

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU**

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata **Asme Juma Albrbar**, master inženjera tehnologije

Odlukom br. 35/196 od 01. 06. 2017. imenovani smo za članove Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **Asme Juma Albrbar**, master inženjera tehnologije, pod naslovom „**Sinteza i karakterizacija nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi azotom i sumporom dopiranog titan(IV)-oksida za razgradnju zagađujućih supstanci u vodi pod dejstvom vidljive svetlosti (Synthesis and characterization of nanostructured photocatalysts based on the nitrogen- and sulfur-doped titania for the water pollutants degradation under visible light**“).

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 **Asma Juma Albrbar**, master inženjer tehnologije, predložila je temu doktorske disertacije pod nazivom: „**Sinteza i karakterizacija nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi azotom i sumporom dopiranog titan(IV)-oksida za razgradnju zagađujućih supstanci u vodi pod dejstvom vidljive svetlosti (Synthesis and characterization of nanostructured photocatalysts based on the nitrogen- and sulfur-doped titania for the water pollutants degradation under visible light**“).

28. 01. 2016. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu doneta je Odluka br. 35/18 o imenovanju Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata **Asme Juma Albrbar**, master inženjera tehnologije, za izradu doktorske disertacije pod nazivom: „**Sinteza i karakterizacija nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi**

azotom i sumporom dopiranog titan(IV)-oksida za razgradnju zagađujućih supstanci u vodi pod dejstvom vidljive svetlosti (Synthesis and characterization of nanostructured photocatalysts based on the nitrogen- and sulfur-doped titania for the water pollutants degradation under visible light“).

03. 03. 2016.– Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu doneta je Odluka br. 35/74 o prihvatanju Referata Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata i odobravanju izrade doktorske disertacije **Asmi Juma Albrbar**, master inženjeru tehnologije, pod nazivom „**Sinteza i karakterizacija nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi azotom i sumporom dopiranog titan(IV)-oksida za razgradnju zagađujućih supstanci u vodi pod dejstvom vidljive svetlosti (Synthesis and characterization of nanostructured photocatalysts based on the nitrogen- and sulfur-doped titania for the water pollutants degradation under visible light“**), 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 **Asme Juma Albrbar**, master inženjera tehnologije, pod nazivom „**Sinteza i karakterizacija nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi azotom i sumporom dopiranog titan(IV)-oksida za razgradnju zagađujućih supstanci u vodi pod dejstvom vidljive svetlosti (Synthesis and characterization of nanostructured photocatalysts based on the nitrogen- and sulfur-doped titania for the water pollutants degradation under visible light“**).

01. 06. 2017. - Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka br. 35/196 o imenovanju članova Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije **Asme Juma Albrbar**, master inženjera tehnologije, pod nazivom „**Sinteza i karakterizacija nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi azotom i sumporom dopiranog titan(IV)-oksida za razgradnju zagađujućih supstanci u vodi pod dejstvom vidljive svetlosti (Synthesis and characterization of nanostructured photocatalysts based on the nitrogen- and sulfur-doped titania for the water pollutants degradation under visible light“**).

Kandidat **Asma Juma Albrbar**, 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 trinaest odbranijenih doktorskih disertacija, što govori o kompetentnosti da rukovodi izradom ove doktorske disertacije.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

Asma Juma Albrbar je rođena 30. 04. 1981. godine u Valeti na Malti. Osnovnu i srednju školu je završila u gradu Zliten u Libiji. Upisala je 1999. godine Tehnički fakultet, odsek Hemijsko inženjerstvo na Univerzitetu "Al-Mergheb" u Al-Khomsu i diplomirala 2003. godine. U periodu 2005.-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 9,63. Master tezu pod naslovom "Ispitivanje efikasnosti fotokatalizatora na bazi titan(IV)-oksida u morskoj vodi" odbranila je 25. 09. 2012. godine sa ocenom 10. Doktorske studije na studijskom programu Hemijsko inženjerstvo 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 **Fotokatalitička efikasnosti dopiranog titan(IV)-oksida (Photocatalytic efficiency of doped titania)** položila je takođe sa ocenom 10.

2. OPIS DISERTACIJE

2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija kandidata **Asme Juma Albrbar**, master inženjera tehnologije, pod naslovom: „**Sinteza i karakterizacija nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi azotom i sumporom dopiranog titan(IV)-oksida za razgradnju zagađujućih supstanci u vodi pod dejstvom vidljive svetlosti (Synthesis and characterization of nanostructured photocatalysts based on the nitrogen- and sulfur-doped titania for the water pollutants degradation under visible light**“⁴⁾ napisana je na 125 strana, u okviru kojih se nalazi 40 slika, 14 tabela i 244 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. Istaknuto je da efikasnost titan(IV)-oksida (TiO_2) u procesu razgradnje organskih zagađujućih materija u vodi pod dejstvom UV zračenja zavisi od strukturnih i teksturalnih svojstava TiO_2 , koji su zavisni od postupka sinteze. Navedeno je da se sol-gel postupkom može dobiti TiO_2 odgovarajućih teksturalnih karakteristika, odnosno velike specifične površine i poroznosti, što je od značaja za fotokatalitičku efikasnost. Zahvaljujući mogućnosti dobijanja mezoporoznih prahova, za sintezu TiO_2 u ovoj doktorskoj disertaciji je izabran nehidrolitički sol-gel postupak, kombinovan sa solvotermalnim tretmanom. Obrazložena je potreba ispitivanja uticaja vrste rastvarača korišćenog u sintezi i temperature kalcinacije dobijenih gelova, kao i karakteristika vode koja se obrađuje na fotokatalitičku efikasnost TiO_2 . Posebno je istaknuta potreba dopiranja TiO_2 atomima nemetala, najčešće azotom i sumporom, da bi se obezbedila aktivnost ovog fotokatalizatora pod dejstvom vidljive svetlosti. Navedeno je da će se tokom istraživanja utvrditi zavisnost fotokatalitičke efikasnosti pod dejstvom vidljive svetlosti od tipa i načina dopiranja, kao i mehanizam inkorporiranja dopirajućih elemenata u strukturu TiO_2 .

U okviru *Teorijskog dela* dat je literaturni pregled predmetne oblasti, izložen kroz tri poglavlja: Heterogena fotokataliza (Heterogeneous photocatalysis), Sinteza prahova titan(IV)-oksida (Synthesis of titania powders) i Modifikacije titan(IV)-oksida u cilju dobijanja fotokatalizatora aktivnih pod dejstvom vidljive svetlosti (Development of visible light active photocatalysts by titania modifications).

U prvom poglavlju *Teorijskog dela* prikazana je heterogena fotokataliza kao jedan od unapređenih oksidacionih procesa za uklanjanje organskih zagađujućih supstanci iz vode. Analiziran je mehanizam heterogene fotokatalize i faktori koji utiču na efikasnost fotokatalize, uključujući svojstva fotokatalizatora i svojstva vode koja se obrađuje. U drugom poglavlju su razmotreni postupci koji se primenjuju za sintezu prahova titan(IV)-oksida, a posebno sol-gel postupci, sa akcentom na nehidrolitički sol-gel postupak u kombinaciji sa solvotermalnim tretmanom, koji je primenjivan za sintezu u ovoj doktorskoj disertaciji. U trećem delu je dat literaturni pregled načina modifikacije titan(IV)-oksida u cilju dobijanja fotokatalizatora aktivnih pod dejstvom sunčeve svetlosti. U ovom delu je posebna pažnja posvećena dopiranju atomima nemetala, kao što su azot i sumpor, što je predmet rada ove doktorske disertacije.

U poglavlju *Eksperimentalna procedura* opisan je postupak sinteze prahova nedopiranog i dopiranog TiO_2 nehidrolitičkim sol-gel postupkom u kombinaciji sa

solvothermalnim tretmanom, koji se primenjuje da bi došlo do geliranja, uz naknadnu kalcinaciju da bi se dobio kristalni TiO_2 . Navedene su hemikalije korišćene za sintezu i dopiranje TiO_2 sumporom i azotom. Opisan je postupak dopiranja azotom kalcinacijom gelova i prahova u struji amonijaka ili struji smeše amonijaka i vazduha, kao i postupci naknadne kalcinacije u vazduhu u cilju postizanja što bolje fotokatalitičke efikasnosti. Detaljno su prikazani eksperimenti fotokatalitičke razgradnje boje pod dejstvom UV i vidljive svetlosti, u destilovanoj i slanim vodama, pri različitim koncentracijama boje. Navedene su i opisane metode i postupci karakterizacije dobijenih prahova.

U poglavlju *Rezultati i diskusija* prikazani su i diskutovani rezultati istraživanja. U ovom poglavlju su prvo prikazani rezultati ispitivanja fotokatalitičke efikasnosti pod dejstvom UV zračenja i u različitim tipovima vode nedopiranog praha koji je sintetisan u ranijim istraživanjima korišćenjem ugljenik(IV)-hlorida (CCl_4) kao rastvarača za prekursore titana. Rezultati su pokazali da je fotokatalitička efikasnost ovog praha uporediva sa efikasnošću komercijalnog praha P25, pa čak i malo veća, kako u destilovanoj vodi, tako i u veštačkoj i prirodnoj morskoj vodi, zbog veće specifične površine, većih pora i veće zapremine pora. Fotokatalitička efikasnost oba praha je značajno manja u morskoj, nego u destilovanoj vodi. Ispitivanje fotokatalitičke razgradnje pri različitim početnim koncentracijama boje je pokazalo da se zavisnost početne brzine razgradnje od početne koncentracije pokorava Lengmir-Hinšelvudovom modelu, što ukazuje da adsorpcija ima ulogu u fotokatalitičkoj reakciji razgradnje boje. Slična svojstva ova dva fotokatalizatora su uzrokovala bliske vrednosti konstante brzine fotokatalitičke razgradnje, koja predstavlja maksimalnu brzinu reakcije, u svim ispitivanim vrstama vode. Zbog izuzetne fotokatalitičke aktivnosti pod dejstvom UV zračenja nedopiranog praha TiO_2 dobijenog nehidrolitičkim sol-gel postupkom sinteze, ovaj postupak je izabran za sintezu dopiranog TiO_2 . Pošto je CCl_4 toksičan i mogući kancerogen, u ovoj doktorskoj disertaciji je ispitana mogućnost sinteze TiO_2 istih ili boljih fotokatalitičkih svojstava korišćenjem manje štetnih rastvarača (hloroform, CHCl_3 , i cikloheksan, C_6H_{12}), pri istim uslovima sinteze. Karakterizacija prahova koji su dobijeni kalcinacijom na 350, 400 i 500 °C gelova dobijenih korišćenjem CCl_4 , CHCl_3 i C_6H_{12} je pokazala da se korišćenjem neprotonskih rastvarača približno iste tačke ključanja dobijaju prahovi približno istih teksturalnih svojstava, morfologije i kristaliničnosti, što uslovljava približno istu fotokatalitičku efikasnost. Prahovi dobijeni kalcinacijom na nižim temperaturama su imali veću specifičnu površinu i time veći adsorpcioni kapacitet za boju, ali lošiju fotokatalitičku aktivnost, zbog manjih kristalita. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđena je da je optimalna temperatura kalcinacije koja obezbeđuje najbolju fotokatalitičku efikasnost 500 °C, a za sintezu dopiranih prahova je kao rastvarač izabran cikloheksan, kao najmanje štetan.

U ovoj doktorskoj disertaciji je primenjeno dopiranje azotom i sumporom, jer je literaturni pregled pokazao da je to najefikasniji način modifikovanja elektronske strukture TiO_2 da bi se granica apsorpcije pomerila ka vidljivoj oblasti. Međutim, uobičajeni prekursori za azot i sumpor (urea, tiourea), nisu mogli biti korišćeni, zbog male rastvorljivosti ovih

supstanci u neprotionskim rastvaračima koji se moraju koristiti u nehidrolitičkom sol-gel postupku. Zbog toga je kao prekursor za sumpor korišćen rastvarač dimetil-sulfoksid (DMSO), dok je za dopiranje azotom primenjena kalcinacija gela ili kristalnog praha u struji amonijaka. Pokazano je da temperatura geliranja tokom solvotermalnog tretmana mora biti viša u slučaju korišćenja DMSO nego pri korišćenju cikloheksana, zbog više temperature ključanja ovog rastvarača. Preliminarni rezultati su pokazali da su prahovi dobijeni kalcinacijom u amonijaku fotokatalitički neaktivni pod dejstvom vidljive svetlosti, pa su primenjivani različiti postupci post-kalcinacije i utvrđeno je da se najbolja fotokatalitička efikasnost postiže post-kalcinacijom na 400 °C u toku 30 minuta u statičkoj atmosferi vazduha. Kalcinacija u struji mešavine amonijaka i vazduha nije omogućila istovremeno dopiranje azotom i uklanjanje amino-vrsta sa površine praha, koje utiču negativno na fotokatalitičku efikasnost.

Rezultati rendgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS) su pokazali da je u strukturi TiO_2 postignuta značajna supstitucija Ti^{4+} četvorovalentnim i/ili šesterovalentnim sumporom (~2.0 at.%), ali je ta supstitucija prouzrokovala veoma malo suženje zabranjene zone i malo pomeranje apsorpcije u vidljivi deo spektra, pa je i fotokatalitička aktivnost pod dejstvom vidljive svetlosti neznatno veća nego nedopiranog praha. Sadržaj azota u N-dopiranom TiO_2 je bio manji (~0.3 at.%) nego sadržaj sumpora u S- TiO_2 , ali je zabranjena zona sužena u mnogo većoj meri nego u slučaju sumporom dopiranog TiO_2 . Zahvaljujući tome, apsorpcija N- TiO_2 je pomerena u značajnoj meri u vidljivu oblast (granica apsorpcije 610 nm). Inkorporiranje azota u strukturu TiO_2 je bilo efikasnije kada je u atmosferi amonijaka kalcinisan gel, nego kada je kalcinisan kristalni prah, dobijen prethodnom kalcinacijom gela u vazduhu. Granica apsorpcije uzorka dobijenog kalcinacijom praha u atmosferi amonijaka je ~560 nm. Najveće sužavanje zabranjene zone i time najveće pomeranje granice apsorpcije postignuto je ko-dopiranjem, odnosno istovremenim uključivanjem sumpora i azota u strukturu TiO_2 . Prisustvo 0,5 at.% N i 0,5 at.% S obezbedilo je značajno suženje zabranjene zone i pomeranje granice apsorpcije do 625 nm. Osnovna kristalna faza u svim dopiranim prahovima je anatas, pri čemu je veličina kristalita bila manja u dopiranim prahovima koji su dobijeni kalcinacijom gelova, a najmanja u N,S-kodopiranom TiO_2 . Vrednosti specifične površine su bile u skladu sa veličinom kristalita, odnosno prahovi sa manjim kristalitima su imali veće specifične površine, pri čemu su u svim prahovima bile zastupljene mezopore. Zahvaljujući efikasnom ko-dopiranju azotom i sumporom, ali i velikoj specifičnoj površini i odgovarajućoj mezoporoznosti, N,S-kodopiran TiO_2 je pokazao najbolju fotokatalitičku efikasnost pod dejstvom vidljive svetlosti.

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

Heterogena fotokataliza je jedan od najznačajnijih unapređenih oksidacionih procesa, koji se poslednjih godina sve više razvija i primenjuje za uklanjanje iz vode stabilnih organskih zagađujućih supstanci, koje se teško uklanjaju konvencionalnim postupcima obrade zagađenih voda. Postupak se bazira na formiranju veoma reaktivnih radikala zahvaljujući foto-indukovanom razdvajanju naelektrisanja u fotokatalizatoru, odnosno nastajanju parova elektron-šupljina. Pošto je pokazano brojnim istraživanjima da je titan(IV)-oksid najpogodniji fotokatalizator zahvaljujući velikoj stabilnosti, netoksičnosti, velikoj efikasnosti i relativno niskoj ceni, istraživanja su poslednjih godina usmerena na unapređenje svojstava da bi se povećala efikasnost i omogućilo korišćenje sunčeve svetlosti, a ne UV zračenja. Velika pažnja u literaturi je posvećena dopiranju nemetalima, posebno azotom i sumporom, jer se na taj način efikasno modifikuje elektronska struktura TiO_2 u cilju pomeranja granice apsorpcije ka vidljivoj oblasti. Zbog toga, da bi se sintetisali fotokatalizatori visoke efikasnosti pod dejstvom vidljive svetlosti, potrebno je optimizovati i proces sinteze i proces dopiranja TiO_2 . Sol-gel postupak je jedan od hemijskih postupaka sinteze koji se dosta koristi za pripremu TiO_2 zahvaljujući mogućnosti precizne kontrole uslova sinteze i dobijanja materijala tačno definisanih svojstava. Sol-gel postupcima sinteze može se dobiti TiO_2 odgovarajućih teksturalnih karakteristika, odnosno velike specifične površine i odgovarajuće poroznosti za efikasnu adsorpciju i fotokatalitičku razgradnju velikih molekula organskih supstanci.

U literaturi postoji dosta informacija o sintezi TiO_2 hidrolitičkim sol-gel postupkom, dok je značajno manje istraživanja posvećeno sintezi TiO_2 nehidrolitičkim sol-gel postupkom. U tim istraživanjima je pokazano da se nehidrolitičkim sol-gel postupkom u kombinaciji sa solvothermalnim tretmanom i naknadnom kalcinacijom može dobiti mezoporozni nanokristalni TiO_2 , uske raspodele veličina čestica i pora, koji ima veliku fotokatalitičku aktivnost pod dejstvom UV zračenja. Zato je u ovoj doktorskoj disertaciji detaljno ispitana fotokatalitička aktivnost tako dobijenog TiO_2 , ispitan uticaj vrste rastvarača i temperature kalcinacije na svojstva i aktivnost prahova i po prvi put sintetisani azotom i sumporom dopirani TiO_2 nehidrolitičkim sol-gel postupkom. Ispitan je uticaj tipa i načina dopiranja na strukturalna, morfološka, teksturalna i fotokatalitička svojstva dobijenih fotokatalizatora.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

Tokom izrade doktorske disertacije kandidatkinja je detaljno analizirala naučnu i stručnu literaturu iz predmetne oblasti. Najveći broj literaturnih navoda čine radovi novijeg datuma iz međunarodnih časopisa, sa tematikom značajnom za izradu doktorske disertacije.

Analiza rezultata istraživanja brojnih autora koja su se odnosila na heterogenu fotokatalizu, sintezu i primenu prahova nedopiranog i dopiranog TiO₂ pomogla je da se objasne mehanizmi heterogene fotokatalize, utvrde faktori koji utiču na efikasnost ovog procesa, kao i faktori koji utiču na svojstva TiO₂ kao fotokatalizatora pod dejstvom UV i vidljive svetlosti. Detaljnim pregledom literature utvrđeno je da je veoma malo pažnje posvećeno nehidrolitičkom sol-gel postupku kao jednom od hemijskih postupaka sinteze, koji omogućava dobijanje mezoporoznih prahova TiO₂, što je od velikog značaja za uklanjanje velikih molekula organskih supstanci iz vode. Takođe, utvrđeno je da ovim postupkom nisu sintetisani prahovi dopiranog TiO₂. Na osnovu toga, definisani su ciljevi naučnog istraživanja ove doktorske disertacije.

U okviru literaturnih navoda nalaze se i reference kandidatkinje Asme Juma Albrbar, master inženjera tehnologije, proistekle iz sprovedenih istraživanja u oblasti doktorske disertacije, a koje su objavljene u časopisima međunarodnog značaja i međunarodnoj konferenciji. 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

Prahovi TiO₂ su sintetisani nehidrolitičkim sol-gel postupkom, polazeći od titan(IV)-hlorida, titan(IV)-izopropoksida i različitih neprotinskih organskih rastvarača. Sinteza je izvođena u *glovebox*-u, u atmosferi azota. Naknadnim solvotermalnim tretmanom obezbeđeno je formiranje gela, koji je sušen u atmosferi azota i kalcinisan na različitim temperaturama u atmosferi vazduha ili u struji amonijaka, u slučaju dopiranih prahova. Kalcinacija u atmosferi amonijaka ili mešovitoj atmosferi amonijaka i vazduha izvedena je u cevnoj peći sa kontrolisanim protokom gasa. Fotokatalitička efikasnost pod dejstvom UV zračenja je ispitana u reaktoru sa UV lampom, a za potrebe ispitivanja fotokatalitičke efikasnosti pod dejstvom vidljive svetlosti korišćen je filter koji propušta samo zračenje talasnih dužina većih od 400 nm.

Za karakterizaciju sintetizovanih fotokatalizatora korišćene su sledeće metode i tehnike: rendgenska difrakciona analiza (XRD) za određivanje faznog sastava i veličine kristalita; infracrvena spektroskopska analiza sa Furijeovim transformacijama (FTIR) za određivanje prisustva karakterističnih grupa i veza; skenirajuća elektronska mikroskopija (FESEM) i visoko-rezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM) za određivanje morfologije sintetisanih prahova i veličine kristalita; adsorpcija azota na temperaturi tečnog azota za određivanje specifične površine, zapremine pora i raspodele veličine pora; fotoelektronska spektroskopija x-zraka (XPS) za određivanje sastava površine prahova i

pozicije i oblika u kome se dopanti ugrađuju u strukturu TiO₂; UV-Vis difuzna refleksiona spektroskopija za određivanje granice apsorpcije i energije zabranjene zone; UV-Vis spektroskopija za određivanje koncentracije boje koja je korišćena za ispitivanje fotokatalitičke efikasnosti sintetisanih prahova.

Primenjene metode su omogućile detaljnu karakterizaciju sintetisanih prahova TiO₂ i određivanje uticaja tipa rastvarača korišćenog za sintezu, temperature kalcinacije gela i jona prisutnih u vodi koja je tretirana na fotokatalitičku efikasnost nedopiranih prahova pod dejstvom UV zračenja, kao i tipa i načina dopiranja na fotokatalitičku efikasnost dopiranih prahova pod dejstvom vidljive svetlosti.

3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

Rezultati istraživanja u okviru ove doktorske disertacije omogućavaju optimizaciju procesa sinteze nedopiranog i dopiranog TiO₂ nehidrolitičkim sol-gel postupkom, kojim se dobijaju mezoporozni nanostrukturni fotokatalizatori velike efikasnosti pod dejstvom UV zračenja i vidljive svetlosti. Pokazano je da se korišćenjem različitih rastvarača približno iste tačke ključanja dobijaju prahovi približno istih svojstava, a da se korišćenjem rastvarača koji sadrži sumpor, dimetil-sulfoksida, omogućuje dopiranje TiO₂ sumporom. Samo dopiranje sumporom ne obezbeđuje visoku efikasnost pod dejstvom vidljive svetlosti kao dopiranje azotom, ali se istovremenim dopiranjem sumporom i azotom postiže visoka fotokatalitička efikasnost pod dejstvom vidljive svetlosti, što je od velikog značaja za praktičnu primenu. Pokazano je i da se veći stepen dopiranja azotom postiže ako se kalciniše gel u struji amonijaka nego ako se kalciniše kristalni prah TiO₂, ali i da je neophodno optimizovati uslove post-kalcinacije u vazduhu nakon kalcinacije u amonijaku, da bi se postigla najbolja fotokatalitička efikasnost.

Rezultati i zaključci izneti u disertaciji značajni su i za dalji razvoj fotokatalizatora koji se mogu aktivirati sunčevom svetlošću, kao osnove savremenih procesa prečišćavanja voda zagađenih pre svega stabilnim organskim zagađujućim materijama.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat Asma Juma Albrbar, master inženjer tehnologije, je pokazala veliku sklonost ka bavljenju 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:

- utvrđen je uticaj vrste rastvarača za prekursore titana i temperature kalcinacije gela na svojstva i fotokatalitičku aktivnost mezoporoznih prahova TiO_2 sintetisanih nehidrolitičkim sol-gel postupkom u kombinaciji sa solvotermalnim tretmanom,
- utvrđen je uticaj jona prisutnih u vodi na fotokatalitičku efikasnost pod dejstvom UV zračenja nedopiranog praha u poređenju sa komercijalnim prahom P25, kao i zavisnost početne brzine reakcije od početne koncentracije boje koja je korišćena u procesu fotokatalitičke razgradnje;
- sintetisani su nehidrolitičkim sol-gel postupkom u kombinaciji sa solvotermalnim tretmanom dopirani prahovi fotokatalitički aktivni pod dejstvom vidljive svetlosti;
- utvrđen je uticaj vrste dopiranja (N-dopiranje, S-dopiranje ili N,S-kodopiranje) i načina dopiranja azotom (kalcinacija gela ili kalcinacija praha, kalcinacija u amonijaku ili mešovitoj atmosferi amonijak/vazduh pri različitim odnosima) na svojstva i fotokatalitičku aktivnost sintetisanih prahova TiO_2 ,
- određeni su optimalnih uslova postkalcinacije u vazduhu nakon kalcinacije u amonijaku u cilju postizanja najbolje fotokatalitičke efikasnosti,
- određen je način ugradnje dopanata u strukturu TiO_2 .

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Uvidom u literaturu iz oblasti heterogene fotokatalize, konstatovano je da se dobijeni rezultati nadovezuju i značajno dopunjuju postojeće rezultate. Detaljnim pregledom literature utvrđeno je da postoji malo radova u kojima je TiO_2 sintetisan nehidrolitičkim-sol gel postupkom, koji omogućuje dobijanje mezoporoznog TiO_2 bez korišćenja pomoćnih sredstava, obično surfaktanata, čije naknadno uklanjanje narušava uspostavljenu mezoporoznost. U prethodnim radovima je ispitan uticaj temperature i dužine trajanja solvotermalnog tretmana na svojstva dobijenih prahova, a u ovoj disertaciji je ispitan uticaj vrste rastvarača korišćenog za sintezu i temperature kalcinacije gelova na svojstva i fotokatalitičku efikasnost pod dejstvom UV zračenja. Pošto na efikasnost fotokatalizatora u velikoj meri utiču i faktori sredine, odnosno primese prisutne u vodama koje se obrađuju, u ovoj disertaciji je ispitana i aktivnost nedopiranog TiO_2 u veštačkoj i prirodnoj morskoj vodi, kao jednoj realnoj sredini u kojoj se koristi fotokatalizator. Posebno treba istaći da do sada nisu sintetisani prahovi dopiranog TiO_2 nehidrolitičkim sol-gel postupkom, pa ovi rezultati

predstavljaju značajno proširenje znanja u oblasti heterogene fotokatalize. Utvrđen je mehanizam inkorporiranja dopirajućih elemenata u strukturu TiO₂ i stepen ugradnje dopirajućih elemenata u zavisnosti od načina dopiranja.

Na taj način, ova doktorska disertacija predstavlja važan naučni doprinos, ali i korak ka praktičnoj primeni prahova dopiranog TiO₂ za tretman voda zagađenih organskim materijama korišćenjem vidljive svetlosti.

4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a):

1. **Albrbar A. J.**, Djokić V., Bjelajac A., Kovač J., Ćirković J., Mitrić M., Dj. Janačković, Petrović R.: *Visible-light active mesoporous, nanocrystalline N,S-doped and co-doped titania photocatalysts synthesized by non-hydrolytic sol-gel route*, - Ceramics International, Vol. 42, 2016, pp. 16718–16728. (IF (2016) = 2,986; ISSN 0272-8842)

Rad u međunarodnom časopisu (M23):

1. **Albrbar A. J.**, Bjelajac A., Djokić V., Miladinović J., Janačković, Dj., Petrović R.: *Photocatalytic efficiency of titania photocatalysts in saline waters*, -Journal of the Serbian Chemical Society, Vol. 79, 2014, pp. 1–19. (IF (2014) = 0,871; ISSN 0352-5139)

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):

1. **Albrbar A. J.**, Djokić V., Bjelajac A., Mitrić M., Petrović R., Janačković Đ.: *Influence of the solvent type on properties and photocatalytic activity of titania powders synthesized by the nonhydrolytic sol-gel process*, - Programme and the book of abstracts of the 3rd Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, Beograd, 2015., p. 79. (ISBN 978-86-80109-19-0)

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Na osnovu navedenog, Komisija smatra da doktorska disertacija **Asme Juma Albrbar**, master inženjera tehnologije, pod nazivom „**Sinteza i karakterizacija nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi azotom i sumporom dopiranog titan(IV)-oksida za razgradnju zagađujućih supstanci u vodi pod dejstvom vidljive svetlosti** (Synthesis and characterization of nanostructured photocatalysts based on the nitrogen-

and sulfur-doped titania for the water pollutants degradation under visible light“) predstavlja značajan originalni naučni doprinos u oblasti Tehnološkog inženjerstva, 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 „**Sinteza i karakterizacija nanostrukturnih fotokatalizatora na bazi azotom i sumporom dopiranog titan(IV)-oksida za razgradnju zagađujućih supstanci u vodi pod dejstvom vidljive svetlosti (Synthesis and characterization of nanostructured photocatalysts based on the nitrogen- and sulfur-doped titania for the water pollutants degradation under visible light“)** kandidata **Asme Juma Albrbar**, master inženjera tehnologije, prihvati, izloži na uvid javnosti i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 26. 06. 2017.

ČLANOVI KOMISIJE

1. Dr Rada Petrović, redovni profesor Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

2. Dr Đorđe Janačković, redovni profesor Univerziteta u
Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

3. Dr Jelena Miladinović, redovni profesor Univerziteta u
Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

4. Dr Veljko Đokić, naučni saradnik Univerziteta u Beogradu,
Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta