

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET  
NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

**Predmet:** Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata **Amal Juma Habish**, master inženjera tehnologije

Odlukom br. 35/642 od 29. 12. 2016. imenovani smo za članove Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **Amal Juma Habish**, master inženjera tehnologije, pod naslovom **Uticaj parametara sinteze na svojstva kompozitnih adsorbenata na bazi sepiolita i nanočestica elementarnog gvožđa (Influence of synthesis parameters on the properties of the composite adsorbents based on sepiolite and nano-zerovalent iron)**.

Posle pregleda dostavljene Disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa Kandidatom, Komisija je sačinila sledeći

## R E F E R A T

### 1. UVOD

#### 1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

**11. 01. 2016.** – Kandidat **Amal Juma Habish**, master inženjer tehnologije, predložila je temu doktorske disertacije pod nazivom: **Uticaj parametara sinteze na svojstva kompozitnih adsorbenata na bazi sepiolita i nanočestica elementarnog gvožđa (Influence of synthesis parameters on the properties of the composite adsorbents based on sepiolite and nano-zerovalent iron)**.

**28. 01. 2016.** – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu doneta je Odluka br. 35/17 o imenovanju Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata **Amal Juma Habish**, master inženjera tehnologije, za izradu doktorske disertacije pod nazivom: **Uticaj parametara sinteze na svojstva kompozitnih adsorbenata na bazi sepiolita i nanočestica elementarnog gvožđa (Influence of synthesis parameters on the properties of the composite adsorbents based on sepiolite and nano-zerovalent iron)**.

**03. 03. 2016.** – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu doneta je Odluka br. 35/72 o prihvatanju Referata Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata i odobravanju izrade doktorske disertacije **Amal Juma Habish**, master inženjeru tehnologije, pod nazivom **Uticaj parametara sinteze na svojstva kompozitnih adsorbenata na bazi sepiolita i nanočestica elementarnog gvožđa (Influence of synthesis parameters on the properties of the composite adsorbents based on sepiolite and nano-zerovalent iron)**, a za mentora ove doktorske disertacije je imenovana dr Rada Petrović, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

**14. 03. 2016.** – Na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu data je saglasnost na predlog teme doktorske disertacije **Amal Juma Habish**, master inženjera tehnologije, pod nazivom **Uticaj parametara sinteze na svojstva kompozitnih adsorbenata na bazi sepiolita i nanočestica elementarnog gvožđa (Influence of synthesis parameters on the properties of the composite adsorbents based on sepiolite and nano-zerovalent iron).**

**29. 12. 2016.** - Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka br. 35/642 o imenovanju članova Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije **Amal Juma Habish**, master inženjera tehnologije, pod nazivom **Uticaj parametara sinteze na svojstva kompozitnih adsorbenata na bazi sepiolita i nanočestica elementarnog gvožđa (Influence of synthesis parameters on the properties of the composite adsorbents based on sepiolite and nano-zerovalent iron).**

Kandidat **Amal Juma Habish**, master inženjer tehnologije, upisala je doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Hemijsko inženjerstvo, školske 2013/2014. godine.

## 1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo, uža oblast Hemijsko inženjerstvo, za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Za mentora je izabrana prof. dr Rada Petrović, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Mentor dr Rada Petrović je do sada publikovala preko 70 radova u naučnim časopisima sa SCI liste i rukovodila izradom jedanaest odbranih doktorskih disertacija, što govori o kompetentnosti da rukovodi izradom ove doktorske disertacije.

## 1.3. Biografski podaci o kandidatu

Amal Juma Habish je rođena 29. 05. 1975. u Khomsu u Libiji, gde je završila osnovnu, srednju i visoku školu "Al-Majd". Upisala je 1994. godine Tehnički fakultet, odsek Hemijsko inženjerstvo, na Univerzitetu "Al-Mergheb" u Khomsu i diplomirala 1998. godine. U periodu 1999-2009. godine radila je na istom fakultetu kao asistent. Master studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu je upisala 2010. godine, na odseku Hemijsko inženjerstvo. Položila je sve ispite sa prosečnom ocenom 9,38. Master tezu pod naslovom "Adsorpcija jona kadmijuma iz morske vode na modifikovanom sepiolitu" odbranila je 16. maja 2012. godine sa ocenom 10. Doktorske studije na studijskom program Hemijsko inženjerstvo Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2013/2014. godine. U okviru doktorskih studija položila je sve ispite predviđene studijskim programom, sa prosečnom ocenom 10. Završni ispit na doktorskim studijama pod nazivom **Kompozitni adsorbenati na bazi sepiolita i nanočestica elementarnog gvožđa (Composite adsorbents based on sepiolite and nano-zerovalent iron)** položila je takođe sa ocenom 10.

## 2. OPIS DISERTACIJE

### 2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija kandidata Amal Juma Habish, master inženjera tehnologije, pod naslovom: **Uticaj parametara sinteze na svojstva kompozitnih adsorbenata na bazi sepiolita i nanočestica elementarnog gvožđa (Influence of synthesis parameters on the properties of the composite adsorbents based on sepiolite and nano-zerovalent iron)** napisana je na 148 strana, u okviru kojih se nalazi 37 slika, 11 tabela i 185 literaturnih navoda. Doktorska disertacija sadrži sledeće celine: Uvod, Teorijski deo (sa 3 poglavlja), Eksperimentalnu proceduru, Rezultate i diskusiju i Zaključak. Pored toga, sadrži Izvod na srpskom i engleskom jeziku, Literaturu, Sadržaj, Zahvalnicu i dodatke propisane pravilima Univerziteta o podnošenju doktorskih teza na odobravanje. Po formi i sadržaju, napisana disertacija zadovoljava sve standarde Univerziteta u Beogradu za doktorsku disertaciju.

### 2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U *Uvodu* disertacije je obrazložen predmet istraživanja i definisani naučni ciljevi. Prikazana su najvažnija svojstva i oblasti primene nanočestica elementarnog gvožđa (*nano-zerovalent iron*, nZVI). Istaknuta je mogućnost primene nZVI za uklanjanje različitih zagađujućih materija iz vode zahvaljujući adsorpcionim i redukcionim svojstvima elementarnog gvožđa. Ukazano je na važnost smanjenja stepena agregacije i oksidacije čestica nZVI njihovim deponovanjem na materijale velike specifične površine i odgovarajuće poroznosti. Istaknuto je da se prirodni mineral sepiolit može koristiti kao nosač za deponovanje čestica nZVI i pretpostavljeno da se svojstva sepiolita kao nosača mogu poboljšati delimičnom kiselinskom aktivacijom koja omogućuje povećanje specifične površine i poroznosti. Navedeno je da će kompozitni adsorbenti biti sintetisani pri različitim odnosima nosač/nZVI, korišćenjem sepiolita (SEP) i kiselinski aktiviranog sepiolita (AAS), variranjem dužine trajanja ultrazvučnog tretmana disperzije nosača u vodenoj sredini u cilju dobijanja efikasnih adsorbenata za uklanjanje katjonskih ( $\text{Cd}^{2+}$ ) i anjonskih ( $\text{CrO}_4^{2-}$ , anjonska boja) zagađujućih supstanci iz vode.

U okviru *Teorijskog dela* dat je literaturni pregled predmetne oblasti, izložen kroz tri poglavlja: Adsorpcija kao proces uklanjanja zagađujućih supstanci iz vode (Adsorption as a process for the removal of water pollutants), Struktura, svojstva i modifikacija sepiolita (Structure, properties and modification of sepiolite) i Sinteza, svojstva i primena nanočestica elementarnog gvožđa (nZVI) i kompozita na bazi nZVI (Synthesis, properties and application of nano-zero valent iron (nZVI) and nZVI-based composites).

U prvom poglavlju *Teorijskog dela* prikazana je adsorpcija kao metoda za uklanjanje zagađujućih supstanci iz vode. Analizirani su mehanizmi adsorpcije katjona i anjona iz vode, faktori koji utiču na adsorpciju, modeli koji se koriste za opisivanje adsorpcione ravnoteže i kinetike procesa adsorpcije, kao i termodinamika procesa. U drugom poglavlju razmotrena su svojstva i struktura minerala sepiolita, kao i mogućnosti modifikacije ovog minerala u cilju dobijanja odgovarajućih nosača za deponovanje nanočestica elementarnog gvožđa. U trećem delu je dat literaturni pregled postupaka sinteze nZVI, svojstava nZVI od značaja za moguću primenu u

tretmanu voda, analiza mehanizama uklanjanja katjona i anjona iz vode primenom nZVI, kao i pregled radova o sintezi, svojstvima i primeni kompozitnih adsorbenata na bazi nZVI i različitih materijala koji su korišćeni kao nosači nanočestica elementarnog gvožđa.

U poglavlju *Eksperimentalna procedura* opisan je postupak sinteze kompozitnih adsorbenata redukcijom  $\text{Fe}^{2+}$  jona natrijum-borhidridom u inertnoj atmosferi azota, u prisustvu sepiolita (SEP) ili kiselinski aktiviranog sepiolita kao nosača (AAS). Za deaglomeraciju vlaknastih čestica sepiolita primenjen je postupak tretmana suspenzije ultrazvučnom sondom, u toku različitih vremenskih intervala (10 i 30 min). Kompoziti su sintetisani pri četiri različita masena odnosa nosač/nZVI (10:1, 5:1, 2,5:1 i 2:1). Navedene su i opisane metode i postupci karakterizacije dobijenih adsorbenata. Detaljno su opisani eksperimenti u kojima je ispitivana efikasnost uklanjanja jona  $\text{Cd}^{2+}$ , hromatnih anjona i anjonske boje C.I. Reactive Orange 16 primenom sintetisanih kompozita.

U poglavlju *Rezultati i diskusija* prikazani su i diskutovani rezultati istraživanja. U ovom poglavlju su prvo prikazani rezultati karakterizacije svih sintetizovanih kompozitnih adsorbenata, pri čemu je analiziran uticaj vrste nosača, masenog odnosa nosač/nZVI i trajanja tretmana ultrazvučnom sondom na stepen disperznosti čestica nZVI u kompozitu. U drugom delu su dati rezultati ispitivanja efikasnosti uklanjanja  $\text{Cd}^{2+}$  jona, hromatnih anjona i anjonske boje C.I. Reactive Orange 16 primenom sintetisanih kompozita i ovi rezultati su korelisani sa rezultatima karakterizacije.

Rezultati elektronske mikroskopije su pokazali da postoji značajna razlika između kompozita na bazi SEP i kompozita na bazi AAS po pitanju stepena disperznosti čestica nZVI. Da bi se dobio kompozit sa što većim udelom neaglomerisanih čestica nZVI, potrebno je koristiti nosač što veće dostupne površine za deponovanje čestica, ali i sprečiti aglomeraciju čestica nosača, odnosno obezbediti njihovu deaglomeraciju. Bez obzira na veću specifičnu površinu AAS, pokazano je da se čestice SEP bolje deaglomerišu primenom ultrazvučne sonde, što je omogućilo dobijanje kompozita sa većim udelom neaglomerisanih čestica nZVI nego u slučaju korišćenja AAS. Dobra disperznost čestica nZVI na SEP je postignuta pri odnosima SEP/nZVI  $\geq 2.5:1$ , dok je pri odnosu 2:1 uočen početak aglomeracije čestica. U slučaju AAS, samo pri odnosu 10:1 postignuta je dobra disperznost. Produžetak tretmana ultrazvučnom sondom sa 10 na 30 minuta obezbedio je malo veći stepen deaglomeracije čestica AAS i malo bolju disperznost čestica nZVI, a u slučaju SEP je došlo do skraćivanja vlakana i reagracije, što je nepovoljno uticalo na stepen disperznosti čestica nZVI. Rezultati određivanja teksturalnih karakteristika su u saglasnosti sa rezultatima elektronske mikroskopije: specifična površina i zapremina mikro- i mezopora uzoraka se smanjuju postupno sa povećanjem udela nZVI kod kompozita na bazi SEP, pri čemu je naglo smanjenje uočeno samo kod uzorka u kome je odnos SEP/nZVI = 2:1. U slučaju kompozita na bazi AAS, veoma malu specifičnu površinu i zapreminu pora imali su uzorci sa odnosom AAS/nZVI od 2,5:1 i 2:1, kod kojih je visok stepen aglomeracije čestica nZVI. Povećanje stepena disperznosti čestica nZVI usled produženog tretmana ultrazvučnom sondom dovelo je do povećanja specifične površine i zapremine pora kod kompozita na bazi AAS, a za razliku od kompozita na bazi SEP.

Prisustvo nZVI u kompozitima je potvrđeno rendgenskom difrakcionom analizom (XRD) i diferencijalno-termijskom/termogravimetrijskom analizom (DTA/TGA). XRD analiza je ukazala na prisustvo veoma malih kristala nZVI, pri čemu su kristaliti malo veći u kompozitima na bazi AAS. Pojava egzotermnih pikova na DTA krivoj u temperaturnom intervalu od  $\approx 350$  °C do  $\approx 600$  °C, koji su praćeni povećanjem mase uzorka tokom analize u vazduhu, ukazala je na oksidaciju

elementarnog gvožđa. Povećanje mase usled oksidacije je veće kod kompozita na bazi AAS nego u kompozitu na bazi SEP pri istom odnosu nosač/nZVI, što ukazuje na veći sadržaj elementarnog gvožđa u ovim uzorcima. Ovakav rezultat je objašnjen manjim stepenom oksidacije tokom sinteze kompozita, odnosno manjim sadržajem oksida gvožđa u uzorcima na bazi AAS. Veći stepen oksidacije tokom sinteze u slučaju kompozita na bazi SEP je verovatno posledica nedovoljnog uklanjanja kiseonika iz strukturnih kanala tokom pripreme suspenzije, što dovodi do oksidacije tokom sinteze ili tokom stajanja uzoraka. Oksidacija kompozita na bazi SEP tokom DTA/TGA u atmosferi azota, za razliku od kompozita na bazi AAS, je potvrdila ovu pretpostavku. Prisustvo oksida gvožđa na površini čestica nZVI je potvrđeno detekcijom Fe-O grupa infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom, ali rendgenska difrakciona analiza nije ukazala na prisustvo kristalnih faza oksida gvožđa. Na taj način, rezultati karakterizacije kompozita su pokazali da se bolja disperznost čestica nZVI postiže korišćenjem SEP kao nosača, ali se korišćenjem AAS obezbeđuje manji stepen oksidacije tokom sinteze.

Analiza kompozita kod koga je postignuta najbolja disperznost čestica nZVI, SEP-nZVI(2,5:1), rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (XPS) pre i nakon adsorpcije jona  $\text{Cd}^{2+}$  je potvrdila da se na površini nZVI nalazi sloj oksida gvožđa. Elementarno gvožđe ( $\text{Fe}^0$ ) je detektovano tek nakon spaterovanja (rasprašivanja), na dubini od 40 nm ispod površine. Sadržaj  $\text{Fe}^0$  u uzorku je smanjen nakon adsorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  jona, što je ukazalo na odigravanje oksidacije tokom adsorpcije. XPS analizom nije bilo moguće utvrditi da li dolazi do redukcije  $\text{Cd}^{2+}$  jona, ali sličnost standardnih elektrodnih potencijala  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$  ( $E^\ominus = -0.41$  V) i  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0$  ( $E^\ominus = -0.40$  V) ukazuje na malu verovatnoću redukcije  $\text{Cd}^{2+}$ . Dubinski XPS profil je pokazao da se  $\text{Cd}^{2+}$  joni ne nalaze samo na površini, već i u oblasti ispod površine, pri čemu je koncentracija na površini veća. Prisustvo kadmijuma u oblasti ispod površine objašnjeno je poroznošću oksidnog sloja na površini čestica nZVI, što omogućava da joni dopru do dubljih slojeva i da se adsorbuju na postojećim ili novoformiranim slojevima oksida gvožđa. Adsorpcioni kapacitet nZVI za  $\text{Cd}^{2+}$ -jone je značajno veći od kapaciteta SEP/nZVI, pa se adsorpcioni kapacitet kompozita povećava sa povećanjem udela nZVI. Pokazano je da je u svim slučajevima kapacitet kompozita veći nego u slučaju mešavine SEP/AAS i nZVI, čime je pokazano da SEP i AAS doprinose smanjenju stepena agregacije nZVI. Takođe, pokazano je da su adsorpcioni kapaciteti svih kompozita na bazi SEP značajno veći i od kapaciteta kompozita SEP-Fe(III)-oksihidroksid, koji je sintetisan u prethodnim istraživanjima, pri odnosu SEP/Fe(III)-oksihidroksid = 3,5:1. Bez obzira na veću disperznost čestica nZVI u kompozitima sa SEP, veći adsorpcioni kapacitet za  $\text{Cd}^{2+}$ -jone imaju kompoziti na bazi AAS, zahvaljujući manjem stepenu oksidacije tokom sinteze. Takođe, bez obzira na veći stepen agregacije uzorka na bazi SEP, koji je dobijen pri dužem tretmanu ultrazvučnom sondom, adsorpcioni kapacitet je povećan zbog smanjene oksidacije tokom sinteze, dok je kod uzorka na bazi AAS uočen suprotan efekat. Ispitivanje uticaja temperature na adsorpciju kadmijuma je pokazalo da se adsorpcioni kapacitet povećava sa porastom temperature od 25 do 40 °C, a da se smanjuje sa daljim povišenjem do 50 °C. Kinetika procesa adsorpcije se najbolje opisuje kinetičkim modelom pseudo-drugog reda.

Adsorpcija hromatnih anjona je ispitivana pri početnim pH vrednostima 2 i 3. Rezultati su pokazali da se adsorpcioni kapacitet povećava sa povećanjem udela nZVI u kompozitu i da je kapacitet manji na pH = 3 nego na pH = 2. Adsorpcioni kapaciteti kompozita sa malim udelom nZVI su veoma mali zbog zanemarljivo malog kapaciteta SEP i AAS. Kao i u slučaju adsorpcije  $\text{Cd}^{2+}$  jona, kapaciteti kompozita na bazi AAS su veći od kapaciteta kompozita na bazi SEP, usled

manjeg stepena oksidacije tokom sinteze. Dobijeni rezultati su ukazali da su mogući mehanizmi uklanjanja hromatnih anjona primenom sintetisanih kompozita redukcija Cr(VI) u Cr(III) praćena adsorpcijom Cr<sup>3+</sup> jona ili koprecipitacijom Cr(OH)<sub>3</sub> i Fe(OH)<sub>3</sub> i elektostatičko privlačenje između protonovanih funkcionalnih grupa kompozita i hromatnih anjona iz rastvora. I u slučaju uklanjanja anjonske boje C.I. Reactive Orange 16 pri početnoj pH = 5-6, efikasnost kompozita sa malim sadržajem nZVI je veoma mala, ali se značajno povećava kada se kompoziti primenjuju zajedno sa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Na taj način se formira Fentonov reagens, odnosno formiraju se reaktivni hidroksilni radikali, čime se obezbeđuje oksidacioni proces uklanjanja boje. Međutim, efikasnost kompozita sa većim sadržajem nZVI (odnos SEP/AAS = 2,5:1 i 2:1) je mnogo veća kada se primenjuju bez H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a posebno na povišenim temperaturama, na kojima se verovatno oksidni sloj na površini nZVI čestica efikasno uklanja, obezbeđujući dostupnost Fe<sup>0</sup> i odigravanje reakcije redukcije boje.

U poglavlju *Zaključak* taksativno su navedeni postignuti rezultati koji su u potpunosti saglasni sa postavljenim ciljevima disertacije. Na kraju rada, u poglavlju *Literatura*, navedena je literatura korišćena tokom izrade disertacije.

### 3. OCENA DISERTACIJE

#### 3.1. Savremenost i originalnost

Ispitivanje mogućnosti primene nanočestičnih prahova elementarnog gvožđa (nZVI) u oblasti zaštite životne sredine je veoma aktuelno poslednjih godina, zahvaljujući izraženim redukcionim svojstvima elementarnog gvožđa, veoma malim česticama, netoksičnosti i relativno niskoj ceni. Pokazano je da se stepen uklanjanja zagađujućih materija iz vode primenom nZVI može povećati smanjenjem stepena agregacije obrazovanjem kompozita sa materijalima koji služe kao nosači za imobilizaciju nanočestica nZVI. Istraživanja su poslednjih godina usmerena na dobijanje kompozitnih adsorbenata sa velikim udelom neaglomerisanih nanočestica Fe<sup>0</sup>, korišćenjem različitih tipova nosača, velike dostupne površine da bi se deponovao što veći broj nanočestica nZVI. Do sada je u literaturi posvećeno veoma malo pažnje primeni vlaknastog prirodnog minerala sepiolita za deponovanje čestica nZVI, bez obzira na veliku specifičnu površinu ovog minerala, koja se dodatno može povećati kiselinskom aktivacijom. Da bi se postigla najbolja disperznost čestica nZVI, a time i najbolja adsorpciona svojstva kompozita, potrebno je varirati odnos nZVI:nosač, kao i obezbediti efikasnu deaglomeraciju čestica nosača. Poznato je da su vlaknaste čestice sepiolita (SEP) i kiselinski aktiviranog sepiolita (AAS) veoma aglomerisane, pa je u ovoj doktorskoj disertaciji primenjen tretman ultrazvučnom sondom i ispitan uticaj dužine tretmana na stepen disperznosti čestica nZVI i svojstva kompozita. Da bi se ispitao uticaj kiselinske aktivacije sepiolita na stepen disperznosti čestica nZVI i svojstva kompozita, sinteza je izvedena pri različitim odnosima nZVI:SEP/AAS. U literaturi je do sada korišćen samo prirodni sepiolit i kompoziti su sintetisani samo pri jednom odnosu nZVI:SEP. Dodatno, u ovoj doktorskoj disertaciji primenjena je metoda rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) ne samo za analizu površine kompozita pre i posle adsorpcije jona Cd<sup>2+</sup>, već, po prvi put, i za analizu podpovršinske oblasti ovog tipa kompozita i za određivanje dubinskog profila, odnosno sadržaja pojedinih elemenata u zavisnosti od rastojanja od površine.

### 3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

Tokom izrade doktorske disertacije kandidatkinja je detaljno analizirala naučnu i stručnu literaturu iz predmetne oblasti. U doktorskoj disertaciji je dato 185 literaturnih navoda, od kojih najveći broj čine radovi iz međunarodnih časopisa sa tematikom značajnom za izradu doktorske disertacije. Navedene reference sadrže eksperimentalne rezultate istraživanja mnogih autora posvećena sintezi i primeni nZVI. Takođe, navedene su i reference koje se odnose na procese adsorpcije iz tečne faze, u kojima su analizirani mehanizmi adsorpcije anjona i katjona, uticaj različitih faktora na efikasnost uklanjanja katjona i anjona iz rastvora, kao i modeli za obradu rezultata adsorpcije. Najveći broj navedenih referenci je novijeg datuma. Na osnovu pregledane literature, kandidatkinja je analizirala do sada poznata saznanja o metodama sinteze i karakterizacije nZVI i kompozita na bazi nZVI, kao i o primeni ovih materijala za uklanjanje različitih zagađujućih materija iz vode. Detaljnim pregledom literature utvrđeno je da ima samo nekoliko radova posvećenih kompozitima sepiolit-nZVI i da u tim radovima nije analiziran uticaj bilo kojih parametara sinteze na svojstva kompozita. Na osnovu toga, definisani su ciljevi naučnog istraživanja ove doktorske disertacije.

U okviru literaturnih navoda nalaze se i reference kandidatkinje Amal Juma Habish, master inženjera tehnologije, proistekle iz sprovedenih istraživanja u oblasti doktorske disertacije, a koje su objavljene u časopisima međunarodnog značaja. Iz obrazloženja predložene teme doktorske disertacije i objavljenih radova koje je kandidatkinja priložila, kao i iz pregleda literature koja je korišćena u istraživanju, uočava se adekvatno poznavanje predmetne oblasti istraživanja i aktuelnog stanja istraživanja u ovoj oblasti.

### 3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

Kompozitni adsorbenati sintetisani su redukcijom  $\text{Fe}^{2+}$ -jona natrijum-borhidridom u vodenoj sredini, u prisustvu sepiolita i kiselinski aktiviranog sepiolita, u inertnoj atmosferi azota da bi se sprečila oksidacija nastalog elementarnog gvožđa. Za što bolje dispergovanje sepiolita primenjen je tretman suspenzije ultrazvučnom sondom, u toku različitih vremenskih intervala. Uzorci su sušeni u vakuum sušnici, da bi se smanjila mogućnost oksidacije nZVI. Za karakterizaciju dobijenih adsorbenata primenjene su različite klasične i savremene metode i postupci. Morfologija uzoraka je analizirana transmisionom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (TEM i SEM). Rendgenska difrakciona analiza (XRD) korišćena je za identifikaciju prisutnih kristalnih faza, a infracrvenom spektroskopskom analizom sa Furijeovom transformacijom (FTIR), na osnovu položaja apsorpcionih traka, određene su vrste veza u kompozitima. Diferencijalno-termijskom i termogravimetrijskom analizom (DTA i TGA) u atmosferi vazduha i azota ispitana su termička svojstva uzoraka. Teksturalne karakteristike su određene adsorpcijom/desorpcijom gasovitog azota na temperaturi tečnog azota (-196 °C). Metodom rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) analizirana je površina kompozita pre i posle adsorpcije jona  $\text{Cd}^{2+}$  i određen je dubinski profil, odnosno sadržaj pojedinih elemenata u zavisnosti od rastojanja od površine. Za određivanje tačke nultog naelektrisanja korišćena je metoda uravnotežavanja posebnih proba. Adsorpcija jona kadmijuma, hromatnih jona i anjonske boje C.I. Reactive Orange 16 ispitana je u primenom metode uravnotežavanja na konstantnoj temperaturi. Koncentracije jona kadmijuma i hromatnih jona

određivane su atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom (AAS), a koncentracije boje C. I. Reactive Orange 16 primenom UV –Vis spektroskopije. Za obradu rezultata adsorpcionih eksperimenata korišćeni su kinetički modeli (pseudo-prvog reda i pseudo-drugog reda) i modeli adsorpcionih izoterma (Langmuir, Freundlich i Sips).

Primenjene metode su omogućile detaljnu karakterizaciju sintetisanih kompozitnih adsorbenata i određivanje uticaja kiselinske aktivacije sepiolita, dužine trajanja tretmana ultrazvučnom sondom i masenog odnosa nZVI:SEP/AAS na svojstva kompozita i efikasnost uklanjanja katjona i anjona iz vode.

#### 3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

Rezultati istraživanja u okviru ove doktorske disertacije omogućavaju optimizaciju procesa sinteze kompozita nZVI/sepiolit, koji se može koristiti za efikasno uklanjanje kako katjona, tako i anjona iz vode. Pokazano je da kiselinska aktivacija sepiolita ne dovodi do povećanja disperznosti čestica nZVI, ali dovodi do smanjenja stepena oksidacije nZVI tokom sinteze. Variranjem dužine trajanja tretmana ultrazvučnom sondom može se uticati na stepen deaglomeracije čestica sepiolita i kiselinski aktiviranog sepiolita, i na taj način, na svojstva kompozita. Rezultati su nedvosmisleno pokazali da je potrebno sprečiti kako aglomeraciju, tako i oksidaciju nZVI tokom sinteze da bi se postigla velika efikasnost uklanjanja kako katjona ( $\text{Cd}^{2+}$ ), tako i anjona ( $\text{CrO}_4^{2-}$ , anjonska boja C.I. Reactive Orange 16). S druge strane, oksidacija tokom adsorpcije katjona je poželjna za postizanje velike efikasnosti. Zahvaljujući tome, prilikom primene, kompoziti se mogu kombinovati sa oksidacionim sredstvima u cilju povećanja efikasnosti uklanjanja katjona. Takođe, moguća je kombinacija kompozita sa vodonik-peroksidom, da bi se dobio heterogeni Fentonov reagens za oksidativno uklanjanje boja iz vode. Pokazano je, s druge strane, da je redukcionni mehanizam uklanjanja boje mnogo efikasniji u slučaju većeg sadržaja nZVI, pogotovu na višim temperaturama. I u slučaju uklanjanja hromata, kada je redukcionni mehanizam dominantan, stepen oksidacije tokom sinteze je faktor koji ima veći uticaj od stepena disperznosti čestica nZVI.

Rezultati i zaključci izneti u disertaciji značajni su za dalji razvoj kompozitnih adsorbenata na bazi nZVI, kao i za nove primene ovih materijala u oblasti adsorpcije i zaštite životne sredine.

#### 3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat Amal Juma Habish, master inženjer tehnologije, je pokazala veliku sklonost za bavljenje naučno-istraživačkim radom, ispoljavajući tokom izrade doktorske disertacije stručnost i samostalnost u analizi naučne literature, planiranju i izvođenju eksperimenta, kao i u obradi i diskusiji dobijenih rezultata. Tokom istraživanja u potpunosti je ovladala velikim brojem eksperimentalnih tehnika i instrumentalnih metoda. Na osnovu dosadašnjeg rada, Komisija je utvrdila da kandidat poseduje sposobnosti za samostalni naučno-istraživački rad.

## 4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

### 4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

Naučni doprinosi rezultata istraživanja ove doktorske disertacije su:

- Optimizacija parametara sinteze kompozitnog adsorbenta sepiolit/nZVI velikog adsorpcionog kapaciteta za katjonske i anjonske zagađujuće materije iz vode;
- Utvrđivanje uticaja kiselinske aktivacije sepiolita na disperznost i stepen oksidacije čestica nZVI u kompozitu i adsorpcioni kapacitet;
- Utvrđivanje uticaja dužine trajanja tretmana suspenzije sepiolita/kiselinski aktiviranog sepiolita ultrazvučnom sondom na svojstva kompozita i adsorpcioni kapacitet;
- Utvrđivanje uticaja odnosa nZVI:sepiolit/kiselinski aktiviran sepiolit na disperznost nZVI i fizičko-hemijska i adsorpciona svojstva kompozita;
- Utvrđivanje mogućnosti redukcione razgradnje boje u prisustvu sintetisanih kompozita i oksidacione razgradnje u prisustvu kompozita i vodonik peroksida;
- Utvrđivanje i objašnjenje uticaja temperature na adsorpciju jona  $Cd^{2+}$  i redukciono uklanjanje boje C.I. Reactive Orange 16 pomoću sintetisanih kompozita;
- Objašnjenje mehanizama uklanjanja katjona i anjona iz vode pomoću sintetisanih kompozita.

### 4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Uvidom u dostupnu literaturu iz ove oblasti, konstatovano je da se dobijeni rezultati nadovezuju i značajno dopunjuju postojeće rezultate. Detaljnim pregledom literature utvrđeno je da postoji samo nekoliko radova posvećenih kompozitima sepiolit-nZVI i da u tim radovima nije analiziran uticaj bilo kojih parametara sinteze na svojstva kompozita. Takođe, do sada nije razmatran uticaj karakteristika i modifikacije nosača na stepen disperznosti i stepen oksidacije čestica nZVI. Zahvaljujući sistematskoj analizi svojstava i mogućnosti primene kompozita sintetisanih pri različitim odnosima nosač/nZVI, proširen je fond znanja o mehanizmima uklanjanja katjonskih i anjonskih zagađujućih supstanci iz vode. Po prvi put, u ovoj doktorskoj disertaciji primenjena je metoda rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) ne samo za analizu površine, već i oblasti ispod površine nZVI-kompozita, pre i posle adsorpcije jona  $Cd^{2+}$  i za određivanje dubinskog profila, odnosno sadržaja pojedinih elemenata u zavisnosti od rastojanja od površine.

Na taj način, ova doktorska disertacija predstavlja važan naučni doprinos, ali i korak ka praktičnoj primeni kompozita na bazi sepiolita i nZVI u procesima prerade voda koje sadrže katjonske i anjonske zagađujuće materije i otvara mogućnosti za dalja istraživanja.

### 4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

#### **Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21):**

1. **Habish A. J.**, Lazarević S., Janković-Častvan I., Jokić B., Kovač J., Rogan J., Janačković Đ., Petrović R.: *Nanoscale zero-valent iron (nZVI) supported by natural and acid-activated sepiolites: the effect of the nZVI/support ratio on the composite properties and Cd<sup>2+</sup> adsorption*, -Environmental Science and Pollution Research, Vol. 24, 2017, pp. 628-643 (IF(2015) = 2,760; ISSN 0944-1344).

#### **Rad u časopisu međunarodnog značaja (M23):**

1. **Habish A. J.**, Lazarević S. S., Janković-Častvan I.M., Potkonjak B., Janačković Đ. T., Petrović R. D.: *The Effect of salinity on the sorption of cadmium ions from aqueous medium on Fe(III)-sepiolite*, -Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, Vol. 21, No. 2, 2015, pp. 295-303. (IF(2015) = 0,617; ISSN 1451-9372).

#### **Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):**

1. **Habish A. J.**, Lazarević S., Jokić B., Janković-Častvan I., Janačković Đ., Petrović R.: *Synthesis and characterization of sepiolite-supported nano zero-valent iron*, - Programme and the book of abstracts of the 3rd Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, Beograd, 2015., p. 77. (ISBN 978-86-80109-19-0)

## **5. ZAKLJUČAK I PREDLOG**

Na osnovu navedenog, Komisija smatra da doktorska disertacija **Amal Juma Habish**, master inženjera tehnologije, pod nazivom **Uticaj parametara sinteze na svojstva kompozitnih adsorbenata na bazi sepiolita i nanočestica elementarnog gvožđa (Influence of synthesis parameters on the properties of the composite adsorbents based on sepiolite and nano-zerovalent iron)** predstavlja značajan originalni naučni doprinos u oblasti Tehnološko inženjerstvo, što je potvrđeno objavljivanjem radova u relevantnim časopisima međunarodnog značaja. Komisija smatra da su postavljeni ciljevi u potpunosti ostvareni.

Imajući u vidu kvalitet, obim i naučni doprinos postignutih rezultata, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta da se doktorska disertacija pod nazivom **Uticaj parametara sinteze na svojstva kompozitnih adsorbentata na bazi sepiolita i nanočestica elementarnog gvožđa (Influence of synthesis parameters on the properties of the composite adsorbents based on sepiolite and nano-zerovalent iron)** kandidata **Amal Juma Habish**, master inženjera tehnologije prihvati, izloži na uvid javnosti i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 13. 02. 2017.

#### ČLANOVI KOMISIJE

---

1. Dr Rada Petrović, red. prof. Univerziteta u Beogradu,  
Tehnološko-metalurški fakultet

---

2. Dr Đorđe Janačković, red. prof. Univerziteta u  
Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

3. Dr Snežana Grujić, van. prof. Univerziteta u Beogradu,  
Tehnološko-metalurški fakultet

---

4. Dr Slavica Lazarević, naučni saradnik Univerziteta u  
Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

5. Dr Ljiljana Živković, naučni savetnik Univerziteta u  
Beogradu, INN Vinča