

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ
мр Милица Хаднађев-Костић

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ
<p>1. Датум и орган који је именовao комисију 22.03.2013. Наставно-научно веће Технолошког факултета Универзитета у Новом Саду</p> <p>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:</p> <ul style="list-style-type: none">• др Радмила Маринковић-Недучин, професор емеритус, хемијско инжењерство, 24.02.2013. Универзитет у Новом Саду, председник комисије• др Татјана Вулић, ванредни професор, хемијско инжењерство, 25.05.2012, Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, ментор• др Душан Јовановић, научни саветник, Физичка хемија – катализа, 24.12.2002., НУ ИХТМ, Универзитет у Београду, Центар за катализу и хемијско инжењерство, Београд, члан• др Александар Николић, редовни професор, Физичка хемија, 11.01.1990., Природно-математички факултет Универзитета у Новом Саду, члан• др Радмила Шећеров-Соколовић, редовни професор, хемијско инжењерство, 19.10.1998., Технолошки факултет Универзитета у Новом Саду, члан
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ
<p>1. Име, име једног родитеља, презиме: Милица, Станислав, Хаднађев-Костић</p> <p>2. Датум рођења, општина, држава: 01.03.1978, Нови Сад, Нови Сад, Република Србија</p> <p>3. Назив факултета, назив студијског програма дипломских академских студија – мастер и стечени стручни назив Технолошки факултет, магистар технолошких наука</p> <p>4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија</p> <p>5. Назив факултета, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране: Технолошки факултет, Истраживање процеса активације Mg-Fe слојевитих хидроксида као прекурсора катализатора, примењена хемија, 31.03.2009. Нови Сад</p> <p>6. Научна област из које је стечено академско звање магистра наука: Примењена хемија</p>
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ: Структурна и фотокаталитичка својства система на бази модификованих слојевитих хидроксида и оксида титана
IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:
<p>Докторска дисертација садржи 160 страна, 157 слика, 32 табеле и 205 литературних навода у 7 поглавља:</p> <ol style="list-style-type: none">1. Увод и поставка проблема у којем су дефинисани мотивација за истраживањем, основни циљеви и радна хипотеза докторске дисертације.2. Теоријски део у којем је приказан преглед литературе који је до сада објављен у области слојевитих хидроксида, фотокатализатора и фотокатализе са посебним освртом на примењене фотокаталитичке реакције за доказивање ефикасности фотокатализатора. Детаљно су описане карактеристике слојевитих хидроксида пре и после термичког третмана, као и њихова примена у

каталитичким реакцијама. Дат је такође преглед досадашњих истраживања у области фотокатализе, као и фотокатализатора који се користе у фотокаталитичким реакцијама, са нагласком на њихове недостатке у домену карактеристика и ефикасности у реакцијама.

3. **Експериментални део** у којем су детаљно објашњене све методе синтезе, термичка активација синтетисаних узорака, све методе карактеризације добијених фотокатализатора, различите примењене фотокаталитичке реакције за доказивање фотокаталитичке активности свих синтетисаних узорака; кинетички модел фотокаталитичких реакција, као и микробиолошка испитивања антимикубног дејства синтетисаних фотокатализатора на грам-позитивне и грам-негативне бактерије.
4. **Резултати и дискусија** су подељени у више целина у оквиру којих је објашњен утицај различитих метода синтеза и термичког третмана на карактеристике синтетисаних фотокатализатора. Детаљном карактеризацијом синтетисаних фотокатализатора је утврђен фотокатализатор са најбољим фотокаталитичким перформансама. Приказани су резултати испитивања ефикасности разградње модел полутаната (катјонске и анјонске боје), као и кинетички модел фотокаталитичких реакција. Сви резултати дискутовани су са каталитичког аспекта, као и са аспекта примене ових фотокатализатора у области заштите животне околине.
5. **Закључак** обједињује најважнија научна сазнања произашла из испитивања и тумачења резултата ове докторске дисертације;
6. **Прилог** приказује резултате испитивања који су мање успешни и нису представљени у дисертацији, а рађени су.
7. **Литература** даје преглед коришћених литературних навода.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Увод и поставка проблема дају јасан приказ проблема у области заштите животне околине, као и преглед предности и недостатака примене постојећих технологија за пречишћавање вода и ваздуха, као и потреба за новим истраживањима ради побољшања ефикасности пречишћавања. У том смислу, јасно је дефинисан циљ дисертације и постављена радна хипотеза.

Теоријски део приказује преглед литературе досадашњих сазнања и истраживања у области слојевитих хидроксида и фотокатализе, при чему је дат детаљан опис постојећих фотокатализатора који се примењују у различитим фотокаталитичким реакцијама. Посебан осврт на карактеристике слојевитих хидроксида и њихових мешовитих оксида указује на њихову широку примену у каталитичким реакцијама, као и на тек назнаке њихове примене у области заштите животне околине. Дат је свеобухватан преглед досадашњих метода синтезе за асоцијацију оксида титана и слојевитих хидроксида која савремена литература предлаже. Теоријски део јасно приказује објављена сазнања у испитиваној области која ће бити коришћена приликом тумачења добијених резултата.

Експериментални део даје детаљна објашњења свих метода синтеза, термичких активација синтетисаних узорака, као и свих метода карактеризације добијених фотокатализатора и њихове примене у фотокаталитичким реакцијама за доказивање фотокаталитичке активности и антимикубног дејства. Овакав детаљан опис омогућује проверу и репродукцију приказаних резултата што доприноси крајњем закључку истраживања.

Резултати и дискусија. Редослед приказаних резултата прати ток самог научног истраживања и прегледно и јасно тумачи добијене резултате.

- Најпре су приказани резултати испитивања структурне анализе (*XRD* анализа) ради утврђивања фазног састава пре и након калцинације синтетисаних узорака (слојевити хидроксида, узорци добијени базном и неутралном импрегнацијом, узорци добијени заједничком и запреминском копреципитацијом) и оксида титана (TiO_2). Утврђен је утицај методе синтезе и термичког третмана на фазни састав узорака, где су детектоване фазе које су активне у фотокаталитичким реакцијама (ZnO , ZnAl_2O_4 , Zn_2TiO_4 , TiO_2). Структурни параметри су добијени преко вредности интензитета карактеристичних рефлексија и углова 2θ за рефлексије, као и вредности растојања d између кристалних равни дефинисаних *Miller*-овим индексима hkl за све узорке. Величина кристалита припремљених узорака је рачуната преко *Scherrer*-ове формуле. Поређењем средњих величина кристалита свих синтетисаних узорака закључено је да најбољу кристализацију и повећан раст кристалита има узорак импрегнисан у базној средини са највећим уделом TiO_2 које карактерише хексагонална структура кристалне решетке и ZnO фаза као доминанта при овој

синтези.

- У наставку карактеризације синтетисаних фотокатализатора испитан је утицај термичког третмана применом симултане термијске анализе (*TG-DTA*) на особине узорака како би се утврдило до којих трансформација долази током процеса калцинације. Потврђена је разлика у термичком понашању услед различите методе синтезе. Приказана је такође опсежна текстуална карактеризација (адсорпционо-десорпционе изотерма, расподела пора по пречницима, специфична површина, кумулативна запремина пора) синтетисаних фотокатализатора из које је закључено да услед различите методе синтезе и термичког третмана долази до формирања мезопорозне структуре са различитом расподелом мезопора по пречницима у зависности од пред-историје сваког узорка. На основу скенинг електронске микроскопије омогућена је упоредна анализа морфологије свих узорака где је додатно потврђено да различите методе синтезе утичу на начин и степен интеракције између слојевитих хидроксида и TiO_2 , као и на њихову морфологију, као и на структурне, текстуалне и термијске карактеристике: Елементарном хемијском анализом је потврђена присутност елементарних компоненти који су коришћени у синтези и самим тим су потврђене успешне синтезе сваког узорка.
- На основу приказаних резултата, утврђено је да је метода синтезе базне импрегнације најпогоднија за синтезу фотокатализатора са циљаним особинама фотокатализатора, те су даља испитивања (*FTIR* и *XPS* спектроскопија) извођене на узорцима синтетисаним базном импрегнацијом са различитим TiO_2 уделитема. На основу детектованих апсорпционих трака утврђено је присуство ZnO , ZnAl_2O_4 , Zn_2TiO_4 , TiO_2 фаза које битно утичу на фотокаталитичке перформансе узорака. Одсуство апсорпционе траке на $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$ (карактеристична NO_3 вибрација) је показало да нитратни анјони нису присутни ни код једног узорка и самим тим је потврдило успешну филтрацију свих узорака након синтезе. Резултати фотоелектронске спектроскопије су показали присуство елементарних компоненти на површинама различитих дубина, као и њихово окружење указујући на велик удео активне површине и на активност узорака у фотокаталитичким реакцијама. Из ових резултата је закључено да је дистрибуција Ti на површини импрегнисаних и калцинисаних узорака униформна што указује да успешну импрегнацију и расподелу TiO_2 по површини носача.
- Активност синтетисаних узорака је испитивана у фотокаталитичким реакцијама праћењем разградње изабраних модел полутаната типа катјонских и анјонских боја при различитим изворима зрачења (*UV* и сунчево зрачење). Утврђено је да синтетисани узорци се понашају као фотокатализатори при разградњи катјонских боја (метиленско плаво и родамин Б), док реакција адсорпције преовлађује при разградњи анјонске боје (метил оранж) и самим тим указује на примену синтетисаних материјала као адсорбената. Доказано је такође да фотокаталитичка ефикасност при *UV* зрачењу се разликује у зависности од методе синтезе и термичког третмана узорака, али је потврђено да сваки узорак, без обзира на термичку обраду и методу синтезе, показује извесни степен фотокаталитичке активности. Показано је да су најефикаснији узорци синтетисани базном импрегнацијом у односу на узорке добијене другим методама синтезе. Резултати показују да ефикасности разградње узорака импрегнисаних у базној средини достиже вредности веома блиске вредностима добијеним за чист TiO_2 , иако удео TiO_2 код синтетисаних узорака износи 3% TiO_2 . Даља испитивања фоторазградње родамина Б при излагању сунчевом зрачењу је такође утврђена најбоља ефикасност код узорака синтетисаних базном импрегнацијом и код калцинисаних узорака услед присуства ZnO и Zn_2TiO_4 фаза које су се потврдиле као активни при излагању сунчевом зрачењу (детектованом *XRD* анализом).
- На основу израчунатих кинетичких параметара фотокаталитичких реакција утврђено је да кинетика фоторазградње метиленског плавог и родамина Б се описује као реакција псеудо-првог реда на бази *Langmuir-Hinshelwood*-овог модела. Приказано је да сви узорци прате реакцију псеудо-првог реда и са повећањем удела импрегнисаног TiO_2 , према израчунатим вредностима кинетичких параметара, долази до бољих фотокаталитичких перформанси, то јест већој фотокаталитичкој активности.
- Закључено је да погодном методом импрегнације TiO_2 на активни носач могу да се остваре посебни контакти између активне фазе и активног носача који имају синергетски ефекат. Утврђено је да током синтезе долази до асоцијације TiO_2 са слојевитим хидроксидима формирајући нанокмпозите који омогућују дисперзију активне компоненте на нано-нивоу и

обезбеђују побољшане фотокаталитичке перформансе система услед синергетског ефекта компоненти фотокаталитичког система.

- Испитивано је антимикуробно дејство узорака импрегнисаних у базној и неутралној средини, где је установљено да при базној импрегнацији инхибиторни ефекат већи у односу на узорке импрегнисане у неутралној средини, без обзира на термички третман и услове раста бактерије. Из резултата закључује се да узорци импрегнисани у базној средини имају већи инхибиторни ефекат на раст *E. coli* и *S. aureus*.

Закључак наводи најважнија научна сазнања произашла из ове докторске дисертације и потврђује полазну хипотезу.

Литература даје јасан и прецизан приказ коришћених литературних навода.

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

M14 - Монографска студија/поглавље у књизи M12 или рад у тематском зборнику међународног значаја:

1. T. Vulić, M. Hadnadjev-Kostić, R. Marinković-Nedućin, J. Ranogajec, Study of Novel Mesoporous Photocatalysts Based on TiO₂/Zn-Al Layered Double Hydroxides, Heron press Ltd. Eds. K. Hadjiivanov, V. Valtchev, S. Mintova, G. Vayssilov, *Topics in Chemistry and Material Science*, 6, 2011, pp. 182-192. ISSN 1314-0795

M21 – Врхунски међународни часопис:

1. T. Vulic, M. Hadnadjev-Kostic, O. Rudic, M. Radeka, R. Marinkovic-Neducin, J. Ranogajec, Improvement of Cement-Based Mortars by Application of Photocatalytic Active Ti-Zn-Al Nanocomposites, *Cement & Concrete Composites* 36 (2013) 121–127

M23- Међународни часопис:

1. M. Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, J. Ranogajec, R. Marinkovic-Neducin, A. Radosavljevic-Mihajlovic, Thermal and photocatalytic behaviour of Ti/LDH nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, J Therm Anal Calorim (2013) 111:1155–1162, DOI: 10.1007/s10973-012-2226-5

2. M. S. Hadnadjev-Kostić., T. J Vulić., D. B Zorić., R. P. Marinković-Nedućin, The influence of the UV irradiation intensity on photocatalytic activity of ZnAl layered double hydroxides and derived mixed oxides, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 18 (2) (2012) 295–303.

VII ZAKЉUČCI OДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

Резултати добијени из истраживања ове докторске дисертације се могу резимирати у оквиру следећих закључака

- Резултати истраживања синтетисаних нанокмполитних материјала типа TiO_2/ZnAl слојевити хидроксида потврдили су полазну хипотезу ове докторске дисертације о могућности побољшања фотокаталитичких својстава и микробицидног/микробиостатског деловања интеракцијом матрице слојевитих оксида и активне фазе оксида на нано нивоу.
- Компаративна истраживања метода синтезе су показала да се избором синтезе и природе интеракције између активне фазе TiO_2 и активног носача на бази ZnAl-LDH могу побољшати фотокаталитичке перформансе композитних материјала у односу на референтне вредности добијене за ZnAl слојевите хидроксиде.
- Употребом слојевитих хидроксида за имобилизацију TiO_2 се добија задовољавајућа фотокаталитичка активност новонасталих материјала са врло малим уделом TiO_2 честица, услед доступности веће активне површине и услед лимитирања агломерације TiO_2 .
- Испитивања фотокаталитичке активности су показала да узорци синтетисани методом импрегнације у базној средини показују најбоље фотокаталитичке перформансе у ширем спектру зрачења, што је приписано формирању фаза ZnO и ZnTiO_4 .
- Фотокаталитичка активност узорака који имају доминатну LDH фазу се доводе у везу са доступношћу OH^- група које су кључне за одвијање фотокаталитичке реакције.
- Микробиолошке анализе су показале да узорци синтетисани и импрегнисани у базној средини имају и најизраженији инхибиторни ефекат на раст грам-позитивних и грам-негативних бактерија. Прах TiO_2 не показује инхибиторан ефекат на раст грам-позитивних и грам-негативних бактерија, што додатно указује на допринос синергетског ефекта слојевитих оксида и активне фазе мешовитих оксида у формирању активних центара високе фотокаталитичке активности.
- Висока фотокаталитичка активност под UV и сунчевим зрачењем, као и антимикробна активност импрегнисаних узорака потврђује претпоставку да иницирање ефекта памћења мешањем праха калцинисаног LDH са базним раствором има позитиван утицај на везивање и распоређивање активне компоненте у матрици слојевитих хидроксида.
- Побољшане фотокаталитичке перформансе при UV и сунчевом зрачењу калцинисаних катализатора могу се објаснити купловањем различитих полупроводника присутних у фотокатализатору при чему долази до бољег раздвајања наелектрисања и до успоравања брзине рекомбинације позитивних шупљина и електрона што поспешује фотокаталитичку ефикасност.
- Текстуралне и морфолошке особине, иако различите за узорке припремљене различитим методама, не утичу битно на фотокаталитичку активност, што потврђује да број и доступност активних центара нису ограничавајући фактор и да су реакције испитиване у кинетичком режиму. Механизам одвијања фотокаталитичке реакције разградње испитиваних органских боја се представља преко *Langmuir-Hinshelwood*-овог кинетичког модела. Све реакције разградње метиленског плавог и родамина Б су псеудо-првог реда, а са повећањем удела импрегнисаног TiO_2 се повећава константа брзине фотокаталитичке реакције.
- Изузетак су калцинисани узорци импрегнисани у базној средини који у реакцији фоторазградње метиленског плавог при UV зрачењу, прате механизам *Langmuir-Hinshelwood* -овог кинетичког модела, међутим у врло кратком временском периоду ефикасност разградње достиже скоро максимум, након чега долази до постизања стационарног режима одигравања реакције и до практично потпуне разградње метиленског плавог.
- Истраживања у овој докторској дисертацији дају допринос новим сазнањима о карактеристикама композитних материјала типа TiO_2/ZnAl слојевити хидроксида битним за обезбеђење фотокаталитичке активности материјала овог типа у ширем спектру зрачења, као и укупних перформанси које омогућују њихову примену у различитим еколошким процесима (пречишћавање воде и ваздуха од органских, неорганских и биолошких полутаната).

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА

Експлицитно навести позитивну или негативну оцену начина приказа и тумачења резултата истраживања.

Резултати су, графички и табеларно, јасно и прегледно приказани. Тумачење резултата је

<p>студиозно и детаљно уз поређења са сазнањима објављеним за фотокатализаторе, њихове карактеристике и њихову ефикасност у фотокаталитичким реакцијама. Донесени су и нови закључци који су поткрепљени резултатима добијеним употребом фотокатализатора синтетисаних новим методама синтезе.</p>
<p>IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ: Експлицитно навести да ли дисертација јесте или није написана у складу са наведеним образложењем, као и да ли она садржи или не садржи све битне елементе. Дати јасне, прецизне и концизне одговоре на 3. и 4. питање:</p>
<p>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 и садржи све елементе који су значајни за овакав рад.</p>
<p>2. Да ли дисертација садржи све битне елементе На основу укупне оцене дисертације, комисија утврђује да докторска дисертација мр Милице Хаднађев-Костић садржи све битне елементе које су подељени у јасно дефинисаним поглављима, и да су у потпуности остварени постављени циљеви истраживања.</p>
<p>3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци Оригиналан допринос науци ове докторске дисертације огледа се у свеобухватности истраживања у домену слојевитих хидроксида, њихове примене у области фотокатализе, као и нове методе синтезе предложене за асоцијацију TiO_2 и слојевитих хидроксида поспешујући њихов синергетски ефекат при употреби у фотокаталитичким реакцијама.</p>
<p>4. Недостаци дисертације и њихов утицај на резултат истраживања Недостаци дисертације нису уочени.</p>
<p>X ПРЕДЛОГ: На основу укупне оцене дисертације, комисија предлаже:</p>
<p>- да се докторска дисертација прихвати, а кандидату одобри одбрана. Полазећи од позитивне оцене докторске дисертације мр Милице Хаднађев-Костић, Комисија са задовољством предлаже Наставно-научном већу Технолошког факултета и Сенату Универзитета у Новом Саду да одобри одбрану овог рада.</p>

ПОТПИСИ ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

др Радмила Маринковић-Недучин, редовни професор, професор емеритус, председник комисије

др Татјана Вулић, ванредни професор, ментор

др Душан Јовановић, научни саветник, члан

др Александар Николић, редовни професор, члан

др Радмила Шећеров-Соколовић, редовни професор, члан