дизајн је примењен у планирању експеримента пречишћавања реалне отпадне воде. На тај начин су, уз истовремено варирање нивоа више фактора процеса и статистичку анализа резултата, упоређени ефекти различитих фактора и извршена је селекција фактора који имају највећи утицај на одговоре система, што је посебно важно за оптимизацију процеса пречишћавања отпадних вода комплексног састава.

Примена љуштура, као адитива за ремедијацију земљишта, захтева не само детаљно познавање утицаја на дистрибуцију и биодоступност јона тешких метала, него и на доступност микроелемената и остала својства различитих типова земљишта. У том смислу, ова дисертација је дала оригиналан увид у ефекте примењене дозе љуштура на сва есенцијална физикохемијска и агрохемијска својства киселог и контаминираниог земљишта, а корелациона анализа омогућила је успостављање веза ширег значаја и применљивости између измењених својстава земљишта, дистрибуције и биодоступности тешких метала и микроелемената.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У овој докторској дисертацији цитирано је 388 литературних навода. Литература обухвата радове који су везани за процес сорпције, примену отпадних љуштура шкољки, са посебним освртом на примену у воденој средини и земљишту, загађење воде тешким металима и методе пречишћавања, загађење земљишта тешким металима и методама ремедијације. Укључени су и радови везани за коришћене математичке моделе, као што су неуронске мреже, експериментални дизајн и статистичка анализа резултата. Прегледом литературе докторске дисертације, може се закључити да кандидаткиња адекватно познаје област истраживања.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

План истраживања је реализован применом одговарајућих експерименталних техника, инструменталних метода и алата за анализу и обраду добијених резултата.

Методом рендгенске дифракционе анализе (XRD) одређен је минералoшки састав отпадних љуштура шкољки, пре и након термичких третмана, као и након реакције са воденим растворима метала. Идентификација површинских функционалних група полазног материјала извршена је техником инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR). Испитан је утицај различитих фактора (врсте и концентрације јона тешких метала, рН вредности раствора, времена интеракције, конкуренције јона метала у раствору, термичког третмана и гранулације љуштура) на сорбовану количину јона тешких метала из синтетичких раствора и реалне отпадне воде, у шаржним условима. Концентрација јона метала пре и након сорпције одређена је методом атомске апсорпционе спектрофотометрије (AAS). Испитан је утицај додавања различитих доза припремљених љуштура шкољки у кисело и контаминирано земљиште. Извршена је физикохемијска карактеризација земљишта пре и након третмана, као и љуштура шкољки – расподела величина честица (методом просејавања и пипетирања); текстура; вредност рН(H₂O) (метода EPA 9045D); електрична проводљивост (метода кондуктометрије); капацитет катјонске измене (амонијум-ацетатна метода); садржај доступног фосфора и калијума (амонијум-лактатна метода); укупан садржај угљеника, азота и сумпора (CHNOS елементарни анализатор); садржај CaCO₃ (калциметар по Scheibler-у) и садржај укупног органског угљеника (израчунат из разлике укупног и неорганског угљеника). Укупан садржај испитиваних елемената, након микроталасне дигестије узорка по методи US EPA 3051A, одређен је методом оптичке емисионе спектрометрије са индуктивно спрегнутом плазмом (ICP-OES), њихова дистрибуција у земљишту је одређена

методом секвенцијалне екстракције, док је биодоступност појединих елемената одређена методом ДТРА екстракције.

Добијени резултати су анализирани применом адекватних математичких модела и статистичких метода.

3.4. Применљивост остварених резултата

Примена отпадних љуштура морских шкољки у различитим производима и процесима је одрживи пут смањења количине отпада који се одлаже на депоније. Резултати добијени израдом ове докторске дисертације дају научну основу за примену отпадних љуштура шкољки у сепарацији и стабилизацији тешких метала који се могу наћи у воденој средини и земљишту. Структурне, повшинске и хемијске анализе су показале да је главна компонента од које се састоје љуштуре шкољки калцијум-карбонат високе чистоће, што овај материјал чини безбедним за употребу у процесима пречишћавања воде и ремедијације земљишта. Резултати анализе утицаја термичких третмана на састав љуштура, поред примене у сепарацији и стабилизацији тешких метала, од значаја су и за друге потенцијалне примене, као што су производња грађевинских материјала, неутрализација киселих гасова, катализа, хемијска и фармацеутска индустрија. Систематско испитивање утицаја процесних фактора пружило је увид у кинетику процеса сорпције, максималне сорпционе капацитете, утицај рН вредности средине, конкуренције између катјона метала, термичких третмана љуштура и њихове гранулације на сорпцију одабраних тешких метала из раствора. Добијени резултати представљају значајну базу података за оптимизацију процеса уклањања тешких метала из отпадних вода применом отпадних љуштура. Показано је да поред параметара специфичних за сорпциони процес и параметри специфични за метале, као независне променљиве, утичу на ефикасност уклањања метала и крајњу рН вредност. Развијени модел неуронске мреже са општом регресијом (GRNN) омогућио је успостављање нелинеарних зависности између фактора процеса и специфичних својстава катјона, одређивање значаја појединачних фактора и показао да се овакав приступ може успешно користити за предикцију ефикасности сорпције одабраних тешких метала и крајњих рН вредности раствора.

Холистичким приступом у анализи утицаја додатка отпадних љуштура у кисело и загађено земљиште, омогућен је увид у статистички значајне ефекте различитих третмана на есенцијална својства земљишта, дистрибуцију и биодоступност тешких метала. Тиме је постављена основа за селекцију оптималних доза које би, поред ин ситу стабилизације тешких метала, имале и друге позитивне ефекте на квалитет земљишта, не смањујући биодоступност микронутријената неопходних за раст и развој биљака.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Кандидаткиња Марија Егерић је током рада на докторској дисертацији, припремом и реализацијом експеримената, коришћењем различитих техника, анализом и обрадом добијених резултата показала интересовање, склоност и способност за самостално бављење научно-истраживачким радом. На основу досадашњег залагања и постигнутих резултата Комисија сматра да кандидаткиња поседује све квалитете неопходне за самосталан научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Резултати истраживања која су урађена у овој докторској дисертацији имају значајан научни допринос у:

- Повећању фундаменталних знања о капацитетима, кинетици и механизмима везивања одабраних јона тешких метала из водених раствора применом отпадних љуштура шкољки;
- Повећању знања о утицају параметара процеса, њихових интеракција, као и параметара карактеристичних за врсту метала, на ефикасност сепарације јона тешких метала из водених раствора;
- Унапређењу процеса пречишћавања вода претходним термичким третманима љуштура шкољки, успостављањем везе између примењене температуре, структуре и састава материјала и ефикасности сепарације јона тешких метала;
- Оптимизацији процесних фактора у циљу постизања максималне ефикасности третмана отпадне воде;
- Развоју неуронских мрежа у циљу предикције ефикасности третмана и крајњих рН вредности на основу познатих полазних параметара;
- Потпунијој карактеризацији љуштура морских шкољки са аспекта примене у земљишту;
- Бољем разумевању утицаја додавања отпадних љуштура шкољки на агрохемијска својства земљишта (рН, капацитета катјонске измене, електричне проводљивости, садржаја карбоната, органског угљеника и азота, као и доступности калијума и фосфора);
- Одређивању ефекта различитих доза отпадних љуштура шкољки на дистрибуцију и биодоступност одабраних тешких метала који су значајни са аспекта загађења земљишта и/или представљају важне микронутријенте;
- Успостављању корелација између физикохемијских својстава земљишта третираног различитим дозама љуштура шкољки, дистрибуције и биодоступности одабраних јона тешких метала;
- Оптимизацији дозе љуштура са аспекта унапређења укупног квалитета земљишта.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације су урађена на основу опсежне анализе литературе из области инжењерства заштите животне средине и на основу дефинисаних циљева. Примењена методологија истраживања која се односи на карактеризацију отпадног материјала пре и након процеса сорпције тешких метала, нетретираног и третираног земљишта, извођења сорпционих експеримената и испитивања утицаја примене отпадних љуштура као адитива у земљишту, широко је заступљена у литератури, те омогућава поређење резултата ових и других истраживања.

Први пут је детаљно испитан ефекат термичких третмана љуштура шкољки на ефикасност уклањања различитих врста катјона тешких метала из синтетичке и реалне отпадне воде. С обзиром на то да се у отпадним водама тешки метали налазе у смеши, испитан је и утицај конкуренције на селективност и капацитет отпадних љуштура шкољки. Анализа резултата сорпције јона метала при различитим сетовим експерименталних услова проширена је и употпуњена развојем модела вештачке неуронске мреже који омогућава предвиђање ефикасности сорпције и крајње рН вредности раствора, на основу познатих улазних параметара. Применом пуног факторског дизајна у експерименталној поставци и анализи третмана киселе отпадне воде из металуршке индустрије, одређен је и упоређен ефекат фактора процеса (тип љуштура (нетретиране/термички третиране), гранулација љуштура, однос чврсто/течно, време реакције),

као и њихових узајамних интеракција, одабрани су фактори највећег утицаја и оптимизовани њихови нивои у циљу потпуног уклањања јона метала присутних у отпадној води.

Посебно је важно истаћи да је овај отпадни и релативно доступан материјал, у поређењу са другим комерцијалним и алтернативним сорбентима, показао изузетно високе капацитете сорпције одабраних тешких метала под оптималним условима, а термички третмани су допринели побољшању ефикасности сепарације, како у синтетичкој, тако и у реалној отпадној води.

Показано је да отпадне љуштуре шкољки не садрже опасне материје које би се потенцијално могле излужити у земљиште, а због високог процента калцијум-карбоната представљају погодан материјал за ремедијацију земљишта загађеног тешким металима и поправку агрохемијских својстава киселих земљишта. Применом различитих доза отпадних љуштура шкољки као адитива у киселом, контаминираним земљишту, и критичком анализом њиховог утицаја, не само на биодоступност и дистрибуцију тешких метала у различитим фракцијама земљишта, већ и на промене есенцијалних агрохемијских својстава (ANOVA, Пирсонов тест најмање значајних разлика), омогућен је потпунији увид у процесе који се одвијају приликом ремедијације. Утврђено је да су љуштуре извор карбоната, органског угљеника и доступног фосфора у третираном земљишту, али и узрок повећања електричне проводљивости. Статистичком анализом је показано да се утицај додатка љуштура на стабилизацију тешких метала генерално огледа у повећању рН вредности земљишта, која је у негативној корелацији са најмобилнијом фракцијом тешких метала, као и са њиховим биодоступним концентрацијама. Детектоване значајне везе између својстава земљишта, дистрибуције и биодоступности испитиваних тешких метала, имају шири значај за развој метода ремедијације. Овај интегрални приступ ремедијацији указује на неопходност прелиминираних тестова при селекцији оптималне дозе љуштура за третман земљишта различитих типова и карактеристика, узимајући у обзир ризик од појаве прекомерне салинизације земљишта и смањења биодоступности микронутријената испод минималних вредности, при већим дозама љуштура.

С обзиром да рециклирање отпадних љуштура шкољки доприноси смањењу еколошких проблема изазваних њиховим одлагањем, као и заштити резерви природног кречњака, резултати ове дисертације, посебно они који проистичу из експеримената са реалним узорцима отпадне воде и загађеним земљиштем, доприносе афирмацији примене овог материјала за стабилизацију/сепарацију тешких метала.

4.3. Верификација научних доприноса

Из дисертације је публикован један рад у међународном часопису изузетних вредности (категорија M21a), један рад у врхунском међународном часопису (категорија M21) и један рад у истакнутом међународном часопису (категорија M22). Шест радова је саопштено на скуповима међународног значаја, од којих су два рада штампана у целини (категорија M33), а четири у изводу (категорија M34).

Категорија M21a:

1. **Egerić M.**, Smičiklas I., Dojčinović B., Sikirić B., Jović M., Šljivić-Ivanović M., Čakmak D.: Interactions of acidic soil near copper mining and smelting complex and waste-derived alkaline additives, - *Geoderma*, vol. 352, pp. 241-250, 2019 (IF(2019)= **4,848**) (ISSN 0016-7061) (DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.06.015).

Категорија M21:

1. **Egerić M.**, Smičiklas I., Mraković A., Jović M., Šljivić-Ivanović M., Antanasijević D., Ristić M.: Experimental and theoretical consideration of the factors influencing cationic pollutants retention by seashell waste, - *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 93, no. 5, pp. 1477–1487, 2017 (IF(2016)=3.135) (ISSN 0268-2575).

Категорија M22:

1. **Egerić M.**, Smičiklas I., Mraković A., Jović M., Šljivić-Ivanović M., Sokolović J., Ristić M.: Separation of Cu(II) ions from synthetic solutions and wastewater by raw and calcined seashell waste, - *Desalination and Water Treatment*, vol. 132, pp. 205–214, 2018 (IF(2016)=1,631) (ISSN: 1944-3994).

Категорија M33

1. **Egerić M.**, Smičiklas I., Mraković A., Jović M., Šljivić-Ivanović M.: Competitive removal of divalent Pb, Zn, Cu and Sr ions by aragonite seashell waste, -*Proceedings of the Physical Chemistry 2018*, Belgrade, Serbia, 2018, pp. 789–792 (ISBN: 978-86-82475-37-8).
2. Smičiklas I., **Egerić M.**, Jović M., Šljivić-Ivanović M., Mraković A., ''Zinc and strontium removal efficiency by thermally modified seashell waste'', -*Proceedings of the XIII International Mineral Processing and Recycling Conference*, Belgrade, Serbia, 2019, pp. 561-567 (ISBN 978-86-6305-091-4).

Категорија M34

1. **Egerić M.**, Smičiklas I., Ristić M.: Properties of seashell waste as a sorbent material for cationic pollutants, -*Book of Abstracts of the Fifteenth Young Researchers' Conference - Materials Sciences and Engineering*, Belgrade, Serbia, 2016, p. 19 (ISBN 978-86-80321-32-5).
2. **Egerić M.**, Smičiklas I., Antanasijević D.: Modelling of cation removal by seashell waste based on GRNN architecture, -*Book of Abstracts of the Sixteenth Young Researchers' Conference - Materials Sciences and Engineering*, Belgrade, Serbia, 2017, p. 20 (ISBN 978-86-80321-33-2).
3. **Egerić M.**, Smičiklas I., Jović M., Šljivić-Ivanović M.: Assessment of the applicability of raw and calcined seashells for the treatment of industrial wastewater, -*Book of Abstracts of the Seventeenth Young Researchers' Conference Materials Sciences and Engineering*, Belgrade, Serbia, 2018, p. 85, (ISBN: 978-86-80321-34-9).
4. **Egerić M.**, Smičiklas I., Jović M., Šljivić-Ivanović M., Sikirić B.: Influence of raw seashells on pH and distribution of selected heavy metals in acidic soil near copper mining and smelting complex, - *Book of Abstracts of the Eighteenth Young Researchers' Conference Materials Sciences and Engineering*, Belgrade, Serbia, 2019, p. 82 (ISBN: 978-86-80321-35-6).

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Кроз развој поступака третмана отпадних вода и контаминираног земљишта базираних на примени јефтиног, доступног и нетоксичног отпадног материјала, резултати истраживања спроведених у овој докторској дисертацији имају и фундаментални и практични значај. Научни допринос се огледа у повећању фонда знања о капацитетима, селективности, кинетици и механизмима везивања јона тешких метала неконвенционалним сорбентом, примени и развоју статичких и математичких модела у анализи утицаја фактора процеса, предикцији одговора система и оптимизацији услова сепарације/стабилизације јона тешких метала. Резултати истраживања су од значаја и за афирмисање практичне примене отпадних љуштура морских шкољки, како у заштите животне средине, тако и у другим гранама науке, технологије и индустрије.

Током израде докторске дисертације, кандидаткиња је стекла потребна знања и вештине за самосталан експериментални рад, анализу и дискусију добијених резултата у складу са научном литературом и академским стандардима. Адекватност примењене методологије и релевантност остварених резултата, потврђени су публикацијама у међународним часописима високог утицаја и излагањем резултата произашлих из докторске дисертације на међународним конференцијама.

На основу изложеног, Комисија сматра да докторска дисертација Марије Егерић, под називом „Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и земљишта применом отпадних љуштура шкољки“, представља значајан, оригинални научни допринос у области Инжењерства заштите животне средине. Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да се докторска дисертација под називом „Сепарација/стабилизација одабраних тешких метала из воде и земљишта применом отпадних љуштура шкољки“, кандидаткиње Марије Егерић, мастер инжењера заштите животне средине, прихвати, изложи на увид јавности и упуту на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

У Београду, 03.11.2021.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
Др Александра Перић-Грујић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....
Др Ивана Смичиклас, научни саветник
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“
- Институт од националног значаја за Републику Србију

.....
Др Мирјана Ристић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....
Др Михајло Јовић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“
- Институт од националног значаја за Републику Србију