

## ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

## ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

<b>I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ</b>
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Датум и орган који је именовао комисију Наставно-научно веће Природно-математичког факултета у Новом Саду на 9. седници одржаној 19.04.2019. године именовало је Комисију за оцену докторске дисертације под насловом <i>”Синтеза, карактеризација и примена сорбената на бази гвожђа и мангана за уклањање арсена из воде”</i> кандидата Мсц Јасмине Никић.</li> <li>2. Састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање, датума избора у звање и назив факултета, установе у којој је члан комисије запослен: <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <b>др Александра Тубић</b>, ванредни професор, Заштита животне средине, 01.01.2018., Природно-математички факултет у Новом Саду - председник</li> <li>2. <b>др Јасмина Агбаба</b>, редован професор, Заштита животне средине, 01.07.2015., Природно-математички факултет у Новом Саду - ментор</li> <li>3. <b>др Маријана Крагуљ Исаковски</b>, ванредни професор, Заштита животне средине, 01.11.2018., Природно-математички факултет у Новом Саду - члан</li> <li>4. <b>др Malcolm Watson</b>, доцент, Заштита животне средине, 13.07.2017., Природно-математички факултет у Новом Саду- члан</li> <li>5. <b>др Марина Шћибан</b>, редовни професор, Биотехнологија, 13.02.2014., Технолошки факултет у Новом Саду - члан</li> </ol> </li> </ol>
<b>II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ</b>
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Име, име једног родитеља, презиме: Јасмина, Бранислав, Никић</li> <li>2. Датум рођења, општина, држава: 25.01.1986., Нови Сад, Република Србија</li> <li>3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив Природно-математички факултет, Мастер академске студије заштите животне средине, Мастер аналитичар заштите животне средине.</li> <li>4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија 2012., Докторске академске студије заштите животне средине</li> <li>5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: /</li> <li>6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: /</li> </ol>
<b>III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:</b>
<p>„Синтеза, карактеризација и примена сорбената на бази гвожђа и мангана за уклањање арсена из воде“</p>

#### IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Докторска дисертација је написана на српском језику (латиница), а извод је дат на српском и енглеском језику. Обим докторске дисертације је 181 страна куцаног текста и садржи 8 поглавља, 20 табела, 61 слика, 1 прилог и 294 библиографске јединице.

Докторску дисертацију чине следеће целине: 1. Увод; 2. Арсен у води за пиће; 3. Примена сорпционих процеса за уклањање арсена из воде; 4. Експериментални део; 5. Резултати и дискусија; 6. Закључак; 7. Литература; 8. Прилог. На почетку дисертације је Захвалница, Листа скраћеница и Садржај. На крају је дата кратка Биографија кандидаткиње и Кључна документацијска информација на српском и енглеском језику.

Предмет истраживања ове докторске дисертације је:

- синтеза и карактеризација сорбената на бази гвожђа и мангана, односно Fe-Mn бинарна оксида и испитивање њиховог сорпционог потенцијала за уклањање As(III) и As(V) у третману воде за пиће;
- утврђивање да ли новосинтетисани сорбенти по питању ефикасности могу конкурисати комерцијално доступним и другим широко коришћеним сорбентима који се примењују у третману вода.

У складу са тим специфични циљеви рада били су усмерени на:

- синтезу сорбената на бази гвожђа и мангана;
- карактеризацију синтетисаних сорбената применом различитих инструменталних техника и метода;
- одређивање сорпционог капацитета синтетисаних сорбената за As(III) и As(V) и механизма сорпције;
- испитивање утицаја водених матрикса на сорпцију As(III) и As(V) на синтетисаним сорбентима.

#### V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

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

**Увод.** У овом поглављу је у основним цртама указано на проблематику присуства арсена у подземним водама, као ресурсима воде за пиће и неопходност примене одговарајуће технике којом би се садржај арсена у води смањио испод прописаних вредности. Посебан осврт је дат на примену сорпционих процеса, као најподобнијих за уклањање арсена у третману воде за пиће, укључујући и преглед различитих сорбената. На крају, дефинисан је циљ истраживања.

**Арсен у води за пиће.** У овом поглављу приказани су теоријски оквири релевантни за проблем истраживања. Овај део садржи преглед литературе везан за арсен у ресурсима воде за пиће, утицај арсена на квалитет воде за пиће и здравље људи, законску регулативу везану за арсен у води за пиће. Осим тога приказан је и преглед најчешће примењиваних конвенционалних техника за уклањање арсена. Литературни преглед је актуелан, опсежан, али у исто време у потпуности усмерен на проблем истраживања.

**Примена сорпционих процеса за уклањање арсена из воде за пиће.** У овом поглављу направљен је детаљан преглед о различитим сорбентима који се примењују за уклањање арсена из воде, при чему је посебан осврт дат на сорбенте на бази гвожђа и мангана. Осим тога, дат је преглед литературе везан за механизам сорпције арсена на сорбентима на бази гвожђа и мангана, укључујући и утицај фактора релевантних за уклањање арсена процесом сорпције (pH вредност воде и присуство компетитивних аниона у води). Литература која је обрађена у овом поглављу је актуелна и у потпуности у складу са проблематиком истраживања.

**Експериментални део.** У овом поглављу је дат детаљан опис експерименталних процедура које су коришћене за реализацију циљева рада. Дат је детаљан поступак синтезе десет сорбената на бази гвожђа и мангана, укључујући четири Fe-Mn бинарна оксида, четири сорбента са магнетним својствима, грануловани активни угаљ (*eng. granulated activated carbon, GAC*) и биополимер *Chitosan*, који су модификовани са Fe-Mn бинарним оксидом. Приказане

су примењене методе карактеризације синтетисаних сорбената али и друге аналитичке методе укључујући и технике извођења сорпционих експеримената.

Експериментални поступци су приказани јасно и са довољно детаља.

**Резултати и дискусија.** У овом поглављу детаљно су приказани и дискутовани резултати истраживања, која су спроведена у три фазе. У првој фази вршена је синтеза десет сорбената на бази гвожђа и мангана (четири Fe-Mn бинарна оксида са различитим Fe:Mn молским односом (1:1, 3:1, 6:1 и 9:1, четири магнетна композита (Mag, Mag-Fe, Mag-Mn и Mag-FeMn) и Chitosan и GAC који су модификовани са Fe-Mn бинарним оксидом (Chit-FeMn и GAC-FeMn)). У наставку, приказани су резултати примењених инструменталних техника и метода карактеризације синтетисаних сорбената (SEM/EDS, FTIR, XRD, BET, одређивање тачке нултог наелектрисања). У другој фази испитиван је механизам сорпције арсена на синтетисаним сорбентима. У ту сврху коришћени су и представљени су резултати примене одговарајућих кинетичких модела и модела сорпционих изотерми, укључујући и FTIR спектре сорбената пре и након сорпције арсена. У трећој фази испитан је утицај различитих фактора релевантних за сорпцију арсена на синтетисаним сорбентима (pH вредности, одабраних аниона), укључујући и испитивања спроведена на реалним узорцима подземне воде. На крају, приказани су и резултати испитивања могућности регенерације синтетисаних сорбената и потенцијал њихове поновне употребе.

Редослед потпоглавља, структура изложеног материјала и начин приказа постигнутих научних резултата су сагласни са очекиваним резултатима датим у извештају о оцени подобности теме за израду докторске дисертације.

**Закључак.** У овом поглављу јасно и сумарно су приказани добијени резултати и закључци који се односе на рад у целини.

**Литература.** У овом поглављу наведена је коришћена литература која је актуелна и свеобухватна.

**Прилози.** Ово поглавље садржи 126 табела које омогућавају преглед и лакше праћење резултата истраживања.

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

1. **Nikić, J.**, Watson, M., Tubić, A., Kragulj Isakovski, M., Maletić, S., Mohora, E., Agbaba, J. (2019) Arsenic removal from water using a one-pot synthesized low cost mesoporous Fe-Mn modified biosorbent. *Journal of Serbian Chemical Society* **84(3)**, 327-342. (M23)
2. **Nikić, J.**, Agbaba, J., Watson, M., Tubić, A., Šolić, M., Maletić, S., Dalmacija, B. (2019) Arsenic Adsorption On Fe-Mn Modified Granular Activated Carbon (GAC-FeMn): Batch and Fixed-Bed Column Studies. *Journal of Environmental Science and Health Part A* **54(3)**, 168-178. (M23)
3. **Nikić, J.**, Agbaba, J., Watson, M., Maletić, S., Molnar-Jazić, J., Dalmacija, B. (2016) Adsorption mechanism of As(V) and As(III) on Fe-Mn binary oxides in synthetic and real water matrices. *Water Science and Technology: Water Supply* **16**, 992-1001. (M23)
4. **Nikić, J.**, Agbaba, J., Tubić, A., Watson, M., Maletić, S., Dalmacija B. (2016) Chitosan coated with Fe-Mn binary oxide: a new generation sorbent for arsenic removal. 2 *IWA Specialist Groundwater Conference*, Beograd, Jarsoslav Černi Institute for Development of Water Resources, 9-11 Jun, 2016, pp 212-216, ISBN 978-86-82565-46-8. (M33)
5. **Nikić, J.**, Agbaba, J., Watson, M., Maletić, S., Molnar-Jazić, J., Dalmacija, B (2015) Adsorption mechanism of As(V) and As(III) on Fe-Mn binary oxides in synthetic and real water matrices. 7 *Eastern European Young Water Professional Conference, Beograd*, 17-19 September, 2015, pp 153-161, ISBN 978-86-82565-46-8. (M33)
6. **Nikić J.**, Agbaba J., Watson M., Tubić A., Rončević S., Dalmacija B. (2018) Arsenic Removal from Water Using a Hybrid Adsorbent: Fe-Mn Binary Oxide Impregnated with Granular Activated Carbon, *Proceedings of the IWA 10th Eastern European Young Water Professionals Conference, Zagreb, Croatia*, 7-12 May 2018, pp 169-170, ISBN: 978-953-8168-23-9. (M34)
7. Agbaba J., **Nikić J.**, Tubić A., Watson M., Maletić S., Dalmacija B. (2016) A comparative study of As(III) and As(V) adsorption behaviours on different Fe-Mn based adsorbents. *Proceedings of 2nd International Conference and Expo on Separation Techniques*, September 26-28, Valencia, Spain,

pp82. ISSN: 2157-7064. Izdavač: Conference Series Ltd. (M34)

8. **Nikić, J.**, Agbaba, J., Tubić, A., Watson, M., Maletić, S., Dalmacija B. (2016) Effect of competitive ions on the arsenic removal from water by nanostructured Fe-Mn binary oxide. *2 International and Croatian Scientific and Professional Conference, Water for All*, Osijek, 18 mart, 2016, 98-98, ISBN 978-86-82565-46-8. (M34)
9. **Nikić, J.**, Agbaba, J., Popadić, N., Kerkez, Đ., Watson, M., Maletić, S., Dalmacija, B. (2015) Uklanjanje arsena sorpcijom na modifikovanom granulovanom aktivnom uglju. *XV međunarodna konferencija Vodovodni i kanalizacioni sistemi*, Jahorina, Pale, str. 51-57, ISBN:978-86-82931-71-3. (M63)
10. **Nikić, J.**, Bašić, N., Šolić, M., Rončević, S., Tubić, A., Agbaba, J., Dalmacija, B. (2018) Primena zeleno sintetsisanih nanočestica magnetita za uklanjanje arsena iz podzemne vode. *Knjiga apstrakata VI Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“*, V-10, ISBN 978-86-7031-493-1. (M64)
11. **Nikić, J.**, Agbaba, J., Watson, M., Maletić, S., Lončarski, M., Popadić, N., Tubić, A., Dalmacija, B. (2016) Uklanjanje arsena iz podzemne vode primenom in situ formiranog Fe-Mn binarnog oksida. *Knjiga apstrakata IV Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“*, ISBN-978-86-7031-412-2 (M64)

## VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

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

- Методом преципитације, успешно су синтетисана четири Fe-Mn бинарна оксида са различитим Fe:Mn молским односима 1:1, 3:1, 6:1 и 9:1. Комбинацијом хетерогене нуклеационе технике и преципитације, синтетисана су и четири сорбента магнетних својстава (Mag, Mag-Fe, Mag-Mn Mag-FeMn). Модификацијом биополимера *Chitosana* и GAC са Fe-Mn бинарним оксидом, методом преципитације, развијена су преостала два сорбената Chit-FeMn односно GAC-FeMn. Физичко-хемијском карактеризацијом синтетисаних сорбената установљено је да се Fe-Mn бинарни оксиди и магнетни материјали, карактеришу релативно великим специфичним површинама (109-300 m<sup>2</sup>/g) и запреминама мезопора (0,144-0,403 cm<sup>3</sup>/g), док је код Chit-FeMn уочена најмања специфична површина и запремина мезопора (1,99 m<sup>2</sup>/g; 0,014 cm<sup>3</sup>/g). Специфична површина и запремина микропора од 996 m<sup>2</sup>/g и 0,394 cm<sup>3</sup>/g, респективно, утврђена је код GAC- FeMn. Установљено је да је фазна структура синтетисаних Fe-Mn бинарних оксида слична са ферихидратом, док је у структури магнетних сорбената утврђено присуство магемита ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Дифракционом анализом Chit-FeMn и GAC-FeMn је показано да је Fe-Mn бинарни оксид на површини *Chitosana* односно GAC у аморфном облику.
- Механизам сорпције As(III) и As(V) на синтетисаним сорбентима је сложена комбинација површинске хемисорпције, која се одвија кроз гранични слој честица сорбената и унутарчестичне дифузије. Томе у прилог ишли су и резултати FTIR анализе којима је потврђено да се сорпција arsena на синтетисаним сорбентима остварује кроз интеракције хидроксилних група гвожђа присутних на површини сорбената и arsena. Додатно, установљено је да се за разлику од сорпције As(V), сорпција As(III) на сорбентима који поред оксида гвожђа садрже и оксиде мангана (Fe-Mn бинарни оксиди, Mag, Mag-Fe, Mag-Mn Mag-FeMn, Chit-FeMn и GAC-FeMn) одвија у два корака. У првом кораку As(III) се оксидује до As(V) док у другом кораку, оксидовани As(V) механизмом лигандне измене формира комплексе на површини ових сорбената.
- Афинитети сорпције Fe-Mn бинарних оксида (на основу K<sub>d</sub> вредности) опадали су у низу за As(III): Fe-Mn 3:1 > Fe-Mn 1:1 > Fe-Mn 6:1 > Fe-Mn 9:1 односно за As(V): Fe-Mn 6:1 > Fe-Mn 3:1 > Fe-Mn 9:1 > Fe-Mn 1:1. Код магнетних композита, K<sub>d</sub> вредности за As(III), опадале су у низу: Mag-FeMn > Mag-Mn > Mag > Mag-Fe. Слично афинитет сорбената за As(V), опадао је на следећи начин: Mag-FeMn > Mag > Mag-Fe > Mag-Mn. У поређењу са неимпрегнираним, K<sub>d</sub> вредности биле су далеко веће код обложених материјала, Chit-FeMn и GAC-FeMn, што је указало на значајан допринос Fe-Mn бинарног оксида сорпционом капацитету неимпрегнираних медија за As(III) и As(V).
- Највећи негативни утицај на сорпцију оба облика arsena на свим синтетисаним сорбентима уочен је код фосфата, док је утицај нитрата и хлорида, у свим случајевима био без већег значаја. Утицај анјона на сорпцију As(III) и As(V), на Fe-Mn бинарним оксидима, магнетним

материјалима, Chit-FeMn као и на сорпцију As(V) на GAC-FeMn, опадао је у низу: фосфати > силикати > карбонати > сулфати > нитрати > хлориди. Слично, утицај испитиваних ањона на сорпцију As(III) на GAC-FeMn је опадао на следећи начин: фосфати > силикати > сулфати > карбонати > нитрати > хлориди.

- Утицај хуминске киселине, као главне структурне компоненте ПОМ, на сорпцију As(III) и As(V) на Fe-Mn бинарним оксидима (посебно на Fe-Mn бинарном оксиду са Fe:Mn молским односом 3:1), односно на магнетном композиту модификованим овим оксидом, (Mag-FeMn), био је без већег значаја. Значајан утицај хуминске киселине установљен је при сорпцији As(III) на Chit-FeMn и GAC-FeMn, док утицај хуминске киселине на овим сорбентима није уочен при сорпцији As(V).
- Испитивањима сорпције арсена из реалног узорка подземне воде, коју је поред арсена карактерисао и висок садржај природне органске материје (35 µg As/l; 5,54 mg DOC/l) установљен је велики потенцијал Fe-Mn бинарног оксида са Fe:Mn молским односом 3:1 и Mag-FeMn. Супротно томе, мањи потенцијал за сорпцију арсена установљен је при сорпцији арсена на Chit-FeMn и GAC-FeMn.
- Применом смеше NaCl-NaOH-NaOCl односно применом 0,1 M и 0,5 M раствора NaOH, синтетисани сорбенти се могу једноставно и ефикасно регенерисати и вишеструко применити, што је од изузетног значаја са еколошког и економског аспекта. Најмање смањење сорпционог капацитета и за As(III) и за As(V) након пет циклуса сорпције-десорпције, установљено је код бинарног оксида са Fe:Mn молским односом 3:1 и Mag-FeMn. Супротно овим сорбентима, повећањем броја сорпционо-десорпционих циклуса, капацитети GAC-FeMn и Chit-FeMn за As(III) и за As(V) су се значајније смањили.

Добијени резултати указују да сорбенти синтетисани у овом раду, Fe-Mn бинарни оксиди и магнетни композити, посебно Mag-FeMn, могу бити ефикасна и економична алтернатива скупим комерцијалним сорбентима и другим софистицираним технологијама. Висок оксидациони и сорпциони капацитет ових материјала, који обезбеђује истовремено уклањање оба оксидациона облика арсена даје велику предност овим сорбентима и чини их веома атрактивним и обећавајућим у третману вода. Додатни бенедит синтетисаних магнетних сорбената, пре свега Mag-FeMn огледа се у његовој једноставној сепарацији из воденог медијума и рецикулацији у систему. Главна предност синтетисаних Chit-FeMn и GAC-FeMn поред већ поменутог потенцијала за конверзију As(III), огледа се у могућности њихове примене као ефикасне филтрационе испуне.

#### **VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА**

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

Напомена: На основу извештаја тестирања докторска дисертација у библиотеци Природно-математичког факултета на плагијаризам коришћењем софтвера iThenticate (<http://www.ithenticate.com>) утврђен је индекс сличности (*eng. similarity index*) од 9% (према упутству произвођача све вредности испод 15% представљају оригиналан рад), што потврђује оригиналност докторске дисертације.

#### **IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:**

1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме? Докторска дисертација је написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.
2. Да ли дисертација садржи све битне елементе? Докторска дисертација садржи све битне елементе научно-истраживачког рада.
3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци Узимајући у обзир техно-економске аспекте, сорпција се сматра најподобнијом техником за уклањање арсена у третману воде за пиће. Премда је широк спектар сорбената за уклањање арсена из воде доступан, потреба за развојем материјала који комбинују оксидациони и сорпциони потенцијал, и применом којих се може обезбедити висок степен уклањања оба оксидациона облика арсена (As(III) и As(V)) и на тај начин елиминисати потреба за предтретманом (у виду предоксидације) још увек постоји. У складу са тиме, ова докторска дисертација допринела је развоју нових материјала, а који пак могу бити ефикасна и алтернатива скупим комерцијалним сорбентима и другим софистицираним технологијама за уклањање арсена. Висок оксидациони и сорпциони капацитет ових материјала, који обезбеђује истовремено уклањање арсена, посебно токсичнијег As(III), даје велику предност свим сорбентима синтетисаним у овом раду и чини их веома атрактивним и обећавајућим у третману вода. Додатни допринос представља синтеза сорбената, пре свега магнетних композита, и огледа се у могућности њихове једноставне сепарације из воденог медијума и рецикулације у систему. Главна предност синтетисаних Chit-FeMn и GAC-FeMn поред већ поменутог потенцијала за конверзију As(III), огледа се у могућности њихове примене као ефикасне филтрационе испуне.
4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања Комисија није уочила недостатке дисертације који би утицали на резултате истраживања и мишљења је да су постављени циљеви у потпуности испуњени.
<b>X ПРЕДЛОГ:</b>
На основу укупне оцене дисертације, комисија предлаже:
Комисија предлаже да се прихвати позитивна оцена докторске дисертације под насловом <i>"Синтеза, карактеризација и примена сорбената на бази гвожђа и мангана за уклањање арсена из воде"</i> и да се кандидату Јасмини Никић одобри одбрана.

Нови Сад,  
23.04.2019.

#### ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

---

др Александра Губић, варедни професор Природно-математичког факултета у Новом Саду, председник

---

др Јасмина Агбаба, редивни професор Природно-математичког факултета у Новом Саду, ментор

---

др Маријана Крагуљ Исаковски, ванредни професор Природно-математичког факултета у Новом Саду, члан

---

др Малколм Вотсон, доцент Природно-математичког факултета у Новом Саду, члан

---

др Марина Шћибан, редовни професор Технолошког факултета у Новом Саду, члан