

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ
НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

На VII редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 13.04.2023. године именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације кандидата Анђеле И. Митровић Рајић, мастер физикохемичара, под насловом:

„Механохемијска и термичка модификација пирофилита за примене у електрохемијским сензорима и мембранама “

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, са V редовне седнице од 17.02.2021. године одобрена је израда докторске дисертације под наведеним насловом. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници одржаној 25.02.2021. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације.

Након прегледа и анализе докторске дисертације кандидата, Наставно-научном већу подносимо следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација кандидата Анђеле И. Митровић Рајић написана је на српском језику, на 90 страна А4 формата куцаног текста (фонт Times New Roman величине 12 pt и проред 1). Дисертација је припремљена према упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду. Дисертација се састоји из 6 поглавља: **Предговор** (2 стране), **Увод** (17 страна), **Експериментални део** (13 страна), **Циљ** (1 страна), **Резултати и дискусија** (41 стране), **Закључак** (2 стране), **Литература** (10 страна) и **Прилози** (4 стране). У дисертацији су приказане 46 слике (7 у уводном делу, 4 у експерименталном делу, 33 у резултатима и дискусији, у прилозима 2) и 22 табела (3 у уводном делу, 3 у експерименталном делу и 16 у резултатима и дискусији) од којих 36 слике и 19 табела приказују истраживање кандидата.

У поглављу **Предговор** описан је значај механохемијске и термичке модификације природне глине пирофилит за њену примену у електрохемијским сензорима за детекцију пестицида и мембранама за пречишћавање отпадних вода.

У поглављу **Увод** описане су карактеристике глина као природних материјала са посебним освртом на пирофилит. Затим је дат преглед електрода на бази угљеничне пасте, као и преглед начина модификације ових електрода. Посебно је дат преглед тренутног стања истраживања у области електрода од угљеничне пасте које су модификоване глинама, затим дат је део који се односи се на конструкцију електрохемијских сензора за детекцију пестицида, као и дефиниција и преглед најчешће коришћених пестицида. Као посебан део издваја се део о керамичким мембранама.

У поглављу **Циљ** кроз кратак преглед досадашњих истраживања, као и предности и мане датих истраживања, предложени су циљеви и дате смернице како до њих доћи. Циљ докторске дисертације био је да се добију оптималне структурне и хемијске промене на природној глини пиропилит како би се искористила за конструкцију електрохемијског сензора и полупропусних мембрана.

Поглавље **Експериментални део** описује методе синтезе и карактеризације материјала како за примену у конструкцији електрода, тако и за примену у добијању керамичких мембрана.

У поглављу **Резултати и дискусија** урађена је структурна и морфолошка карактеризација помоћу методе рендгенске дифракције на праху, методе инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом, методе дифракције ласерске светлости, скенирајуће електронске микроскопије са енергетски дисперзионом спектроскопијом и диференцијалне термијске анализе. Након ових анализа, одређена је најбоља морфологија и структура механохемијски модификованог пиропилита који ће се користити у конструкцији електроде, као и механохемијски и термички модификованог пиропилита за конструкцију полупропусних керамичких мембрана. У другом делу овог поглавља представљени су резултати електрохемијских мерења, цикличне волтаметрије и диференцијалне пулсне „стрипинг” волтаметрије. Методом цикличне волтаметрије је показано да се електрода може користити у широком опсегу потенцијала и да је стабилна док резултати добијени методом диференцијалне пулсне „стрипинг” волтаметрије указују да се електрода може користити за квалитативну и квантитативну детекцију пестицида карбендазима. Трећи део поглавља односи се на испитивање природне глине пиропилит као потенцијалног материјала за конструкцију полупропусних мембрана помоћу УВ-ВИС спектроскопије где су утврђене сорпционе способности ове природне глине. Резултати показују висок проценат сорпционе способности природне глине пиропилит за метиленско плаво.

Поглавље **Закључак** садржи кратак преглед најважнијих резултата докторске дисертације и закључке који се добијају из тих резултата.

У поглављу **Литература** дат је преглед најзначајнијих радова и књига из области, водећи рачуна да литература одговара редоследу приказивања у тексту докторске дисертације и да је новијег датума.

Поглавље **Прилози** садржи цикловолтамограме електрода са различитим масеним односима пиропилита и графита, као и слике апсорпције метилен плавог на пиропилиту.

Б. Кратак преглед остварених резултата

Природна глина пиропилит је механохемијски модификована за конструкцију електрохемијских сензора и механохемијски и термички модификована за конструкцију полупропусних мембрана.

У оквиру овог истраживања прво је описана најбоља структура и морфологија пиропилита за ове примене. За конструкцију електрохемијских сензора, на основу резултата је закључено да је најбоље време механохемијске модификације 15 минута. Наиме, метода рендгеноструктурне анализе је показала да пиропилит након 15 минута није у потпуности изгубио кристалну структуру, метода ласерске дифракције на праху је показала да је специфична површина највећа када је време млевења 15 минута, а скенирајућа електронска микроскопија указује да је пиропилит и даље задржао своју

слојевиту структуру. Са порастом времена млевења долази до урушавања кристалне структуре пирофилита и процес агломерације постаје израженији. Ови резултати потврђени су и методом скенирајуће електронске микроскопије где се на микрографијама јасно могу видети агломерати који се састоје од великог броја малих честица. Процес агломерације доводи до смањења специфичне површине.

Након тога, конструисане су електроде са пастом која садржи пирофилит и графит у различитим односима парафинско уље или трикрезил-фосфат као везиво.

На основу резултата цикличне волтаметрије која је рађена у 0,5 М H_2SO_4 и 1 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ у 0,1 М KCl утврђено је да најбоље електрохемијско понашање показује електрода код које је масени однос пирофилита и графита 50:50, а пирофилит је механохемијски модификован 15 минута и као везиво се користило парафинско уље. Ова електрода се може користити у широком опсегу потенцијала, стабилна је и процеси који се одвијају на електроди су реверзибилни. Диференцијална пулсна „стрипинг“ волтаметрија коришћена је за квалитативну и квантитативну детекцију пестицида карбендазима. Мерења су рађена у Бритон-Робинсобој пуферу на рН 4-8 за електроду код које је масени однос пирофилита и графита 50:50. а пирофилит је механохемијски модификован 15 минута и као везујућа течност се користило парафинско уље. Резултати су упоређени са резултатима мерења које је извршено на рН 4 са електродом код које је масени однос пирофилита и графита 50:50, а пирофилит је мешан са и графитом у авану са тучком 15 минута и као везујућа течност се користио трикрезил фосфат. За електроду код које је везујућа течност трикрезил-фосфат граница детекције је износила 0,0019 ppm док је релативна стандардна девијација износила 2,3 %. Електрода код које је масени однос пирофилита и графита 50:50, а пирофилит је механохемијски модификован 15 минута и као везујућа течност се користило парафинско уље најбоље резултате је показала на рН 4. У овом случају, лимит детекције је износио 0,30 ppm, лимит квантификације 1,03 ppm, а релативна стандардна девијација 2,3 %.

Испитиване су термичке особине пирофилита који је касније коришћен за израду полупропусних мембрана. Механохемијски третман је довео до губитка масе на нижим температурама, док је на основу ДТА кривих закључено да се са повећањем специфичне површине, смањује температура дехидроксијације. Након 20 минута млевења, специфична површина се смањује, агломерација је израженија и процес дехидроксијације је отежан.

Након термичке обраде на 1200°C и 5 минута механохемијске модификације, на основу микрографија добијених скенирајућом електронском микроскопијом јасно се може видети макропорозна структура пирофилита. Резултати добијени УВ-ВИС спектроскопијом указују да је пирофилит добар апсорбенс метиленско плавог у лабораторијским условима са коефицијентом каталитичке способности од 94% након 24 сата и 98% након 7 дана.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Пирофилит је минерал који припада групи филосиликата хемијске формуле $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Кристалну решетку пирофилита чине две SiO_4 плоче између којих се налази слој октаедра $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$, тако да је структура пирофилита 2:1 [1]. Пирофилит, за разлику од других глина које припадају групи филосиликата, показује одсуство негативног и позитивног наелектрисања у слојевима или је оно занемарљиво мало. Када је

руда у питању, долази до одступања од идеалног састава катјона, па се може јавити одговарајући ефекат везивања.

Како се пирофилит одликује одсуством или минималном количином наелектрисања, то утиче и на његове физичке и хемијске карактеристике, од којих су најбитније: мекоћа, инертност, слојевита морфологија, чистоћа, висока тачка топљења, ниска топлотна и електрична проводљивост, ниски коефицијент ширења, ниско реверзибилно топлотно ширење и одлична стабилност приликом загревања. Структура пирофилита је слојевита, а слојеви међусобно интерагују слабир ван дер Валсовим силама које се могу лако раскинути па слојеви лако клизе један преко другог. Због свега наведеног, могуће је користити различите методе модификације ради побољшања физичко-хемијских карактеристика. Пирофилит има широку примену, од апсорбенса тешких метала до материјала за добијање различитих врста керамике. Различитим методама модификације могуће је добити жељене физичко-хемијске карактеристике за различите примене. Керамичке мембране показује особине као што су јака хемијска отпорност и структурна стабилност у поређењу са полимерним мембрана приликом третмана отпадних вода, па у новије време керамичке мембране привлаче све већу пажњу [2]. Управо због ових особина, пирофилит представља потенцијални материјал за конструкцију керамичких мембрана. Рађена је студија у којој је пирофилит коришћен као материјал за синтезу пирофилит-алумина композитних мембрана за пречишћавање отпадних вода од штетних катјона и ањона [3]. Добијена мембрана показује велику могућност за пречишћавање отпадних вода у домаћинствима. Такође, очекује се да ће ова студија довести до ефикасног начина за рециклажу отпадног материјала и довести до производње керамичких мембрана за употребу као биореакторских система у третману отпадних вода. Као крајњи резултат добијене су нове могућности за производњу мембрана које су на бази минерала и које су јефтине. Конструисан је мембрански реактор коме је додат зрнасти активни угљеник као флуидизовани медијум заједно са јефтиним керамичком мембраном од пирофилита. Овај систем коришћен је за пречишћавање синтетичких индустријских отпадних вода и постигнуто је уклањање органске боје, скоро у потпуности јер је додатком зрнастог активног угљеника појачан адсорпциони ефекат [4].

У докторској дисертацији је показано да се електрохемијски сензори на бази глина у данашње време користе за квалитативну и квантитативну анализу гасова и компонената у воденим растворима. Процеси на којима се заснива примена сензора су или физисорпција или хемисорпција. Физисорпција се може описати слабир ван дер Валсовом интеракцијом која није селективна због чега се јавља проблем истовремене осетљивости на више гасова, а добијени одговор сензора на овај начин није јасно дефинисан. За разлику од физисорпције, хемисорпција настаје приликом уношења површинских дефеката или разних нечистоћа, па долази до промена у електричним параметрима као што су капацитет и проводљивост. Ове промене су специфичне и реверзибилне. Како пирофилит има слојевиту структуру, интеркалацијом јона у структуру формира се једињење са електронским и јонским дефектима зависно од валентног броја јона који је интеркалиран. За примену у електрохемији, осетљивост, стабилност и селективност структуре се могу подесити систематском оптимизацијом међуслојног простора и канала. Ова оптимизација се врши или хемијски или термичким или механохемијским путем модификација.

Механохемијском модификацијом у млину са куглама могуће је добити одговарајући однос величине честица и специфичне површине како би се добио најбољи

капацитет за адсорпцију тешких метала и других полутаната из водених раствора. У процесу механохемијске активације, интензивним млевењем настају одређени структурни поремећаји, повећана хемијска реактивност у материјалу као и аморфизација [5].

Досадашња истраживања рађена су на глинама као што су сепиолит, халојзит, серпентинит, бентонит, монтморилонит [6-10]. Рађена је студија у којој је коришћена електрода од угљеничне пасте модификована глином сепиолит и добијена електрода је коришћена за детекцију аскорбинске киселине. Сензор је показао широк линеарни опсег за детекцију, високу прецизност, ниску границу детекције, ниску цену и добру стабилност [6]. Студија у којој су коришћене халојзитне нанотубе за конструкцију електрохемијског сензора показала је да се оне могу користити у ове сврхе због особина које показују, мала густина, велика површина и добра цена [7]. Урађена је студија у којој се природна глина серпентинит користила као прекурсор за синтезу електрохемијских активних композита [8]. На основу резултата добијених у овој студији помоћу цикличне волтаметрије може се закључити да се серпентинит може користити као прекурсор за синтезу електрохемијских активних композита за потенцијалну примену уклањања тешких метала из воде. Студија у којој је за конструкцију електроде коришћен композит глине бентонит на матрици од угљеничне пасте и премазана наночестицама $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показала је да се овако добијена електрода може користити за детекцију тиосалицилне киселине у урину [9]. У истраживању у коме је коришћена електрода добијена мешањем глине монтморилонит и графитног праха за детекцију ацикловира показала је добру стабилност и репродуктивност [10].

За разлику од ранијих наведених истраживања, у овој докторској дисертацији механохемијска модификација искоришћена је за добијање ситнозрнастог материјала, док се термичком модификацијом пирофилита утицало на порозност самог материјала, што представља важно својство керамичких мембрана. Показано је да пирофилит има веома добра сорпциона својства и да се може користити за пречишћавање отпадних вода. У лабораторијским условима, пирофилит је показао веома добра сорпциона својства за метиленско плаво са коефицијентом каталитичке способности од 94% након 24 сата и 98% након 7 дана.

Такође, у овој докторској дисертацији ова глина први пут је искоришћена за конструкцију електроде. Електрода је конструисана мешањем пирофилита (механохемијски модификованог у временском периоду у коме су постигнуте одговарајуће структурне и морфолошке промене за примену у ове сврхе) и графита, док се као везујућа течност користило парафинско уље. Механохемијска модификација се сматра зеленом методом синтезе јер не користи раствараче. Конструкција електроде је једноставна, а коришћењем парафинског уља избегава се негативан утицај на животну средину. Такође, конструисана је и електрода која је добијена мешањем пирофилита и графита у авану са тучком, где је као везујућа течност коришћен трикрезил-фосфат. Предност овако добијених електрода за разлику од досад рађених истраживања је у томе што је, пре свега, пирофилит лако доступан у природи и има га у великим количинама. Ове електроде први пут су коришћене за детекцију пестицида карбендазима. У оба случаја, граница детекције је била веома ниска. Најбољи резултати за электроду од угљеничне пасте модификоване пирофилитом где се као везујућа течност користило парафинско уље, добијени су за мерења рађена на рН 4. Граница детекције је износила 0,30 ppm, а релативна стандардна девијација 2,3%. У случају електроде од угљеничне пасте модификоване пирофилитом где се као везујућа течност користио трикрезил-

фосфат, а мерења су такође рађена на рН 4, граница детекције је износила 0,0019 ppm, а релативна стандардна девијација 2,3%. Добијене електроде су стабилне и могу се користити у широком опсегу концентрација.

Референце:

- [1] X. Qin, J. Zhao, J. Wang, M. He, Atomic Structure, Electronic and Mechanical Properties of Pyrophyllite under Pressure: A First-Principles Study, *Minerals* 10(9) (2020), 778.
- [2] V. Gitis, G. Rothenberg, Chapter 4 - Applications, Ceramic Membranes: New Opportunities and Practical Applications, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, First Edition* (2016), 217-254.
- [3] Y. Jeong, S. Lee, S. Hong, C. Park, Preparation, characterization and application of low-cost pyrophyllite-alumina composite ceramic membranes for treating low-strength domestic wastewater, *Journal of Membrane Science* 536 (2017), 108–115.
- [4] R. Ahmad, M. Aslam, E. Park, S. Chang, D. Kwon, J. Kim, Submerged low-cost pyrophyllite ceramic membrane filtration combined with GAC as fluidized particles for industrial wastewater treatment, *Chemosphere* 206 (2018), 784–792.
- [5] I. Tole, K. Habermehl-Cwirzen, A. Cwirzen, Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review, *Mineralogy and Petrology* 133 (2019), 449-462.
- [6] M. Pekin, D. E. Bayraktepe, Z. Yazan, Electrochemical sensor based on a sepiolite clay nanoparticle-based electrochemical sensor for ascorbic acid detection in real-life samples, *Ionics* 23(12) (2017), 3487–3495.
- [7] E. S. Goda, M. A. Gab-Allah, B. S. Singu, K. R. Yoon, Halloysite nanotubes based electrochemical sensors: A review, *Microchemical Journal* 147 (2019), 1083-1096.
- [8] M. Z. Momčilović, M. S. Randelović, M. M. Purenović, J. S. Đorđević, A. Onjia, B. Matović, Morpho-structural, adsorption and electrochemical characteristics of serpentinite, *Separation and Purification Technology* 163 (2016), 72–78.
- [9] N. P. Shetti, D. S. Nayak, G. T. Kuchinad, R. R. Naik, Electrochemical behavior of thiosalicylic acid at γ -Fe₂O₃ nanoparticles and clay composite carbon electrode, *Electrochimica Acta* 269 (2018), 204–211.
- [10] N. P. Shetti, D. S. Nayak, S. J. Malode, R. M. Kulkarni, Nano molar detection of acyclovir, an antiviral drug at nanoclay modified carbon paste electrode, *Sensing and Bio-Sensing Research* 14 (2017), 39–46.

Г. Научни радови и саопштења публиковани из резултата дисертације

Из резултата докторске дисертације кандидата до сада је објављено два рада у истакнутим међународним часописима (M22), једно саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33) и три саопштења на међународним конференцијама штампана у изводу (M34).

Радови у истакнутим међународним часописима (M22):

1. **Andela. I. Mitrović Rajić**, Jelena S. Milićević, Jasmina D. Grbović Novaković. Development of modified pyrophyllite carbon paste electrode for carbendazim detection, *Materials and Manufacturing Processes* (2022), 1-7. <https://doi.org/10.1080/10426914.2022.2136386>

2. **Andjela Mitrović Rajić**, Tijana Pantić, Sanja Milošević Govedarović, Bojana Paskaš Mamula, Nenad Filipović, Jasmina Grbović Novaković, Silvana Dimitrijević, Influence of mechanochemical activation on the thermal behavior of pyrophyllite, *Science of Sintering* (2023). <https://doi.org/10.2298/SOS220715018M>

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33):

1. **Andela Mitrović**, Tijana Pantić, Silvana Dimitrijević, Aleksandra Ivanović, Nikola Novaković, Sandra Kurko, Sanja Milošević Govedarović, Jasmina Grbović Novaković, Electrochemical sensors based on pyrophyllite – Parsovic, MCM2019, 14th Multinational Congress on Microscopy, September 15-20, 2019, Belgrade, Serbia, pg. 494-497.

Саопштење на међународним конференцијама штампана у изводу (M34):

1. **Andela Mitrović**, Jelena Milićević, Sanja Milošević Govedarović, Sandra Kurko, Tijana Pantić, Jelena Rmuš, Željko Mravik, Jasmina Grbović Novaković, Natural clay pyrophyllite „Parsovići“ as electrochemical sensors for pesticides, Eighteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, December 4-6, 2019, Belgrade, Serbia, Program and the book of abstracts, pg. 80.

2. **Andela Mitrović**, Jelena Milićević, Sanja Milošević Govedarović, Sandra Kurko, Tijana Pantić, Jelena Rmuš, Željko Mravik, Jasmina Grbović Novaković, Pyrophyllite as electrochemical sensors for pesticides, Solid state science and research conference, 26-29.06.2019, Zagreb, Croatia, The book of abstracts, pg. 123.

3. **Andela Mitrović**, Jelena Milicević, Sanja Milošević Govedarović, Sandra Kurko, Tijana Pantić, Jelena Rmuš, Željko Mravik, Jasmina Grbović Novaković, Electrochemical sensors based on pyrophyllite, 5th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, 11-13.06.2019, Belgrade, Serbia Programme and the book of abstract pg. 97.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Провера оригиналности докторске дисертације извршена је на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду („Гласник Универзитета у Београду“ број 204 од 22.06.2018.). Помоћу програма iThenticate извршена је провера оригиналности докторске дисертације кандидата под називом „Механохемијска и термичка модификација пирофилита за примене у електрохемијским сензорима и мембранама“ и установљено је да количина подударана текста (similarity index) износи 9%. Наведени степен подударности последица је употребе цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из дисертације што је у складу са чланом 9. поменутог Правилника. На основу свега изнетог, Комисија је утврдила да је докторска дисертација кандидата Анђеле И. Митровић Рајић оригинална као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Б. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидата Анђеле И. Митровић Рајић представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у ужој научној области физичке хемије материјала. Део резултата докторске дисертације кандидата публикован је у научним часописима и то два у истакнутим међународним часописима (категорија М22). Такође, из резултата докторске дисертације кандидата проистекло је једно саопштење са међународног скупа штампано у целини (категорија М33) и три саопштење са међународних научних скупова штампаних у изводу (категорија М34). У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидат испуњава све услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. На основу изложеног, Комисија позитивно оцењује дисертацију мастера физикохемичара Анђеле И. Митровић Рајић под називом: „Механохемијска и термичка модификација пиропилита за примене у електрохемијским сензорима и мембранама“ и предлаже Наставно – научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати ову оцену Комисије, чиме би били испуњени сви услови за одобрење јавне одбране докторске дисертације и стицања звања кандидата доктор физикохемијских наука.

У Београду, 15.05.2023.године

Чланови комисије

др Никола Цвјетићанин, редовни професор
Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

др Биљана Шљукић Паунковић, редовни професор
Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

др Бојана Паскаш Мамула, научни сарадник
Универзитет у Београду
Институт за нуклеарне науке „Винча”
Институт од националног значаја за Републику Србију,
Центар изузетних вредности за водоничну енергетику и обновљиве изворе енергије