

ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ИЗВЕШТАЈО ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
<ol style="list-style-type: none"> 1. Датум и орган који је именовао комисију Наставно-научно веће Природно-математичког факултета у Новом Саду на седници одржаној 20.07.2020. године именовало је Комисију за оцену докторске дисертације под насловом „Потенцијал примене стабилисаног и „зеленом“ синтезом продукованог нано гвожђа (0) за ремедијацију седимента контаминираног металима” кандидата Мсц Наташе Слијепчевић. 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"> 1. др Божо Далмација, редовни професор, ужа научна област Хемија (Хемијска технологија и Заштита околине), 18.03.1996., ПМФ у Новом Саду - председник 2. др Драгана Томашевић Пилиповић, ванредни професор, ужа научна област Заштита животне средине, 01.02.2020., ПМФ у Новом Саду - ментор 3. др Срђан Рончевић, редовни професор, ужа научна област Хемијска технологија, 17.10.2017., ПМФ у Новом Саду - члан 4. др Ђурђа Керкез, ванредни професор, ужа научна област Заштита животне средине, 03.03.2020., ПМФ у Новом Саду – члан 5. др Александар Дошић, доцент, ужа научна област Неорганска и нуклеарна хемија, 09.09.2016., ТФ Зворник, Универзитет у Источном Сарајеву– члан
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
<ol style="list-style-type: none"> 1. Име, име једног родитеља, презиме: Наташа, Сениша, Слијепчевић 2. Датум рођења, општина, држава: 14.08.1989., Сарајево, Босна и Херцеговина 3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив Природно-математички факултет, Мастер академске студије хемије-контрола квалитета и управљање животном средином, Мастер хемичар-контрола квалитета и управљање животном средином 4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија 2013., Докторске академске студије заштите животне средине 5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: / 6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: /
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:
<p>„Потенцијал примене стабилисаног и „зеленом“ синтезом продукованог нано гвожђа (0) за ремедијацију седимента контаминираног металима“</p>

IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Дисертација припада научној области заштите животне средине. Предмет истраживања ове докторске дисертације је синтеза и примена нано гвожђа (0) стабилизованог нативном глином и синтетисаног „зеленом“ методом за имобилизацију токсичних метала из контаминираног седимента. Поред лабораторијских реализовала су се и пилот истраживања. Испитивање се спроводило на реалном (природном) матриксу, седименту Великог бачког канала, који је током дужег временског периода био под утицајем непречишћених индустријских отпадних вода. Дисертација је написана на српском језику (латиница), а извод је дат на српском и енглеском језику. Обим докторске дисертације је 165 стране куцаног текста и садржи 7 поглавља, 30 табела, 71 слику, и 219 библиографске јединице. Чине је следећих седам поглавља: 1. Увод; 2. Општи део; 3. Експериментални део; 4. Резултати и дискусија; 5. Закључак, 6. Литература, као и један прилог.

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 дат приказ проблематике седимента загађеног металима, указано је на неопходност, односно на избор одговарајућег третмана ремедијације. Такође, јасно је дат преглед досадашњих истраживања на тему наноматеријала, тј. нано гвожђа (0) и дефинисан је циљ истраживања.

Општи део. У овом поглављу детаљно су приказани сви теоријски оквири релевантни за проблем истраживања. Општи део садржи преглед понашања метала у седименту, законску регулативу за процену квалитета седимента, преглед третмана стабилизације/солидификације и имобилизационих агенаса, укључујући и наноматеријале, преглед лабораторијских тестова излуживања, као и третмана на пилот скали. Литературни преглед је актуелан, опсежан, али у исто време и у потпуности усмерен на проблем истраживања.

Експериментални део. У овом поглављу је дат детаљан опис експерименталних процедура које су коришћене за реализацију циљева рада. Дат је опис седимента на коме је примењена техника стабилизације/солидификације, опис конвенционалне и зелене синтезе и карактеризације наноматеријала, опис припреме с/с смеша као и примењених аналитичких метода. Експериментални поступци су приказани јасно и са довољно детаља.

Резултати и дискусија. Приказани су резултати карактеризације нано Fe(0) стабилизованог нативном глином и “зеленог” нано Fe(0), као и седимента Великог бачког канала (ВБК). У оквиру лабораторијског експеримента, ефикасности стабилизације седимента помоћу наноматеријала, приказани су резултати процене токсичности као и расподела метала на основу секвенцијалне екстракционе процедуре, оцена ефикасности третмана контаминираног седимента Великог бачког канала са NC-nZVI (енг. *Native clay nano zero-valent iron*) као и оцена ефикасности третмана контаминираног седимента Великог бачког канала са OL-nZVI (енг. *Oak Leaf nano zero-valent iron*) и ML-nZVI (енг. *Mulberry Leaf nano zero-valent iron*). У оквиру експеримента на пилот скали приказани су резултати испитивања хидрауличке проводљивости смеша, карактеризације и контроле процедурних вода и смеша након третмана. 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.

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

1. Slijepčević N., Kerkez Dj., Tomašević Pilipović D., Bečelić-Tomin M., Dalmacija B., Krčmar D. (2018). Use of two different approaches to the synthesis of nano zero valent iron for sediment remediation. *Global NEST Journal*, 21(4), 455-460. (M23)
2. Slijepčević N., Tomašević Pilipović D., Kerkez Đ., Bečelić-Tomin M., Krčmar D., Rončević S., Dalmacija

- B. (2017). Characterization of Leachate from Contaminated Sediment After Treatment by Stabilization/Solidification. *Water Research and Management*, 7(2), 27-31. (M24)
3. **Sljepčević N.**, Tomašević Pilipović D., Kerkez Dj., Spasojević J., Krčmar D., Dalmacija B., Bečelić-Tomin M. (2017). Characterization of solidification/stabilization sediment treatment with native clay – pilot plant scale. *Programme and Book of Abstracts of The 12th Conference for Young Scientists in Ceramics (CYSC-2017)*, October 18-21, Faculty of Technology, Novi Sad, ISBN 978-86-6253-082-0, str. 123. (M33)
 4. **Sljepčević N.**, Kerkez Dj., Tomašević Pilipović, D., Bečelić-Tomin M., Dalmacija B., Krčmar, D. (2017). Use of two different approaches to the synthesis of nano zero valent iron for sediment remediation. *15th International Conference on Environmental Science and Technology CEST 2017*, Global Nest University of the Aegean (Greece) South Aegean Region in collaboration with University of Salerno (Italy) Imperial College London(UK) Rhodes, Greece, 31 August - 2 September 2017. (M34)
 5. **Sljepčević N.**, Tomašević Pilipović D., Dalmacija B., Bečelić-Tomin M., Kerkez Đ., Rončević S., Spasojević J. (2015). Ispitivanje efikasnosti stabilizacije sedimenta sa „zelenim“ nanomaterijalom primenom testova izluživanja. *International student conference on environmental sciences, ISCES'15*, Zagreb, Hrvatska, 13-15. Novembar, 2015. Organizatori: Udruga za zaštitu okoliša i održivi razvoj RIO Zagreb. (M63)
 6. **Sljepčević N.**, Tomašević Pilipović D., Dalmacija B., Bečelić-Tomin M., Kerkez Đ., Rončević S., Spasojević J. (2016). Primena zelenog nanometrijala kao imobilizacionog agensa prilikom remedijacije kontaminiranog sedimenta. *Knjiga radova i apstrakata IV Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine „DOCENT DR MILENA DALMACIJA“*, 01-02.04.2016. Novi Sad. Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine i Fondacija Docent dr Milena Dalmacija. (M63)

VII ZAKЉUČCI OДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

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

- *Bottom up* методом су успешно синтетисана три наноматеријала NC-nZVI, OL-nZVI и ML-nZVI. Како је нано Fe(0) сколно процесима агломерације, циљ је био синтетисати стабилније наночестице, где се нативна глина показала као добро средство за облагање и стабилизацију. Услед примене токсичних хемикалија конвенционалном синтезом нано Fe(0), приступило се и „зеленој“ методи редуције применом екстракта лишћа храста и црног дуда („зелени“ наноматеријали). Карактеризацијом је утврђено да специфична површина зелено продукованих наноматеријала је знатно мања него добијених у хемијској реакцији са NaBH₄. Наночестице стабилисане нативном глином су показале добру дисперзију на површини нативне глине, сферни облик честица, без приметне агломерације. Уколико посматрамо зелене наноматеријале примећено је да наночестице храста имају равномернију дистрибуцију, док је код наночестица синтетизованих помоћу екстракта лишћа црног дуда ипак примећена блага агломерација. Добијени резултати могу се објаснити чињеницом да концентрације полифенола у екстрактима лишћа играју кључну улогу у формирању коначних структура и величина наночестица гвожђа. Будући да је утврђен проценат инхибиције луминисценције *Vibrio fischeri* bakterija био нижи од 50%, потврђено је да су зелени наноматеријали нетоксични и применљиви за даљу ремедијацију медијума животне средине.
- Процена токсичности као и расподела метала на основу секвенцијалне екстракционе процедуре примењена је након стабилизације седимента наноматеријалима. Као најефикасније су се показале смеше 1% NC-nZVI, 5% OL-nZVI и 5% ML-nZVI. Уколико се као критеријум ефикасности третмана посматра проценат излужених метала онда се третман седимента са NC-nZVI показао врло ефикасан, с обзиром да проценат излуживања оба метала у свим смешама није прелазео 3%, док су проценти били нешто виши у случају OL-nZVI (6%) и ML-nZVI (8%). Све смеше са аспекта концентрације оба метала се сматрају неопасним отпадом. Ако посматрамо средње вредности коефицијента дифузије можемо закључити да су метали (бакар и никл) умерено мобилни. На основу добијених вредности средњег индекса излуживања све смеше задовољавају критеријум за безбедно одлагање на санитарне депоније. На основу примењених екстракционих тестова излуживања све смеше задовољавају критеријуме у погледу концентрације метала регулисаних TCLP и WET процедуром и налазе се испод прописаних граничних вредности, док поређењем са граничним вредностима DIN 38414-4 теста сматрају неопасним отпадом.
- рН вредности процедурних вода углавном су се кретале од 6,12 до 8,65, док вредности електропроводљивости износе знатно ниже од 1000μS/cm. Концентрације соли (сулфата и хлорида) у процедурној води свих посматраних смеша су варилале на почетку експеримента на пилот скали, при чему су вредности на крају циклуса овлаживања биле ниже и устаљених

вредности. Вредности хемијске (ХПК), биолошке потрошње кисеоника (БПК) и укупног органског угљеника су нам помогле у циљу проучавања промена органских материја у процедурној води. Са аспекта свих смеша, процедурна вода задовољава прописане граничне вредности за ХПК и БПК₅, док једино пак смеша са 10% додатог цемента као имобилизационог агенса, не задовољава граничну вредност прописану за ХПК. Према граничним вредностима Уредбе о површинским и подземним водама и седименту, поређењем са вредностима добијеним за укупан органски угљеник, можемо закључити да се смеше сврставају у III и IV класу вода, које се могу претходно пречистити, или користити за рекреацију и наводњавање без третмана. Поређењем вредности излужених метала са граничним вредностима долази се до закључка да сви метали у случају свих смеша задовољавају прописане критеријуме. Вредности теста токсичности у процедурној течности за све смеше задовољавају критеријум, и сматрају се нетоксичним.

- Након третмана на пилот скали, вршило се испитивање c/c смеша у циљу додатне потврде ефикасности третмана и потенцијалног излуживања метала. рН вредност смеша седимента и имобилизационих агенаса након пилот третмана се углавном кретала у опсегу од 6,86 до 8,29. Измерене вредности електропроводљивости за све смеше су износиле мање од 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Анализирањем псеудо-укупног садржаја метала утврђено је да сви третиранни узорци показују смањење концентрације метала у односу на почетни узорак третираног седимента Великог бачког канала. На основу резултата секвенцијалне екстракције, проценат свих метала у првој кисело-растворљивој фракцији у свим смешама био мањи од 10% при чему ове смеше представљају веома низак ризик по животну средину. Резултати теста токсичности указују да ниједан од узорака не представља ризик по акватичну средину и људско здравље. На основу SEM микрографија, долазимо до закључка да су све смеше показале врло компактну структуру, погодну за “заробљавање” метала, односно њихово везивање унутар c/c смеша, и тиме спречавање њиховог даљег излуживања у животну средину. Анализом добијених XRD дифрактограма идентификована су C-S-H и C-A-H једињења код свих конвенционалних материјала (глина, летећи пепео, цемент) који су кориштени у третману стабилизације/солидификације. Такође су идентификовани кварц (Q), мусковит (M), доломит (D) и фенгит (F) који потичу из седимента ВБК и јављају се у свим анализираним узорцима. У случају наноматеријала присутни су пикови оксида гвожђа: магнетит (Fe_2O_3), магнетит (Fe_3O_4), вустит (FeO) који настају при додатку наноматеријала у седимент, при чему даље поменути формиран оксиди гвожђа реагују са металима, спречавајући њихово ослобађање из смеша. Све посматране смеше имају задовољавајућу притисну чврстоћу јер су добијене вредности изнад 0,35 МПа.

Као генерални закључак ове докторске дисертације треба истаћи да се наноматеријали стабилисани нативном глином и продуктовани зеленом синтезом поред већ доказано конвенционалних материјала, могу успешно користити за стабилизацију седимента загађеног тешким металима. Процес се успешно показао при лабораторијским условима, а такође и приликом пилот третмана, односно након пилот третмана није дошло до повећаних концентрација излуживања метала из c/c смеша, као ни деградације смеша након процеса овлаживања током шест месеци.

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: Текст дисертације је проверен у библиотеци Природно-математичког факултета применом софтвера за детекцију плагијаризма iThenticate, при чему је утврђена вредност резултујућег индекса сличности 30%.

Тестирање је показало висок проценат преклапања са општим делом докторске дисертације, и то са докторском дисертацијом Драгане Томашевић (7%), докторском дисертацијом Весне

Гвоић (4%), докторском дисертацијом Дејана Крчмара (4%), докторском дисертацијом Наташе Варга (3%), докторском дисертацијом Софије Погуберовић (3%), докторском дисертацијом Милене Далмација (3%), и докторском дисертацијом Ђурђе Керкез (1%). Сва преклапања са поменути докторским дисертацијама огледају се у коришћењу истих или сродних литературних навода у погледу стандардних описа физичко-хемијских карактеристика седимента и постојећих врста третмана седимента, као и описа досадашњих истраживања у погледу коришћених материјала за третман седимента.

Незнатан проценат преклапања у експерименталном делу и делу резултати и дискусија потврђују оригиналност ове 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**

Обзиром да се наноматеријали сматрају релативно новом и иновативном технологијом која може да се користи приликом ин-ситу или ех-ситу ремедијационих процеса ипак су у фокусу интересовања већ неколико година. Међутим, о потреби за даљим истраживањима из ове области говори велики број резултата истраживања који се и даље објављује. Ова докторска дисертација представља оригинални научни допринос на пољу заштите животне средине са неколико аспеката: сва истраживања су спроведена на реалном узорку седимента са значајним одговарајућим садржајем метала како би се установила могућност примене одабраних третмана у реалним условима. Доказано је да се наноматеријали стабилисани нативном глином и продуктовани зеленом синтезом могу ефикасно користити за имобилизацију метала из загађеног седимента. Процес се успешно показао при лабораторијским условима, а такође и приликом пилот третмана, односно након пилот третмана није дошло до повећаних концентрација излуживања метала из с/с смеша, као ни деградације смеша након процеса овлаживања током шест месеци. Основни транспортни механизам излуживања метала је дифузија са аспекта бакра, док су вредности за никл доста ниже од прописане вредности од 0,4 при чему је механизам површинског спирања карактеристичнији за ове смеше седимента са NC-nZVI. У већини случајева, након површинског спирања, даљи механизам излуживања контаминаната је под контролом дифузије кроз поре чврсте фазе. Зелени наноматеријали су показали да је главни механизам излуживања за све смеше дифузија. Овај процес игра улогу код компактираних материјала који имају малу пермеабилност и порозност. У том случају дифузија је ограничавајући транспортни корак пре него што контаминанти буду даље транспортовани процесом адвекције (процес захватања контаминаната водом која пролази кроз и око материјала). Брзина дифузије зависи од градијента концентрације посматране компоненте између чврсте фазе и водене фазе која је с њим у контакту као и од времена.

На основу свега наведеног, овако тертирани седимент се може безбедно одлагати на депоније, или пак искористити за „контролисану“ употребу, изградњу путева, каменолома, помоћних објеката и слично. Резултати су допринели у циљу трајнијег решавања питања одлагања загађеног (измуљеног) речног седимента, при чему се у процесу стабилизације/солидификације добијају производи са додатом вредношћу неумањеног квалитета. Наноматеријали синтетисани у овом раду на бази екстракта лишћа биљака доприносе како очувању животне средине, тако и економичности примене ремедијационе технике. Захваљујући великој специфичној површини, малим димензијама честица и великом капацитету за имобилизацију тешких метала представљају ефикасну алтернативу комерцијално доступним материјалима, што их чини веома атрактивним и обећавајућим у будућности при третману речног седимента загађеног тешким металима. Стабилизацијом наночестица гвожђа продужава се реактивност и век трајања њихове потенцијалне примене у третману ремедијације седимента.

На основу комплетног увида у докторску дисертацију кандидата Наташе Слијепчевић, Комисија сматра да дисертација има све елементе оригиналног научног рада, да су у њој презентовани научни резултати који до сада нису били доступни научној литератури, те стога представљају важан и оригиналан допринос области заштите животне средине.

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.
X ПРЕДЛОГ:
На основу укупне оцене дисертације, комисија предлаже:
На основу укупне оцене дисертације, комисија предлаже да се прихвати позитивна оцена докторске дисертације под насловом „Потенцијал примене стабилисаног и „зеленом“ синтезом продукованог нано звожђа (0) за ремедијацију седимента контаминираног металима” Наташе Слијепчевић и да се кандидату Наташи Слијепчевић одобри одбрана.

КОМИСИЈА

1. др Божо Далмација, редовни професор Природно-математичког факултета у Новом Саду, председник

2. др Драгана Томашевић Пилиповић, ванредни професор Природно-математичког факултета у Новом Саду, ментор

3. др Срђан Рончевић, редовни професор Природно-математичког факултета у Новом Саду, члан

4. др Турђа Керкез, ванредни професор Природно-математичког факултета у Новом Саду, члан

5. др Александар Дошић, доцент Технолошког факултета Зворник, Универзитет у Источном Сарајеву, члан
