

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ

На седници Наставно-научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду, одржаној 9. јуна 2016. године, изабрани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње мр Звјездане Сандић, магистра хемијских наука, дипломираног инжењера хемијске технологије, вишег асистента на Студијском програму хемија Природно-математичког факултета Универзитета у Бањој Луци под насловом:

„Испитивање уклањања одабраних текстилних боја и тешких метала из отпадних вода помоћу аминок-функционализованих макропорозних полимера на бази глицидилметакрилата“

Након прегледања докторске дисертације кандидаткиње мр Звјездане Сандић, задовољство нам је да поднесемо Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду следећи

ИЗВЕШТАЈ О УРАЂЕНОЈ ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ

А) Приказ садржаја докторске дисертације

Докторска дисертација мр Звјездане Сандић, изложена је на 141 страни (величине А4) куцаног текста. Дисертација је подељена на шест поглавља (Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак и Литература) Такође, дисертација садржи резиме на енглеском и српском језику, биографију аутора, 42 табеле, 31 слику, 3 шеме као и 227 литературних навода.

У Уводу (3 стране) су дата основна разматрања о значају очувања животне средине са акцентом на третман отпадних вода које загађујуће супстанце. Наведене су технике пречишћавања вода и дате предности адсорпције као поступка пречишћавања и порозних полимерних сорбената. У овом делу се наводи предмет истраживања докторске дисертације као и циљ истраживања, уз изношење структуре дисертације.

У Теоријском делу (35 страна) кандидаткиња је истакла значај проучавања и примене аминок-функционализованих макропорозних кополимера на бази глицидилметакрилата (ГМА) у сорпцији загађујућих супстанци (тешких и племенитих метала, текстилних боја итд.) из водених раствора и навела компаративне предности ових

кополимера над осталим сорбентима. Детаљно је описан поступак добијања макропорозних кополимера суспензионом кополимеризацијом у присуству инертне компоненте (порогена), као и утицај умреживача и инертне компоненте на параметре порозне структуре (као што су специфична запремине пора и средњи пречник пора) синтетисаних макропорозних кополимера. Описано је добијање реактивних полимера хемијском модификацијом, односно реакцијом епоксидне групе у молекулу ГМА са аминоксислужинама уз навођење примене у сорпционим процесима.

Дат је детаљни преглед својстава и извора загађења испитиваних загађујућих супстанци (синтетичке текстилне боје, хром, кадмијум, бакар, олово и технецијум). Посебно су истакнута штетна дејства загађујућих супстанци на животну средину и описани могући поступци њиховог уклањања из отпадних вода.

Последње поглавље Теоријског дела посвећено је процесу адсорпције као поступку који се може користити за пречишћавање отпадних вода. У овом делу дате су и теоријске основе коришћених реакционих и дифузионих кинетичких модела, као и адсорпционих изотерми: Лангмирове и Фројндлихове.

У Експерименталном делу (16 страна) су наведене све коришћене супстанце, а у посебним целинама детаљно су описани експериментални услови за синтезу кополимера глицидилметакрилата (ГМА) и етиленгликолдиметакрилата (ЕГДМА), као и експериментални услови функционализације добијених узорака етилендиамином, диетилентриамином и триетилтетраамином. Експериментални део обухвата и методе карактеризације нефункционализованих и функционализованих кополимера и узорака са везаним металима. Карактеризација узорака је обухватила хемијску анализу, инфрацрвену спектроскопију (FTIR), скенирајућу електронску микроскопију (SEM/EDX) и фотоелектронску микроскопију помоћу X-зрака (XPS). Осим тога, описан је и поступак одређивања тачке нултог наелектрисања. Такође, дат је и детаљан опис сорпционих експеримената на функционализованим узорцима, као и опис метода коришћених за одређивање концентрације испитиваних загађујућих супстанци, као што су: спектрофотометријска анализа у ултраљубичастом и видљивом делу спектра (UV-VIS), пламена атомска апсорпциона спектроскопија (FAAS), оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно куплованом плазмом (ICP-OES) и одговарајуће радиохемијске методе.

У поглављу Резултати и дискусија (изложеном на 62 стране) приказани су резултати добијени у експерименталном раду у овој дисертацији, анализа и дискусија тих резултата као и поређење са до сада доспутном литературом.

На почетку су приказани резултати карактеризације нефункционализованих и функционализованих узорака. Затим су детаљно приказани табеларно и графички, резултати сорпције киселе боје Acid Orange 10 (AO10) и реактивне боје Reactive Black 5 (RB5). Испитан је утицај масе сорбента, рН вредности раствора боје и времена сорпције на капацитет сорпције кополимера функционализованог диетилентриамином, ПГМЕ-дета. Одређени су капацитети сорпције у зависности од времена и обрађени помоћу кинетичких и дифузионих модела сорпције, затим су дискутовани ефикасност, селективност и могући механизми сорпције синтетичких боја на ПГМЕ-дета. Сви

експерименти сорпције металних јона изведени су са ПГМЕ-дета, а за тумачење експерименталних резултата су употребљени кинетички реактивни и дифузиони модели, као и Лангмирова и Фројндлихова адсорпциона изотерма. Сорпција шестовалентног хрома је испитивана у некомпетитивним и компетитивним условима (из бинарних Cr(VI)/Cu(II) раствора и мешаних Cr(VI), Cu(II), Co(II) и Cd(II) раствора), а за тумачење експерименталних резултата су употребљени кинетички реактивни и дифузиони модели. У посебном поглављу приказани су резултати добијени изучавањем сорпције бакра, кадмијума и олова из водених раствора. За тумачење експерименталних резултата су употребљени кинетички реактивни и дифузиони модели, док су помоћу XPS анализирани интеракције између везаних јона метала и амино група у ПГМЕ-дета. У посебном поглављу су приказани су дати резултати сорпције пертехнетатних јона на узорцима ПГМЕ-ен и ПГМЕ-тета, анализирани реактивним кинетичким моделима.

У Закључку (изложеном на 4 стране) кандидат је на основу резултата, детаљно анализираних и продискутованих, изложио најзначајније резултате.

У Литератури су, на 21 страни, приказани коришћени извори, њих 227.

Б) Кратак опис постигнутих резултата

У докторској дисертацији мр Звездане Сандић, суспензионом кополимеризацијом су синтетисани узорци макропорозног кополимера глицидилметакрилата и етиленгликолдиметакрилата, ПГМЕ и амино-функционализовани етилендиамином, ПГМЕ-ен, диетилентриамином, ПГМЕ-дета, и триетилентетраамином, ПГМЕ-тета. Резултати добијени испитивањем сорпције синтетичких текстилних боја Acid Orange 10 (AO10) и реактивне боје Reactive Black 5 (RB5) помоћу ПГМЕ-дета су показали да се сорпција боја може описати кинетичким моделом псеудо-другог реда, уз битан утицај дифузије кроз поре.

Испитивање сорпције Cr(VI) јона у киселој средини при некомпетентним условима и из мешаних раствора Cr(VI), Cu(II), Co(II) и Cd(II) јона помоћу ПГМЕ-дета је указало на изузетно брзу сорпцију (са полувременом сорпције до 2 минута). Сорпција Cr(VI) јона при компетитивним и некомпетитивним условима се такође може описати кинетичким моделом псеудо-другог реда, док се у модел унутарчестичне дифузије не може применити на некомпетитивну сорпцију Cu(II) јона, нити на компетитивну сорпцију из мешаних Cu(II)/Cr(VI) раствора. Показало се да је кинетички модел псеудо-другог реда одговарајући и за сорпцију Cu(II), Cd(II) и Pb(II) јона на ПГМЕ-дета, уз битан утицај унутарчестичне дифузије, што је потврђено SEM-EDX анализом. XPS спектар високе резолуције N1s за узорке са адсорбованим металним јонима сугерише да се Cu(II), Cd(II) и Pb(II) јони везују за групе на површини ПГМЕ-дета. Анализа XPS HRES Cd3d, Cu2p и Pb4f спектра јасно указује на везивање метала за амино групе, док је за Pb(II) запажена појава два нова пика са различитим оксидационим стањима, који одговарају Pb(II) и Pb(IV) јонима.

Добијени резултати указују да ефикасност сорпције пертехнетатног јона на узорцима ПГМЕ-ен и ПГМЕ-тета значајно зависе од рН вредности раствора, при чему је максимална сорпција пертехнетатних јона (93-96%) запажена у опсегу рН=3-6.

Из свега претходно наведеног, следи закључак да се умрежени аминокфункционализовани макропорозни кополимери на бази глицидилметакрилата могу успешно користити за сорпцију испитиваних синтетичких текстилних боја, тешких метала и пертехнетатног јона из водених раствора. У поређењу са другим сорбентима, ови кополимери имају низ предности: њихова порозност кополимера се може подешавати избором одговарајућих услова синтезе, стабилни су хемијски и механички, јефтинији од активног угља и селективни према одређеном типу текстилних боја и тешким металима. С обзиром на то да отпадне воде из текстилне и кожне индустрије поред боја садрже и тешке метале, синтеза сорбента који би симултано уклањао боје и тешке метале представљало би економски повољно решење. Добијени резултати указују ефикасност испитиваних сорбената за уклањање испитиваних загађујућих супстанци и на могућност њихове практичне примене.

В) Упоредна анализа резултата приказаних у дисертацији са већ постојећим резултатима доступним из литературе

Неопходност и обавеза да се опасне и токсичне материје као што су синтетичке текстилне боје, тешки метали и радионуклиди уклоне из животне средине, довели су до развоја бројних метода пречишћавања отпадних вода које обухватају хемијске (хемијско и електрохемијско таложње, јонска измена, комплексирање), физичке (адсорпција, мембранска сепарација) и биолошке (сорпција помоћу биомасе, фиторемедијација, итд.) методе. Сорпција спада у најчешће коришћене, јер је једноставна, брза и ефикасна метода пречишћавања отпадних вода које садрже поменуте загађујуће супстанце. Светски трендови истраживања иду у правцу проналажења селективног, ефикасног и брзог сорбента. Макропорозни кополимери глицидилметакрилата (ГМА) и етиленгликолдиметакрилата (ЕГДМА), ПГМЕ су изузетно атрактивни сорбенти услед присуства епоксидне групе подложне реакцијама отварања прстена, са нуклеофилним и електрофилним реагенсима, при чему се релативно лако преводи у хидроксилну, кето, карбоксилну, аминок или неку другу функционалну групу чиме се стварају сорбенти селективни за одабране врсте хемијских једињења или циљане загађујуће супстанце у отпадним водама. Осим тога, избором одговарајућег састава реакционе смеше и реакционих услова постижу се жељени параметри порозности, чиме се макропорозни ПГМЕ прилагођава различитим областима примене.

У току израде докторске дисертације кандидат је анализирао доступну литературу која се тиче сорпционих процеса, али и литературу која се односи на својства, токсичност и начине уклањања испитиваних загађујућих супстанци из водених раствора. За све испитиване загађујуће супстанце није било могуће директно поређење са литературним подацима, јер су они добијени при различитим експерименталним условима. Међутим, где год је то било могуће, доступни

експериментални подаци других аутора су анализирани и вршена су поређења са резултатима које је кандидат добио у свом експерименталном раду.

У дисертацији су по први пут спроведена истраживања везана за сорпцију синтетичке текстилне боје Acid Orange 10 (AO10) помоћу макропорозног умреженог ПГМЕ-дета. С обзиром на то да Америчка агенција за заштиту животне средине предлаже активни угаљ као најефикаснији сорбент за пречишћавање отпадних вода текстилне индустрије, за поређење ефикасности ПГМЕ-дета изабран је активни угаљ. Добијени подаци показују да равнотежна количина сорбоване боје AO10 износи 68 mg g^{-1} на кополимеру ПГМЕ-дета, а на комерцијалном активном угљу износи 63 mg g^{-1} , што значи да је ефикасност кополимера, као сорбента, нешто већа од комерцијалног активног угља.

Експерименти сорпције реактивне текстилне боје Reactive Black 5 (RB5) су показали значајну ефикасност ПГМЕ-дета у киселој средини, односно, проценат уклањања боје од $\geq 70\%$, што је последица привлачности између протонваних амино група на површини ПГМЕ-дета и негативно наелектрисаних јона боје RB5.

У дисертацији је детаљно изучена кинетика сорпције хрома у некомпетитивним условима и у компетитивним условима (из бинарних раствора Cr(VI)/Cu(II) и из мешаних раствора Cr(VI), Cu(II), Co(II) и Cd(II) јона) о чему у литератури није било довољно података, чиме су прикупљени драгоцени подаци везани за могућност практичне примене. Такође, детаљно је изучен начин везивања Cu(II), Cd(II) и Pb(II) јона на ПГМЕ-дета. Анализа FTIR спектра је указала на везивање Cu(II), Cd(II) и Pb(II) за амино-групе ПГМЕ-дета у сорпцији металних јона. Анализом XPS спектра испитиване су промене елементарног хемијског састава основног кополимера и присуство функционалних група на површини узорака након амино-функционализације, као и промене након сорпције Cu(II), Cd(II) и Pb(II) јона. Спектар високе резолуције N1s за узорке са адсорбованим металним јонима сугерише да се Cu(II), Cd(II) и Pb(II) јони везују за амино групе на површини ПГМЕ-дета, а анализа HRES спектра за узорак са везаним Pb(II) јонима указала је на промену оксидационог стања олова, односно појаву карактеристичних пикова за Pb(IV) и Pb(II).

У дисертацији је по први пут испитана могућност уклањања пертехнетатног ањона (TcO_4^-) из водених раствора помоћу два узорка макропорозног ПГМЕ амино-функционализованог етилендиамином и триетилтетрамином. Приказани резултати указују да је у опсегу pH=3-6 помоћу ових кополимера у могуће готово у потпуности (94-96 %) уклонити TcO_4^- из водених раствора. Вредности релативне сорбоване радиоактивности за пертехнетат од 77% указују да се већ после 180 минута може уклонити значајна количина пертехнетатног ањона, што је веома значајно за потенцијалну практичну примену. Показало се да је кополимер са везаним триетилтетрамином ефикаснији сорбент TcO_4^- јона од кополимера са везаним етилендиамином, како у погледу количине апсорбованог пертехнетата, тако и у погледу брзине сорпције, из чега је закључено да разлика у параметрима порозне структуре има

мањи утицај од врсте амина уведеног у структуру макропорозног кополимера и концентрације амино група доступних за сорпцију.

Верификација остварених резултата дисертације остварена је објављивањем поглавља у монографијама и радова у међународним часописима из ове области, као и презентовањем добијених резултата на домаћим и међународним конференцијама.

Г) Објављени радови и саопштења који чине део тезе

Монографске студије/поглавља у књизи (M₁₂) или рад у тематском зборнику међународног значаја (M₁₄)

1. A. B. Nastasović, **Z. P. Sandić**, D. D. Maksin, A. E. Onjia, A. D. Milutinović-Nikolić, D. M. Jovanović, **Macroporous and non-porous amino-functionalized glycidyl methacrylate based copolymers for hexavalent chromium sorption**, in: **M. P. Salden ed.** "Chromium: Environmental, Medical and Materials Studies", Nova Science Publishers, New York, Chapter 8, p.155-172 (2011).

Радови објављени у часописима међународног значаја, SCI листа (M₂₁):

1. A. B. Nastasović, B. M. Ekmešić, **Z. P. Sandić**, D. V. Randelović, M. Mozetič, A. Vesel, A. E. Onjia, **Mechanism of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions sorption from aqueous solutions by macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate)**, *Appl. Surf. Sci.*, in press, doi:10.1016/j.apsusc.2016.05.165

Радови објављени у истакнутим међународним часописима, SCI листа (M₂₂):

1. **Z. P. Sandić**, A. B. Nastasović, N. P. Jović-Jovičić, A. D. Milutinović-Nikolić, D. M. Jovanović, **Sorption of textile dye from aqueous solution by macroporous amino functionalized copolymer**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 121 (1) (2011) 234-242.

Рад објављен у часопису међународног значаја, SCI листа (M₂₃):

1. **Z. Sandić**, M. Žunić, D. Maksin, A. Milutinović-Nikolić, A. Popović, D. Jovanović, A. Nastasović: Glycidyl Methacrylate Macroporous Copolymer Grafted with Diethylene Triamine as Sorbent for Reactive Black 5, *Hem. Ind.*, 68 (6) (2014) 685-699.

Радови саопштени на скупу међународног значаја штампани у целини (M₃₃):

1. **Z. Sandić**, D. Maksin, N. Jović-Jovičić, B. Ekmešić, A. Nastasović, A. Onjia, A. Popović, **Diffusion-based kinetic modelling of textile dye adsorption by porous polymer**, *Physical*

Chemistry 2012 - 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 24-28 September, 2010, Proceedings Vol. 1, C-19-P, p. 209-211.

Радови саопштени на скупу међународног значаја штампани у изводу (M₃₄):

1. **Z. Sandić**, M. Žunić, A. Milutinović-Nikolić, A. Nastasović, D. M. Jovanović, **Textile dye sorption by porous amino functionalized copolymer**, *12th Annual Conference "YUCOMAT 2010", Programme and the Book of Abstracts, P.S.B.29., p. 122., September 6-10, Herceg Novi, 2010.*
2. M. Žunić, Z. Vuković, D. Lončarević, D. Maksin, Z. Sandić, A. Nastasović, A. Milutinović-Nikolić, D. Jovanović, **Structure–property relationships in poly(glycidyl methacrylate-co-ethylene glycol dimethacrylate)/clay nanocomposites**, Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application I, May 10-11th, 2012, Belgrade, Serbia pp 21.

Д) Закључак

Комисија је прегледала докторску дисертацију кандидаткиње мр Звјездане Сандић под насловом „Испитивање уклањања одабраних текстилних боја и тешких метала из отпадних вода помоћу аминок-функционализованих макропорозних полимера на бази глицидилметакрилата и закључила да је ова дисертација резултат самосталног рада кандидаткиње и да је кандидаткиња у самој дисертацији дошла до резултата који представљају значајан и оригиналан научни допринос у области истраживања сорпције загађујућих супстанци из водених раствора помоћу аминок-функционализованих макропорозних кополимера.

Остварен је значајан научни допринос у области примене макропорозних аминок-функционализованих кополимера у сорпцији синтетичких текстилних боја, тешких метала и пертехнетата. Сорпциона испитивања су показала да се испитивани аминок-функционализовани макропорозни кополимери могу успешно користити за уклањање синтетичких текстилних боја из водених раствора.

Такође, по први пут је утврђено да макропорозни кополимери функционализовани етилендиамином, ПГМЕ-ен и ПГМЕ-тета и триетилентетрамином могу користити за уклањање пертехнетатног јона из воденог раствора у високом проценту од 94-96 %. Имајући у виду да ПГМЕ-ен и ПГМЕ-тета до сада нису коришћени за сорпцију пертехнетатног јона, добијени резултати представљају значајан допринос у уклањању радионуклида из водених раствора.

Из докторске дисертације мр Звјездане Сандић 1 научни рад у часописима који припадају категорији врхунских међународних часописа у овој истраживачкој области (M₂₁), је прихваћен за штампу. Објављени су и 1 рад у истакнутом међународном часопису (M₂₂), 1 рад у часопису међународног значаја (M₂₃), 1 поглавље у тематском зборнику међународног значаја (M₁₄). и више саопштења на скуповима међународног и националног значаја.

На основу свега наведеног, Комисија сматра да су испуњени сви услови да се рад мр Звјездане Сандић, дипл. инг. хем. технологије, под насловом „Испитивање уклањања одабраних текстилних боја и тешких метала из отпадних вода помоћу амино-функционализованих макропорозних полимера на бази глицидилметакрилата“ прихвати као докторска дисертација, па стога предлажемо Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду да прихвати поднету докторску дисертацију и одобри њену одбрану.

У Београду, 13. јуна 2016.

Чланови комисије:

Др Александар Поповић, редовни професор,
Хемијски факултет Универзитета у Београду,
ментор

Др Александра Настасовић, научни саветник,
Институт за физикухемију, технологију и металургију Универзитета у Београду,
ментор

Др Драган Манојловић, редовни професор,
Хемијски факултет Универзитета у Београду

Др Јелена Пенавин-Шкундрић, редовни професор у пензији,
Природно-математички факултет Универзитета у Бањалуци