

Факултет Технички факултет у Бору

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

(Број захтева)

Веће научних области техничких наука

(Назив већа научне области коме се захтев упућује)

(Датум)

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на одлуке о усвајању извештаја Комисије за оцену докторске дисертације и о именовању комисије за одбрану

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 4. Статута Универзитета у Београду ("Гласник Универзитета", број 186/15-пречишћени текст и 189/16), дате сагласност на одлуку о усвајању извештаја Комисије за оцену докторске дисертације:

КАНДИДАТ ЋУРО (Милан) ЧОКЕША

(име, име једног од родитеља и презиме)

студент докторских студија на студијском програму **Технолошко инжењерство**

пријавио је докторску дисертацију под називом:

Истраживање интеракције арсена и хуминских киселина из земљиштаиз научне области: **Технолошко инжењерство**

Универзитет је дана 12.12.2022. својим актом под бр. 61206-4827/2-22 дао сагласност на предлог теме докторске дисертације која је гласила:

Истраживање интеракције арсена и хуминских киселина из земљишта

Име и презиме ментора: **Др Снежана Шербула,**
редовни професор, Технички факултет у Бор

Комисија за оцену докторске дисертације именована је на седници одржаној **25.05.2023.** године одлуком факултета под бр. VI/4-8-7, у саставу:

	Име и презиме члана комисије	звање	научна област	Установа у којој је запослен
1.	Др Снежана Милић	ред. професор	Хемија, хемијска технологија и хемијско инжењерство	Технички факултет у Бору
2.	Др Марија Петровић Михајловић	ван. професор	Хемија, хемијска технологија и хемијско инжењерство	Технички факултет у Бору
3.	Др Мирјана Марковић	виши научни сарадник	Хемијска динамика	Институт за нуклеарне науке Винча
4.	Др Свјетлана Радмановић	ван. професор	Педологија	Пољопривредни факултет у Београду
5.	Др Ана Симоновић	доцент	Хемија, хемијска технологија хемијско инжењерство	Технички факултет у Бору

Напомена: уколико је члан Комисије у пензији навести датум пензионисања.

Датум стављања извештаја Комисије и докторске дисертације на увид јавности 29.06.2023. године

Наставно-научно веће факултета усвојило је извештај Комисије за оцену докторске дисертације на електронској седници одржаној дана 03.09.2023. године

Комисија за одбрану докторске дисертације именована је на електронској седници одржаној 03.09.2023. године одлуком факултета под бр. VI/4-10-46, у саставу:

	Име и презиме члана комисије	звање	научна област	Установа у којој је запослен
1.	Др Снежана Милић	ред. професор	Хемија, хемијска технологија и хемијско инжењерство	Технички факултет у Бору
2.	Др Марија Петровић Михајловић	ван. професор	Хемија, хемијска технологија и хемијско инжењерство	Технички факултет у Бору
3.	Др Мирјана Марковић	виши научни сарадник	Хемијска динамика	Институт за нуклеарне науке Винча
4.	Др Свјетлана Радмановић	ван. професор	Педологија	Пољопривредни факултет у Београду
5.	Др Ана Симоновић	доцент	Хемија, хемијска технологија хемијско инжењерство	Технички факултет у Бору

Напомена: уколико је члан Комисије у пензији навести датум пензионисања.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

- Прилози:
1. Одлука Наставно-научног већа о усвајању извештаја Комисије за оцену докторске дисертације и одлука о именовању Комисије за одбрану докторске дисертације
 2. Извештај Комисије о оцени докторске дисертације
 3. Примедбе на извештај Комисије о оцени докторске дисертације (уколико их је било) и мишљење Комисије о примедбама

Напомена: Факултет доставља Универзитету захтев са прилозима у електронској форми и у једном писаном примерку за архиву Универзитета

На основу чл. 49. Статута Техничког факултета у Бору, чл. 44. Правилника о докторским студијама на Техничком факултету у Бору и члана 20. став 11. Пословника о раду Наставно-научног већа Техничког факултета у Бору, Наставно-научно веће Факултета електронским изјашњавањем до 03. 09. 2023. године, донело је

ОДЛУКУ

I Усваја се Извештај Комисије за оцену докторске дисертације кандидата **Ђуре Чокеше**, дипл. инж. технологије, студента докторских академских студија студијског програма Технолошко инжењерство, под називом: „Истраживање интеракције арсена и хуминских киселина из земљишта“

II Универзитет у Београду је дана **12. 12. 2022. године** дао сагласност на предлог теме докторске дисертације.

III Радови из научних часописа са листе која је утврђена као релевантна за вредновање научне компетенције у одређеном научном пољу:

Категорија M21

1. **Čokeša, Đ.**, Radmanović, S., Potkonjak, N., Marković, M., Šerbula, S. (2023) **Soil humic acid and arsenite binding by isothermal titration calorimetry and Dynamic Light Scattering: Thermodynamics and aggregation**, Chemosphere 315, 137687.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137687> (IF(2021)=8,943 (Environmental Sciences (33/279))
(ISSN: 0045-6535)

Категорија M23

1. Jovanović, U.D., Marković, M.M., **Čokeša, D.M.**, Živković, N.V., Radmanović, S.B., **Self-aggregation of soil humic acids with respect to their structural characteristics**, Journal of the Serbian Chemical Society, 87 (6) (2022) 761-773.
2. Radmanović, S.B., Marković, M.M., Jovanović, U.D., Gajić-Kvašček, M.D., **Čokeša, D.M.**, Lilić, J.A. **Properties of humic acids from copper tailings 20 years after reclamation**, Journal of the Serbian Chemical Society, 85 (3) (2020) 407-419.

IV Одлуку доставити надлежном Већу научних области Универзитета у Београду, ради давања сагласности. Докторска дисертација из става 1. ове одлуке подобна је за одбрану након добијања сагласности именованог Већа Универзитета.

Доставити:

- именованом
- Већу научних области Универзитета у Београду
- студентској служби
- архиви

ПРЕДСЕДНИК
НАСТАВНО НАУЧНОГ ВЕЋА

ДЕКАН

Проф. др Дејан Таникић

Универзитет у Београду
Технички факултет у Бору
Број: VI/4-10-46
Бор, 04. 09. 2023. године

На основу чл. 49. Статута Техничког факултета у Бору, чл. 45. Правилника о докторским студијама на Техничком факултету у Бору и члана 20. став 11. Пословника о раду Наставно-научног већа Техничког факултета у Бору, Наставно-научно веће Факултета електронским изјашњавањем до 03. 09. 2023. године, донело је

О Д Л У К У

I Именује се Комисија за одбрану докторске дисертације кандидата **Ђуре Чокеше**, дипл. инж. технологије, студента докторских академских студија студијског програма Технолошко инжењерство, под називом: „Истраживање интеракције арсена и хуминских киселина из земљишта“, у саставу:

1. **др Снежана Милић**, редовни професор, Универзитет у Београду - Технички факултет у Бору, председник комисије;
2. **др Марија Петровић Михајловић**, редовни професор, Универзитет у Београду - Технички факултет у Бору, члан комисије;
3. **др Мирјана Марковић**, виши научни сарадник, Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке Винча, члан комисије;
4. **др Свјетлана Радмановић**, ванредни професор, Универзитет у Београду - Пољопривредни факултет;
5. **др Ана Симоновић**, доцент Универзитет у Београду - Технички факултет у Бору.

II Одлуку доставити надлежном Већу научних области Универзитета у Београду, ради давања сагласности. Докторска дисертација из става 1. ове одлуке подобна је за одбрану након добијања сагласности именованог Већа Универзитета.

Доставити:

- именованом
- Већу научних области Универзитета у Београду
- студентској служби
- архиви

ПРЕДСЕДНИК
НАСТАВНО НАУЧНОГ ВЕЋА

ДЕКАН

Проф. др Дејан Таникић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат комисије о урађеној докторској дисертацији кандидата **Ђуре Чокеше**,
дипл. инж. технологије

Одлуком Наставно-научног већа Техничког факултета у Бору, бр. VI/4-8-7 од 25.05.2023. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације кандидата **Ђуре Чокеше** под називом: „Истраживање интеракције арсена и хуминских киселина из земљишта”. Након прегледа достављене дисертације, пратећих материјала и разговора са кандидатом, Комисија подноси следећи:

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

Хронологија одобравања и израде дисертације одвијала се следећом динамиком:

✓ **12.10.2022.** - Под бројем VI-1/15-192 кандидат Ђуро Чокеша, дипл. инж. технологије, пријавио је тему докторске дисертације Катедри за хемију и хемијску технологију, Техничког факултета у Бору - Универзитета у Београду. Наставно–научном већу Техничког факултета у Бору предложена је Комисија за давање мишљења о научној заснованости предложене теме докторске дисертације.

✓ **28.10.2022.** - Одлуком број VI/4–1–14 Наставно–научног већа Техничког факултета у Бору - Универзитета у Београду, именована је Комисија за оцену научне заснованости предложене теме докторске дисертације кандидата.

✓ **25.11.2022.** - Одлуком број VI/4-2-4 Наставно–научног већа Техничког факултета у Бору - Универзитета у Београду, прихваћен је предлог Комисије о испуњености услова и о научној заснованости теме докторске дисертације, а за ментора је именована др Снежана М. Шербула, редовни професор Универзитета у Београду - Техничког факултета у Бору.

✓ **12.12.2022.** - Одлуком број 61206-4827/2-22 Веће научних области техничких наука Универзитета у Београду дало је сагласност на одлуку Наставно–научног већа Техничког факултета у Бору о прихватању теме докторске дисертације под називом: „Истраживање интеракције арсена и хуминских киселина из земљишта ” и именовању проф. др Снежане Шербуле за ментора.

✓ **16.05.2023.** - На седници Већа катедре за хемију и хемијску технологију Техничког факултета у Бору - Универзитета у Београду, потврђено је да је кандидат завршио израду

докторске дисертације, и Наставно–научном већу Техничког факултета у Бору - Универзитета у Београду предложене су Комисија за оцену и Комисија за одбрану докторске дисертације.

✓ **25.05.2023.** - Одлуком бр. VI/4-8-7 Наставно–научног већа Техничког факултета у Бору - Универзитета у Београду, именована је Комисија за оцену докторске дисертације кандидата Ђуре Чокеше, у саставу: др Снежана Милић, редовни професор, Универзитет у Београду - Технички факултет у Бору, председник комисије; др Марија Петровић Михајловић, ванредни професор, Универзитет у Београду - Технички факултет у Бору, члан комисије; др Мирјана Марковић, виши научни сарадник, Универзитет у Београду - Институт за нуклеарне науке Винча, члан комисије; др Свјетлана Радмановић, ванредни професор, Универзитет у Београду - Пољопривредни факултет у Београду, члан комисије, и др Ана Симоновић, доцент, Универзитет у Београду - Технички факултет у Бору, члан комисије.

1.2. Научна област дисертације

Докторска дисертација под називом **„Истраживање интеракције арсена и хуминских киселина из земљишта”** по предмету истраживања припада научној области технолошко инжењерство, као и ужој научној области Хемија, хемијска технологија и хемијско инжењерство, за коју је Технички факултет у Бору - Универзитета у Београду акредитован.

За ментора докторске дисертације одређена је др Снежана Шербула, редовни професор Техничког факултета у Бору - Универзитета у Београду. На основу искуства и досад објављених радова, проф. др Снежана Шербула је компетентна да руководи израдом докторске дисертације кандидата. Као аутор или коаутор, објавила је 27 радова у часописима са JCR/SCI листе, од којих је 23 рада категорије M20.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Ђуро Чокеша је рођен 07.02.1960. године у Горњем Примишљу, Република Хрватска, где је похађао првих шест разреда основне школе, док је седми и осми разред завршио у Лаћарку, општина Сремска Митровица. Средњу техничко-технолошку школу завршио је у Сремској Митровици. Факултет (прве две године студира на Технолошком факултету - Универзитета у Новом Саду, одељење у Сремској Митровици, а други део студија завршава на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, смер Хемијско инжењерство) је уписао школске 1978/79. године и дипломирао 1983. године одбраном дипломског рада са оценом 10. Дипломирањем на Технолошко-металуршком факултету са просечном оценом 8,36 стекао је стручни назив дипломирани инжењер технологије, који је касније у погледу права изједначен са академским називом мастер. Докторске академске студије уписао је школске 2015/16. године на Техничком факултету у Бору, студијски програм Технолошко инжењерство. Све испите предвиђене студијским програмом положио је са просечном оценом 9,89.

Од 01.06.1984. године до данас ради у Институту за нуклеарне науке „Винча“, Институту од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду, и тренутно је у звању стручног саветника.

Учешће на пројектима:

Пројекти које је финансирао Министарство науке Републике Србије (у даљем тексту МН):

Иновациони пројекат МН: И.13.0956 "Развој хомогених прахова на бази Al_2O_3 (кордијерит, мулит, спинел) сол-гел методом"; Координатор: Љиљана Костић-Гвозденовић, Технолошко-металуршки факултет, Београд (1995-1996);

Иновациони пројекат МН: И.3.1325 "Синтеза неоксидних керамичких прахова SiC и Si_3N_4 сол-гел методом"; Координатор: Љиљана Костић-Гвозденовић, Технолошко-металуршки факултет, Београд (1995-1996);

Пројекат Програма основних истраживања МН: 02Е28 "Физичкохемијска и радијациона истраживања дисперзних и полимерних система"; Руководилац: Слободан Миловић (1996-2000);

Пројекат Програма основних истраживања МН: 1978 "Сепарациона хемија у вишефазним системима"; Руководилац: Слободан Миловић (2002-2004);

Пројекат Програма технолошког развоја МН: БТР.5.07.0510Б "Развој метода за прераду воћа осмотском дехидратацијом"; Руководилац: проф. Владета Павасовић (2002-2004);

Пројекат Програма технолошког развоја МН: БТР.5.06.0537А "Мултифункционална валоризација и унапређење антропогено деградираних простора"; Руководилац: Драгана Дражић (2002-2004);

Пројекат Програма технолошког развоја МН - пројекти са задатом темом: ТД7033Б "Увођење система контроле водно-хемијског режима термоенергетских објеката"; Руководилац: Антоније Оџија (2005-2008);

Пројекат Програма основних истраживања МН: 142039 "Нове методе и технике за сепарацију и специјацију хемијских елемената у траговима, органских супстанци и радионуклида и идентификацију њихових извора"; Руководилац: Антоније Оџија (2006-2010);

ИИИ пројекти МН: III 43009 "Нове технологије за мониторинг и заштиту животног окружења од штетних хемијских супстанци и радијационог оптерећења"; Руководилац: Антоније Оџија (2011-2019);

Пројекат финансиран од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (Уговор број: 451-03-47/2023-01/ 200017; Програм: Животна средина и здравље, Подпрограм: Заштита од хемијских и физичких агенаса, Тема: Имобилизација неорганских и органских загађивача земљишним хуминским киселинама).

Кандидат је аутор или коаутор 18 радова публикованих у међународним часописима категорије М20 (5 радова категорије М21, 6 радова категорије М22, 5 радова категорије М23, 2 радова категорије М24), 29 саопштења на конференцијама међународног значаја категорије М30 (11 саопштења категорије М33 и 18 саопштења категорије М34), 6 радова публикованих у часописима националног значаја категорије М50 (катеорија М52), 20 саопштења на конференцијама националног значаја категорије М60 (6 саопштења категорије М63 и 14 саопштења категорије М64), као и 11 техничких решења (катеорија М85).

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата Ђуре Чокеше под називом: „**Истраживање интеракције арсена и хуминских киселина из земљишта**”, написана је на 70 страна (без прилога) и садржи 11 табела, 36 слика и 65 литературних навода. Дисертација је састављена од 9 поглавља, литературе и прилога:

1. Увод;
2. Особине хуминских киселина;
3. Везивање јона метала хуминским киселинама;
4. Термодинамичка испитивања везивања јона метала хуминским киселинама;
5. Особине арсена;
6. Опрема за испитивање;
7. Материјали и методе;
8. Резултати и дискусија;
9. Закључак;
Литература и
Прилози.

Дисертација садржи и захвалницу, Сажетак на српском и *Abstract* на енглеском језику, и у прилозима кратку биографију кандидата, потписане изјаве кандидата о ауторству, истовестности штампане и електронске верзије докторског рада и коришћењу докторске дисертације и наведен рад проистекао из дисертације.

По својој форми, садржају, као и добијеним резултатима, ова докторска дисертација у потпуности задовољава критеријуме и стандарде, како Техничког факултета у Бору, Универзитета у Београду, тако и самог Универзитета у Београду.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У поглављу **Увод** дефинисани су циљ и предмет ове докторске дисертације и наведене експерименталне методе коришћене у испитивањима. Наглашено је да добијени резултати и њихова тумачења дају значајан допринос оптимизацији процеса ремедијације земљишта контаминираних арсеном. Такође, дат је кратак опис хумусних супстанци и хуминских киселина, са нагласком на процесе њиховог настанка, особине, структуру, реактивност и еколошку функцију. Посебно је истакнута улога коју ова природна органска једињења, широко распрострањена у води, земљишту и седиментима, имају у контроли понашања загађивача у животној средини. Арсен је препознат као врло заступљен и изузетно токсичан загађивач, нарочито у околини града Бора, где је у високим концентрацијама присутан у ваздуху, води и земљишту. Сагласно томе, истакнут је значај истраживања интеракције арсена и хуминских киселина као најреактивнијих компоненти земљишта, а нарочито термодинамичких испитивања која су предмет ове докторске дисертације.

У поглављу **Особине хуминских киселина** детаљније су описани процес настанка и особине хумусних супстанци, укључујући њихову комплексну структуру, понашање у

различитим условима средине и интеракције са другим хемијским елементима и једињењима. У табели 1 приказана је подела хумусних супстанци на хуминске киселине (НА), фулво киселине и хумине, и описане су њихове сличности и разлике. Закључено је да су, без обзира на порекло и специфичне услове средине, просечне особине фракција хумусних супстанци врло сличне. Наведено је да су хуминске киселине врло важне компоненте земљишта због утицаја који имају на плодност, као и физичке и хемијске особине. Посебно је истакнуто да хуминске киселине, услед своје изражене реактивности, имају способност да граде стабилне комплексе са различитим металима. На сликама 4а и 4б приказани су објављени резултати досадашњих истраживања хуминских киселина.

У поглављу **Везивање јона метала хуминским киселинама** истакнут је значај комплексирања металних јона хуминским киселинама, због утицаја на задржавање и покретљивост металних загађивача у земљишту и водама. Приказан је најчешће коришћен модел везивања хидратисаног металног јона за карбоксилну функционалну групу хуминске киселине (једначина 1), утицај присуства металног јона на агрегацију хуминских киселина (слика 5), као и модел настајања сложеног комплекса везивањем агрегата хуминских киселина и јона метала (слика 6). На сликама 7а и 7б илустровани су досадашњи резултати истраживања објављени у овој области.

У поглављу **Термодинамичка испитивања везивања јона метала хуминским киселинама** уведене су основне термодинамичке величине које је неопходно одредити да би се упознао неки процес (спонтаност, реверзибилности, стабилности продуката, топлотни ефекти). Описана су два основна приступа одређивању ових важних параметара: термодинамичка испитивања утврђивањем равнотежних стања, тј. равнотежних изотерми, и термодинамичка испитивања мерењем топлотних промена, односно калориметријска мерења. На основу прегледа литературе, закључено је да су термодинамичка испитивања интеракције метала и хуминских киселина знатно заступљенија. Експериментална техника изотермалне титрационе калориметрије (ITC-Isothermal Titration Calorimetry), којом се мерење топлотних промена врши у адијабатским условима, посебно је наглашена, јер се она користи у овој докторској дисертацији. Укратко су описани принцип мерења топлотних промена применом ИТС и поступак одређивања термодинамичких параметара, као и ограничења и предности ове технике. Графички приказ објављених резултата добијених применом технике ИТС (слике 8а и 8б) недвосмислено показује да њена распрострањена примена почиње деведесетих година прошлог века, и то у областима биохемије, генетике и молекуларне биологије.

У поглављу **Особине арсена** истакнуто је да је изузетно токсичан и распрострањен арсен (As) врло опасан и штетан за животну средину и људско здравље. Наведени су неоргански и органски хемијски облици арсена присутни у животној средини. Констатовано је да су неорганске врсте токсичније од органских, као и да су арсенити (As(III)) токсичнији, растворљивији и мобилнији у поређењу са арсенатима (As(V)). На слици 9а приказана је расподела броја објављених радова посвећених испитивању арсена по годинама, а на слици 9б по областима истраживања. Очигледно је да су ови радови најзаступљенији у екологији, хемији и медицини. У потпоглављу *Везивање арсена и хуминских киселина* истакнуто је да су се многи аутори бавили истраживањем интеракције арсена и хуминских киселина

коришћењем различитих експерименталних техника. Сажето су описана нека од ових испитивања и приказани детаљи о броју објављених радова по годинама и областима истраживања (слике 10а и 10б). Евидентно је да је највећи број радова посвећених испитивању интеракције As и хуминских киселина објављен у областима екологије и хемије. Уколико се претраживање литературе сведе на испитивање интеракције арсенита и хуминских киселина (слике 11а и 11б), као резултат се добија само 16 радова објављених у периоду од 2001. до 2023. године. Ако се преглед литературе односи искључиво на испитивање интеракције арсенита и хуминских киселина техником ИТС, истакнуто је да се добијају само два објављена рада, и да је у једном од њих публикован део резултата проистеклих из ове докторске дисертације. У наставку је дата анализа извршеног претраживања литературе, као и закључци који се из те анализе могу извести. Такође, наведено је да је интеракција арсенита са хуминским киселинама изабрана као предмет ове докторске дисертације, због његове израженије тосичности и мобилности у животној средини.

У поглављу **Опрема за испитивање** детаљно су описани инструменти коришћени у току експерименталног рада (монитор термалне активности, аутоматски титратор, уређај за мерење величине честица и зета потенцијала), као и процедуре мерења (слике 12-22, 25). Приказана је блок шема система за ИТС мерења (слика 23), као и алгоритам управљања овим мерењима (слика 24) развијен за потребе ове докторске дисертације.

У поглављу **Материјали и методе рада** наглашено је да термодинамички подаци о интеракцији арсена и хуминских киселина нису доступни и да је евидентна потреба да се овај процес испита. Приказани су локалитети узорковања (слике 26 и 27) два типа земљишта из којих су изоловане две испитиване хуминске киселине. Прва је добијена из техносола рекултивисаног јаловишта Рударско-топионичарског басена Бор (данас: *Serbia Zijin Bor Copper doo Bor*), а друга из лептосола пореклом из околине Неготина. Трећа хуминска киселина је стандардна (IHSS - International Humic Substances Society) и изолована је из земљишта Elliot soil. Наведена је метода којом је извршено издвајање хуминских киселина из земљишта, а резултати карактеризације су приказани табеларно (табеле 4-7). Описани су поступци припреме раствора арсенита и узорака хуминских киселина. Слика 28. приказује заступљеност хемијских врста тровалентног арсена у зависности од рН вредности раствора. На основу закључака да рН у току титрационих експеримената не прелази вредност 9 и да су у раствору присутне само неутралне врсте As(III), за описивање експерименталних резултата испитиване интеракције изабран је теоријски модел вишеструких нереагујућих места (MNIS- Multiple Non-Interacting Sites). Дате су једначине теоријског модела, описана је његова примена на експерименталне резултате, као и процедура израчунавање термодинамичких величина. Методе мерења топлоте испитиване интеракције (ИТС), средњег динамичког пречника честица (*динамичко расејање светлости* - DLS (Dynamic Light Scattering)) и зета потенцијала (*ласер Додплер електрофореза* - LDE (Laser Doppler Electrophoresis)) детаљно су описане.

Поглавље **Резултати и дискусија** се састоји од четири потпоглавља, у оквиру којих је приказана детаљна анализа добијених резултата. Графички приказ одређивања термодинамичких параметара применом теоријског MNIS модела на термограм експериментално добијен ИТС мерењима илустрован је на слици 29. Термограми генерисани

ИТС мерењима за све три испитиване хуминске киселине, као и промена топлоте реакције при свакој додатој количини раствора As(III) у функцији односа моларних наелектрисања, приказани су на сликама 30а-32а и 30б-32б, респективно. На основу добијених коефицијената корелације, закључено је да се MNIS модел може успешно користити за представљање испитиваног процеса интеракције. Применом овог модела добијене су вредности промене енталпије, константе и стехиометрије реакције, које су, са израчунатим вредностима промене Gibbs-ове слободне енергије и ентропије, приказане у табели 8. На основу анализе ИТС термограма и добијених термодинамичких параметара констатовано је да је реакција везивања арсенита и испитиваних хуминских киселина егзотермна, енталпијски фаворизована и спонтанa. Изражен афинитет ка везивању и спонтаност реакције недвосмислено указују на формирање комплекса As(III)-НА. Водонична веза је потврђена као доминантан тип интеракције у овом комплексу на основу топлоте реакције везивања добијене ИТС мерењима, и вредности енталпије реакције проистекле из примене MNIS модела. Шематски приказ могућих начина везивања присутних врста арсенита са карбоксилним и фенолним функционалним групама хуминских киселина, дат је на слици 34. Са циљем да се што потпуније испита интеракција арсенита и испитиваних хуминских киселина, извршена су и мерења средњег динамичког пречника (Z_{av}) и зета потенцијала (ZP). Зависности ZP раствора As(III) (слика 35) и зета потенцијала и Z_{av} хуминских киселина (слика 36) од рН вредности детаљно су описане у тексту. На основу вредности ZP и Z_{av} приказаних у функцији односа моларних наелектрисања (слике 30ц-32ц и 30д-32д), дато је тумачење промене ових величина у току титрационог процеса. Наглашено је да добијени термодинамички и реакциони параметри везивања As(III) и НА указују да се комплекси формирају на рН вредностима типичним за земљиште, што потврђује евидентан утицај хуминских киселина на повећану покретљивост и редуковану биорасположивост арсенита у земљишту.

У оквиру поглавља **Закључак** наведени су најважнији закључци проистекли на основу добијених резултата у дисертацији и њихове исцрпне дискусије. Истакнуто је да резултати ове докторске дисертације значајно доприносе бољем познавању утицаја хуминских киселина на понашање арсена у животној средини, као и на могуће примене у рекултивацији загађених подручја.

У **Литератури** је дат преглед коришћене и цитиране литературе.

У **Прилозима** су поред наведених, дате и табеле прорачуна за примену MNIS модела за све испитиване хуминске киселине.

На крају дисертације је дата кратка биографија кандидата, потписане изјаве кандидата о ауторству, истоветности штапане и електронске верзије докторског рада и коришћењу докторске дисертације и наведен рад проистекао из дисертације.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Контаминација земљишта и вода неорганским загађивачима је, услед њихове изражене токсичности и перзистентности, светски значајан проблем. Рударство, индустрија и пољопривреда су најважнији антропогени извори неорганских загађивача у животној средини. Арсен је екстремно токсичан неоргански загађивач који у земљиште и воде доспева захваљујући поменутиим антропогеним активностима, као и из неких природних извора. Присуство арсена у животној средини представља озбиљан ризик за људско здравље, чак и при ниским концентрацијама.

Експлоатацијом рудних налазишта и пирометалуршком производњом бакра из сулфидних руда, арсен, а нарочито арсенит као његова токсичнија и мобилнија хемијска врста, доспева у земљиште, воду и ваздух. Због тога су испитивања његове интеракције са компонентама животне средине од изузетног значаја.

Познато је да хуминске киселине, као најреактивнија фракција земљишта, имају особину да реагују са различитим неорганским и органским загађивачима, па тако и са арсеном. Због недостатка литературних података који би детаљно описали комплексну интеракцију арсенита и хуминских киселина изолованих из земљишта, потреба за овим испитивањима је врло изражена. Комплексност овог процеса везивања условљена је постојањем различитих хемијских врста арсенита у зависности од рН вредности средине, као и сложеним особинама хуминских киселина.

Са циљем да се интеракција арсенита и хуминских киселина детаљно опише и одреде сви релевантни параметри везивања, у експерименталном раду су коришћене три методе испитивања. Додатно, примењен је и одговарајући математички модел.

Резултати добијени у току израде ове докторске дисертације представљају свеобухватан приступ испитивању интеракције арсенита и хуминских киселина и као такви дају значајан и оригиналан допринос савременим научним истраживањима.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Током израде докторске дисертације под називом: „**Истраживање интеракције арсена и хуминских киселина из земљишта**”, кандидат **Ђуро Чокеша** је извршио преглед постојеће релевантне литературе и цитирао радове који су у оквиру области теме дисертације. Већину литературних навода представљају радови новијег датума, објављени у врхунским међународним часописима, што указује на актуелност изабране теме. У наставку Реферата наведене су неке од најзначајнијих публикација коришћене у дисертацији:

Bissen, M., Frimmel, F. (2003), Arsenic – a review. Part I. Occurrence, toxicity, speciation, mobility, Acta Hydrochim. Hydrobiol., 31 (1) 9-18.

Bryan, N. D., Hesketh, N., Livens, F. R., Tipping, E., Jones, M. N. (1998), Metal ion-humic substance interaction: A thermodynamic study, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (1) 95-100.

Catrouillet, C., Davranche, M., Dia, A., Bouhnik-Le Coz, M., Pédrot, M., Marsac, R., Gruau, G. (2015), Thiol groups controls on arsenite binding by organic matter: New experimental and modeling evidence, Journal of Colloid and Interface Science, 460, 310-320.

Catrouillet, C., Davranche, M., Dia, A., Bouhnik-Le Coz, M., Demangeat, E., Gruau, G. (2016), Does As(III) interact with Fe(II), Fe(III) and organic matter through ternary complexes?, *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, 470, 153-161. 10.1016/j.jcis.2016.02.047. insu-01277130.

Chianese, S., Fenti, A., Iovino, P., Musmarra, D., Salvestrini, S., (2020), Sorption of Organic Pollutants by Humic Acids: A Review, *Molecules*, 25, 918; doi: 10.3390/molecules25040918.

Davies, G., Ghabbour, E., A. (2001), Humic Acids: Marvelous Products of Soil Chemistry, *Journal of Chemical Education*, 78 (12), 1609-1614.

Fakour, H., Lin, T. (2014 B), Experimental determination and modeling of arsenic complexation with humic and fulvic acids, *Journal of Hazardous Materials*, 279, 569-578.

Jones, M. N., Bryan, N. D. (1998), Colloidal properties of humic substances, *Advances in Colloidal and Interface Science*, 78, 1-48.

Jovanović, U. D., Marković, M. M., Cupać, S. B., Tomić, Z. P. (2013), Soil humic acid aggregation by dynamic light scattering and laser Doppler Electrophoresis, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 176, 674-679, DOI: 10.1002/jpln.201200346.

Ko, I., 4Davis, A.P., Kim, J.-Y., Kim, K.-W. (2007), Effect of contact order on the adsorption of inorganic arsenic species onto hematite in the presence of humic acid, *J. Hazard. Mater.*, 141, 53-60.

Koopal, L. K., van Riemsdijk, W. H., Kinniburgh, D. G. (2001), Humic matter and contaminants. General aspects and modeling metal ion binding, *Pure Appl. Chem.*, 73 (12), 2005-2016.

Lenoble, V., Dang, D. H., Loustau Cazalet, M., Mounier, S., Pfeifer, H.-R., Garnier, C. (2015), Evaluation and modeling of dissolved organic matter reactivity toward AsIII and AsV – Implication in environmental arsenic speciation, *Talanta*, 134, 530-537.

Loosli, F., Vitorazi, L., Berret, J.F., Stoll, S. (2015), Isothermal titration calorimetry as a powerful tool to quantify and better understand agglomeration mechanisms during interaction processes between TiO₂ nanoparticles and humic acids, *Environmental Science: Nano*, 2, 541-550.

Martin, M., Celi, L., Barberis, E., Violante, A., Kozak, L. M., Huang, P. M. (2009), Effect of humic acid coating on arsenic adsorption on ferrihydrite-kaolinite mixed systems, *Can. J. Soil Sci.*, 89, 421-434.

Warwick, P., Inam, E., Evans, N. (2005), Arsenic's Interaction with Humic Acid, *Environmental Chemistry*, 2 (2) 119-124.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

Методе коришћене у докторској дисертацији „Истраживање интеракције арсена и хуминских киселина из земљишта”, сматрају се адекватним за истраживања у овој области. Земљиште је узорковано уобичајеним поступком. Издвајање хуминских киселина из узорака земљишта извршено је модификованом стандардном процедуром и цитирани су одговарајући литературни наводи. У експерименталном раду су коришћене следеће методе:

1. Мерење топлоте интеракције техником изотермалне титрационе калориметријом (ИТС). Мерења топлоте интеракције извршена су титрацијом раствора хуминских киселина одређене запремине и дефинисане концентрације раствором арсенита познате концентрације.

Титрант се додавао у одређеним деловима запремине у задатим временским интервалима. Процес је извођен у реакционој ћелији микрокалориметра при адијабатским условима. Као резултат су добијени карактеристични термограми, који представљају промену генерисане или апсорбоване топлоте у току титрације, па самим тим и промену енталпије реакције. Провера валидности резултата добијених при ИТС експериментима извршена је титрацијом 0,2 М раствора три(хидроксиметил)метиламина раствором 0,0409 М HCl.

2. Мерење средњег динамичког пречника честица техником динамичког расејања светлости (DLS).

3. Мерење зета потенцијала техником ласер Doppler електрофорезе (LDE).

Методе 2. и 3. су коришћене са циљем да се стекне увид у промене зета потенцијала и средњег динамичког пречника агрегата у току титрације. Под идентичним условима као код ИТС експеримената, мерења применом ових техника изведена су при сваком додавању инкремента запремине раствора арсенита у суспензију хуминске киселине.

Математичко моделовање резултата ИТС експеримената извршено је применом MNIS теоријског модела, који је изабран на основу закључка да најадекватније описује природу интеракције. Примена овог модела омогућила је одређивање термодинамичких и реакционих параметара, при чему су добијени задовољавајући фактори корелације.

3.4. Применљивост остварених резултата

На основу прегледа доступне научне литературе која се односи искључиво на испитивање интеракције арсенита и хуминских киселина техником ИТС, утврђено је су објављена само два рада и да је у једном од њих публикован део резултата проистеклих из ове докторске дисертације. Сагласно томе, очигледно је се добијени резултати са великим успехом могу применити у бољем познавању природе испитиване интеракције. Такође, како остварени резултати доприносе сагледавању утицаја хуминских киселина на мобилност арсена у животној средини и његову доступност живим организмима, очигледна је и евентуална примена у проналажењу погоднијих решења за рекултивацију загађених земљишта.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Претходно учешће у реализацији многих научно–истраживачких пројеката, велики број досадашњих објављених радова, самостално извођење експерименталних мерења, успешна анализа добијених резултата и њихово математичко моделовање, публиковање рада у врхунском међународном часопису, као и завршетак докторске дисертације, недвосмислено указују на способност кандидата **Ђуре Чокеше** за самостални научни рад. Кандидат је током израде дисертације у потпуности овладао методологијом научно–истраживачког рада.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Израдом ове дисертације остварен је значајан научни допринос у области технолошког инжењерства и заштите животне средине, који се огледа се у следећем:

- ✓ одређивању топлоте и промене енталпије реакције, на основу којих је закључено да је интеракција арсенита и хуминских киселина егзотерман процес; вредности енталпијске промене указују на претпоставку водоничне везе, као доминантног типа интеракције;
- ✓ одређивању константе реакције, чија вредност указује на изражен афинитет везивања арсенита и хуминских киселина;
- ✓ одређивању стехиометријског односа реактаната, што је омогућило потврду претпостављене водоничне везе;
- ✓ коришћењу теоријског MNIS модела у описивању испитиване реакције; овај математички модел до сада није примењен на процес везивања арсенита и хуминских киселина;
- ✓ одређивању промене Gibbs- слободне енергије реакције, која указује на спонтаност процеса;
- ✓ одређивању промене ентропије реакције; поређењем вредности енталпијске и ентропијске промене, закључено је да је испитивани процес везивања енталпијски фаворизован;
- ✓ процени могућности коришћења добијених резултата у рекултивацији загађених земљишта.

Резултати ове докторске дисертације пружају значајан допринос науци о животној средини, јер се познавањем интеракције арсенита и хуминских киселина може предвидети, а самим тим и усмерити кретање арсенита у земљишту.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Предмет, циљеви и задаци истраживања, постављени пре израде дисертације, остварени су у потпуности. Добијени резултати пружају недостајуће и врло значајне информације о процесу интеракције арсенита и хуминских киселина у земљишту. Експериментална техника изотермалне титрационе калориметрије, у комбинацији са помоћним техникама (DLS и LDE), показала се као изузетно корисна и применљива у овој врсти истраживања. Применом изабраног математичког модела (MNIS) добијени су термодинамички параметри реакције и успешно описан процес везивања арсенита и хуминских киселина. Практичан значај добијених резултата у области технолошког инжењерства и заштите животне средине је очигледан и своди се на њихову евентуалну примену у рекултивацији загађених подручја.

Научни допринос докторске дисертације је верификован публикавањем радова у научним часописима категорије M20, као и саопштењима на скуповима међународног значаја категорије M33.

Рад у међународном часопису изузетних вредности (M21)

1. **Čokeša, Đ., Radmanović, S., Potkonjak, N., Marković, M., Šerbula, S. (2023) Soil humic acid and arsenite binding by isothermal titration calorimetry and Dynamic Light Scattering: Thermodynamics and aggregation**, *Chemosphere* 315, 137687.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137687>
(IF(2021)=8,943 (Environmental Sciences (33/279))
(ISSN: 0045-6535)

Рад у међународном часопису (M23)

1. Jovanović, U.D., Marković, M.M., **Čokeša, D.M.**, Živković, N.V., Radmanović, S.B., **Self-aggregation of soil humic acids with respect to their structural characteristics**, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 87 (6) (2022) 761-773.
2. Radmanović, S.B., Marković, M.M., Jovanović, U.D., Gajić-Kvašček, M.D., **Čokeša, D.M.**, Lilić, J.A. **Properties of humic acids from copper tailings 20 years after reclamation**, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 85 (3) (2020) 407-419.

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33)

1. **Đuro Čokeša**, Mirjana Marković, Nebojša Potkonjak, Branka Kaluđerović, Svjetlana Radmanović, Snežana Šerbula, **ARSENITE–SOIL HUMIC ACID BINDING BY ISOTHERMAL TITRATION CALORIMETRY: THERMODYNAMICS AND MNIS MODEL**, 29th International Conference Ecological Truth and Environmental Research 2022-EcoTer 2022, 21-24 June 2022, Soko Banja, Serbia, *Proceedings*, 121.
2. **Đ. Čokeša**, M. Marković, M. Gajić-Kvašček, B. Kaluđerović, S. Radmanović, S. Šerbula **ISOTHERMAL TITRATION CALORIMETRY STUDY OF As(III) BINDING TO HUMIC ACIDS**, 28th International Conference Ecological Truth and Environmental Research 2020-EcoTer 2020, 16-19 June 2020, Kladovo, Serbia, *Proceedings*, 171.

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Докторска дисертација кандидата **Ђуре Чокеше**, дипл. инж. технологије, под називом **„Истраживање интеракције арсена и хуминских киселина из земљишта”**, представља савремен, оригиналан и значајан научни допринос у области технолошког инжењерства и заштите животне средине. Комисија закључује, да је урађена дисертација написана према стандардима научно-истраживачког рада, као и да испуњава све услове предвиђене Законом о високом образовању, Стандардима за акредитацију, као и Статутом Универзитета у Београду - Техничког факултета у Бору. У дисертацији, предмет и циљеви истраживања су јасно наведени и остварени, а приказани резултати су применљиви у пракси. На основу прегледане докторске дисертације, Комисија за оцену урађене докторске

дисертације закључује, да кандидат **Ђуро Чокеша, дипл. инж. технологије**, испуњава све законске и остале услове за одбрану докторске дисертације и предлаже Наставно–научном већу Универзитета у Београду - Техничког факултета у Бору, да се дисертација прихвати, изложи на увид јавности у законски предвиђеном року и упути на усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду, као и да након завршетка ове процедуре, позове кандидата на усмену одбрану.

У Бору, јуна 2023. године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

.....
Др Снежана Милић, редовни професор
Универзитет у Београду - Технички факултету Бору, председник комисије

.....
др Марија Петровић Михајловић, ванредни професор
Универзитет у Београду - Технички факултет у Бору, члан комисије

.....
др Мирјана Марковић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду - Институт за нуклеарне науке Винча, члан комисије

.....
др Свјетлана Радмановић, ванредни професор
Универзитет у Београду - Пољопривредни факултет у Београду, члан комисије

.....
др Ана Симоновић, доцент
Универзитет у Београду - Технички факултет у Бору, члан комисије

Универзитет у Београду
ТЕХНИЧКИ ФАКУЛТЕТ У БОРУ
Број: VI/1-21/4
Бор, 01.10.2021.

На основу члана 109. Закона о високом образовању и члана 101. Статута Универзитета у Београду, доносим

Р Е Ш Е Њ Е

Чокеша Ђури, бр. индекса 16/2015, студенту на докторским академским студијама, студијски програм: **Технолошко инжењерство**, продужује се рок за завршетак студија до истека рока у троструком броју школских година потребних за реализацију студијског програма, односно до краја школске 2023/24. године.

Доставити:

- именованом
- студентској служби



ДЕКАН

Проф. др Нада Штрбац