

# УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ

## ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

### ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

<p><b>I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ</b></p> <p><b>1. Датум и орган који је именовао комисију</b> Наставно-научно веће Природно-математичког факултета у Новом Саду на 11. седници одржаној 21.04.2016. године именовало је Комисију за оцену докторске дисертације под насловом „Уклањање метала из воде применом стабилисаног и „зеленом“ синтезом продукваног нано гвожђа (0)“ кандидата Софије Погуберовић.</p> <p><b>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:</b></p> <ol style="list-style-type: none"><li><b>1. др Божо Далмација</b>, редовни професор, Хемија (Хемијска технологија и Заштита околине), 18.03.1996., ПМФ у Новом Саду - председник</li><li><b>2. др Дејан Крчмар</b>, ванредни професор, Хемијска технологија, 22.12.2015., ПМФ у Новом Саду - ментор</li><li><b>3. др Срђан Рончевић</b>, ванредни професор, Хемијска технологија, 17.10.2012., ПМФ у Новом Саду</li><li><b>4. др Миле Клашња</b>, редовни професор у пензији, Биотехнологија (Технологија воде и Технологија воде и отпадне воде), 16.03.2006., ТФ у Новом Саду – члан</li></ol>
<p><b>II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ</b></p> <p><b>1. Име, име једног родитеља, презиме:</b> Софија, Сава, Погуберовић</p> <p><b>2. Датум рођења, општина, држава:</b> 03.01.1984. година, Нови Сад, Република Србија</p> <p><b>3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив</b> Природно-математички факултет, Мастер академске студије хемије-контрола квалитета и заштита животне средине, Мастер хемичар-контроле квалитета и управљања животном средине</p> <p><b>4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија</b> 2009., Докторске академске студије заштите животне средине</p> <p><b>5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране:</b> /</p> <p><b>6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука:</b> /</p>
<p><b>III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:</b></p> <p>„УКЛАЊАЊЕ МЕТАЛА ИЗ ВОДЕ ПРИМЕНОМ СТАБИЛИСАНОГ И „ЗЕЛЕНОМ“ СИНТЕЗОМ ПРОДУКОВАНОГ НАНО ГВОЖЂА (0)“</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 193 стране куцаног текста и садржи 7 поглавља, 37 табела, 72 слика, 1 прилог и 310 библиографских јединица. Чине је следећих седам поглавља: 1. Увод; 2. Општи део; 3. Експериментални део; 4. Резултати и дискусија; 5. Закључак, 6. Литература и 7. Прилог.

У оквиру истраживања испитана је:

- стабилизација нано Fe(0) продуктованог конвенционалном методом редукције гвожђа са натријум борхидридом у присуству материјала за стабилизацију: каолинита, бентонита и карбоксиметил целулозе и продукција нано Fe(0) „зеленом” методом редукцијом гвожђа екстрактима лишћа храста, дуда и вишње, као и анализа карактеристика добијених наноматеријала трансмисионом и скенирајућом електронском микроскопијом,
- примена нано гвожђа (0) на уклањање метала из воде у различитим реакционим условима, испитан је утицај дозе наноматеријала, почетне концентрације метала, рН вредности раствора и контактеног времена,
- кинетика адсорпције при уклањању метала из воде применом наноматеријала, а у циљу разумевања интеракције метала са реактивним површинама наноматеријала (хемисорпција или физиосорпција) и механизма (површинска или интрапартикуларна дифузија) сорпционих реакција и примене за предвиђање брзине којом се метали уклањају из воде. Примењени су псеудо-први и псеудо-други кинетички модели, Ленгмиров и Фројдлихов модел адсорпције.

#### 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 уводу докторске дисертације указано је на проблем присуства метала у води на животну средину. Указано је на неопходност, односно на избор одговарајуће методе за третман воде која садржи метале и арсен и дато је образложење теме докторске дисертације и дефинисање предмета и циља истраживања.

**Општи део.** У општем делу докторске дисертације представљен је утицај метала и арсена присутних у води на животну средину. Представљени су наноматеријали као једно од потенцијалних решења за третман вода контаминираних металима, са посебним освртом на предности при коришћењу еколошких наноматеријала. Представљено је нано гвожђе (0), реактивност нано гвожђа (0) са неорганским и органским контаминантима, стабилност и мобилност нано гвожђа (0), транспортни механизми, потенцијални ризици на животну средину, као и стабилизација нано гвожђа(0) синтетисаног конвенцијалном методом, као и „зелена“ метода синтезе нано гвожђа (0) са освртом на досадашња истраживања и могућност примене нано гвожђа (0) за третман подземних и отпадних вода. Описани су процеси адсорпције метала из воде на нано гвожђу (0), различите адсорпционе изотерме које се користе за описивање интеракција између адсорбента и адсорбата, као и кинетички модели адсорпције са циљем да се одреди механизам адсорпције и корак који одређује брзину процеса. Литературни преглед је актуелан, опсежан, али у исто време и у потпуности усмерен на проблем истраживања.

**Експериментални део.** У експерименталном делу је детаљно изложен план истраживања и технике рада. Експеримент је вршен са нано гвожђем (0) синтетисаним конвенционалном методом редукције гвожђа натријум борхидридом и стабилисаним каолинитом, бентонитом и карбоксиметил целулозом и нано гвожђем (0) продуктованим „зеленом“ методом редукције гвожђа екстрактима лишћа храста, дуда и вишње. Описане су методе карактеризације добијених наноматеријала, трансмисиона и скенирајућа електронска микроскопија. Описана је оптимизација оперативних услова при којима се постиже највиши степен уклањања Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и As(III) из воде, а која се односила на дозу наноматеријала, почетну концентрацију метала, рН вредност раствора и контактено време. Представљене су једначине за одређивање адсорпционих капацитета испитиваних наноматеријала и

ефикасности уклањања метала као и методе анализе узорака.

**Резултати и дискусија.** У поглављу резултати дати су резултати истраживања и дискусија добијених резултата. Прво су представљени резултати карактеризације примењених наноматеријала са резултатима тачке нултог наелектрисања за све испитиване наноматеријале, а затим су представљени резултати испитивања утицаја испитиваних реакционих услова: дозе нано гвожђа (0), рН вредности, почетне концентрације метала и контактеног времена на уклањање метала из воде. Реакциони услови су представљени појединачно за сваки од испитиваних метала и арсен. На основу добијених резултата приликом испитивања утицаја почетне концентрације метала на адсорпцију конструисане су адсорпционе изотерме, Ленгмирова и Фројндлихова адсорпциона изотерма, а на основу добијених резултата испитивања контактеног времена конструисане су псеудо-први и преусо-други кинетички модел адсорпције. Резултати су прегледни, јасно представљени и критички продискутовани у складу са досадашњим научним сазнањима.

**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.

**Прилог.** У поглављу прилог дати су резултати коришћени за конструисање кинетичких и изотермних модела адсорпције.

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

1. **Poguberović, S.S.,** Krčmar, M.D., Maletić, P.S., Kónya, Z., Tomašević Pilipović, D.D., Kerkez, V.Dj., Rončević, D.S. (2016) Removal of As(III) and Cr(VI) from aqueous solutions using “green” zero-valent iron nanoparticles produced by oak, mulberry and cherry leaf extracts, *Ecological Engineering*, 90, 42-49, **M21**
2. **Poguberović, S.S.,** Krčmar, M.D., Dalmacija, D.B., Maletić, P.S., Tomašević Pilipović, D.D., Kerkez, V.Dj., Rončević, D.S. (2015) Removal of Ni(II) and Cu(II) from aqueous solutions using „green“ zero-valent iron nanoparticles produced by oak and mulberry leaf extracts *Proceedings of the IWA 7th Eastern European Young Water Professionals Conference* Belgrade, 17-19 September, 179-187. Zahvalnica: III 43005, TR37004. Izdavač: International water association, **M33**
3. **Poguberović, S.S.,** Maletić, P.S., Tomašević, D.D., Dalmacija, D.B., Kerkez, V.Dj., Spasojević, M.J., Rončević, D.S. (2014), Removal of Arsenic and Lead From Water Matrices Using Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) Stabilized with Kaolinite and Bentonite *Proceedings of the IWA 6th Eastern European Young Water Professionals Conference «EAST Meets WEST»*. Istanbul, 28-30 of May, 516-523. Zahvalnica: III 43005, TR37004. Izdavač: International water association, **M33**
4. **Погуберовић, С.,** Далмација, Б., Томашевић, Д., Малетић, С., Керкез, Ђ., Спасојевић, Ј. (2014) Уклањање токсичних метала и арсена из воде применом нано нула валентног гвожђа (нЗВИ) стабилисаног каолинитом, *Зборник радова Међународне конференције „Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад“*, 01.04.-03.04. Златибор, стр. 62-68. Издавач: Удружење за технологију воде и санитарно инжењерство, Београд, ISBN: 978-86-82931-61-4, Захвалница: TR37004, III43005, **M63**
5. **Погуберовић, С.,** Крчмар, Д., Далмација, Б., Малетић, С., Томашевић-Пилиповић, Д., Керкез, Ђ., Рончевић, С. (2016) Уклањање Ni(II), Cu(II), Cr(VI) и As(III) из водених раствора применом „зеленим“ нано нула валентним гвожђем (нЗВИ), *Зборник радова Међународне конференције „Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад“*, 13.04.-15.04. Вршац, стр. 111-115, Издавач: Удружење за технологију воде и санитарно инжењерство, Београд, ISBN: 978-86-82931-77-5, Захвалница: TR37004, III43005, **M63**

## VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

Добијени резултати ове докторске дисертације су следећи:

- Карактеризацијом припремљених наноматеријала показано је да се током синтезе нано Fe(0) натријум борхидридом и стабилизације каолинитом, бентонитом и карбоксиметил целулозом, формирају нано честице Fe(0) величине 20 до 90 nm, док су величине честица нано Fe(0) синтетисаних „зеленом“ методом износиле 10-30 nm и окарактерисане су као нано честице сферног облика, различитих величина без значајане агломерације.
- На основу испитивања утицаја дозе наноматеријала на ефикасности уклањања одабраних метала из воде применом стабилисаних и „зелених“ наноматеријала може се закључити да се повећањем дозе наноматеријала повећава ефикасност уклањања. Највеће ефикасности су постигнуте при већим дозама. Приликом примене стабилисаних наноматеријала, концентрације 14,00 gFe(0)/l, постигнуте су високе ефикасности уклањања, већ при дозама од 2 ml, односно 28,00 mg, док је ефикасност уклањања применом „зелених“ наноматеријала концентрације 1,395 gFe(0)/l била нижа.
- pH вредност раствора има значајан утицај на адсорпцију метала, због сорпције метала, површинског наелектрисања и хемије функционалних група на адсорбенсу. Приликом испитивања утицаја pH вредности на уклањање метала из воде применом испитиваних наноматеријала, одређени су оптимални опсези pH вредности при којима се постиже највећа адсорпција метала на испитиваним наноматеријалима.
- Веза између метала и испитиваних наноматеријала објашњена је моделовање Ленгмирове и Фројндлихове адсорпционе изотерме. Поређењем корелационих фактора описане адсорпције Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и As(III) на стабилисаним и „зеленом“ синтезом продукованим наноматеријалима показале су да је: адсорпција Cr(VI) на K-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI и CH-nZVI боље описана Фројндлиховим моделом адсорпције и Фројндлихови коефицијенти  $1/n$  су износили мање од 1 што указује на хемисорпцију, док је адсорпција Cr(VI) на B-nZVI и CMC-nZVI боље описана Ленгмировим моделом и сепарациони фактори  $R_L$  указује да је адсорпција фаворизована. Највећи капацитет адсорпције Cr(VI) показао је CH-nZVI 904,1 mg/g приликом адсорпције Cr(VI) почетне концентрације од 200 mg/l. Адсорпција Cd(II) на испитиваним наноматеријалима описана је Фројндлиховим адсорпционим моделом и Фројндлихови коефицијенти  $1/n$  су мањи од 1 што указује на хемисорпцију и фаворизовану адсорпцију на испитиваним наноматеријалима. CH-nZVI је показао највећи адсорпциони капацитет за адсорпцију Cd(II) током експеримента, од 802,9 mgCd(II)/g приликом испитиване почетне концентрације Cd(II) од 250 mg/l. Ленгмиров модел адсорпције најбоље описује адсорпцију јона бакра на K-nZVI и OL-nZVI при чему је Ленгмиров  $R_L$  сепарациони коефицијент био мањи од један што указује на фаворизовану адсорпцију, док је Фројндлихов модел изотерме најбоље описао адсорпцију Cu(II) на B-nZVI, CMC-nZVI, ML-nZVI и CH-nZVI и експоненти  $1/n$  су указали на фаворизовану адсорпцију јер им је вредност мања од један. Приликом експеримента највећи адсорпциони капацитет је показао CH-nZVI при адсорпцији 250 mg/l Cu(II) и износио је 1504 mg/g, али приликом експеримента није постигнут максимални теоријски адсорпциони капацитет од 2256 mgCu/g CH-nZVI. Адсорпција Ni(II) на CMC-nZVI најбоље је описана Ленгмировим моделом изотерме и Ленгмиров  $R_L$  сепарациони коефицијент је мањи од један што указује на фаворизовану адсорпцију. Док су адсорпције Ni(II) на K-nZVI, B-nZVI, OL-nZVI, ML-nZVI и CH-nZVI најбоље описане Фројндлиховим моделом изотерме. Експоненти  $1/n$  имају вредност мању од један, па се адсорпција сматра фаворизованом и указује на хемисорпцију. Максимални експериментални адсорпциони капацитет за адсорпцију Ni(II) из воде показао је OL-nZVI и износио је 777,3 mg/g при испитивању адсорпције Ni(II) од 250 mg/l. Адсорпција Pb(II) на свим испитиваним наноматеријалима боље је описана Фројндлиховим моделом изотерме. Експоненти  $1/n$  имају вредност мању од један, па се адсорпција сматра фаворизованом и указује на хемисорпцију, а максимални адсорпциони капацитет за адсорпцију Pb(II) показао је OL-nZVI за почетну концентрацију Pb(II) од 250 mg/l и износио је 1175 mg/g. Поређењем корелационих коефицијената утврђено да се адсорпција As(III) на свим испитиваним наноматеријалима боље описује Фројндлиховим моделом него Ленгмировим. Вредности  $1/n$  су ниже од 1 што значи да је адсорпција фаворизована. Максимални

експериментални адсорпциони капацитет за адсорпцију As(III) је износио 1329 mg/g приликом адсорпције 250 mg/l As(III) на ML-nZVI.

- Веће адсорпционе капацитете приликом адсорпције свих испитиваних метала показали су наноматеријали продуковани „зеленом“ синтезом у односу на стабилисани наноматеријале, што је повезано са величином честица, тј. мање наночестице наноматеријала продукованих „зеленом“ синтезом имају већу специфичну површину и самим тим могу понудити више реактивних места, већу реактивност и бољу дисперзију.
- Испитивање кинетике адсорпције Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и As(III) на испитиваним стабилисаним и „зеленом“ синтезом продукованим наноматеријалима показало је веома брзу реакцију адсорпције метала на испитиваним наноматеријалима и боље слагање експериментално добијених података са псеудо-другим кинетичким моделом.

На основу добијених експерименталних података може се закључити да се ефикасна адсорпција већих концентрација Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и As(III) из воде може постићи применом мањих доза наноматеријала, у односу на примењене у досадашњим истраживањима, за веома кратко време реакције, без корекције рН вредности природних или отпадних вода, при чему испитивани наноматеријали представљају адсорбенте ниске цене, нарочито „зелени“ наноматеријали, који уз то представљају и еколошке материјале.

### **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. Изложени 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.

### **IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСКЕ 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**  
Примена нано гвожђа (0) за третман вода је у фокусу интересовања већ неколико година. Међутим, о потреби за даљим истраживањима из ове области говоре резултати истраживања који се и даље објављују, као и сама чињеница да је нано гвожђе (0) синтетисано конвенцијалном методом нестабилно и токсично за животну средину. У спроведеном истраживању вршена је стабилизација нано гвожђе (0) каолинитом, бентонитом и карбоксиметил целулозом и синтеза нано гвожђе (0) „зеленом“ - еколошким методом и њихова примена за уклањање Cr(VI), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и As(III) из воде. Доказано је да се стабилисано и „зеленом“ методом продуковано нано гвожђе (0) може применити за третман вода контаминираних металима. Добijени подаци су непроцењиви са аспекта економски и еколошки прихватљивог третмана вода. Резултати добијени испитивањем различитих реакционих услова указују на то да се у одговарајућим реакционим условима могу адсорбовати веће концентрације метала присутне у води, са мањим дозама од примењених у досадашњим истраживањима. Стога, испитивани наноматеријали представљају погодну опцију у третману вода контаминираних металима. Адсорпција метала на нано гвожђу (0) је још увек недовољно истражена, а о адсорпцији метала на „зеленим“ наноматеријалима има веома мало података. Применом испитиваних наноматеријала, стабилизованог нано гвожђа (0) и нано гвожђа (0) продукованог „зеленом“ методом за третман вода које садрже метале постигнут је висок еколошки и економски бенефит што и јесте основни циљ сваког ремедијационог третмана.

На основу комплетног увида у докторску дисертацију кандидата Софије Погуберовић, 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 да се прихвати позитивна оцена докторске дисертације под насловом „Уклањање метала из воде применом стабилисаног и „зеленом“ синтезом продукованог нано звожђа (0)“ и да се кандидату Софији Погуберовић одобри одбрана.

У Новом Саду, 26.04.2016.

**ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ**

---

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

---

2. др Дејан Крчмар, ванредни професор Природно-математичког факултета у Новом Саду, ментор

---

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

---

4. др Миле Клашња, редовни професор Технолошког факултета у Новом Саду у пензији, члан