

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U BEOGRADU

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu održanoj 9.02.2012. godine, određeni smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije Marije Šljivić-Ivanović, dipl.inž. tehnologije, pod naslovom "Istraživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II)-jona neorganskim sorbentima". Posle pregleda doktorske disertacije kandidata Marije Šljivić-Ivanović, Komisija podnosi Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta sledeći

IZVEŠTAJ
o urađenoj doktorskoj disertaciji

1. UVOD

1.1 Naslov i obim disertacije

Doktorska disertacija Marije Šljivić-Ivanović pod nazivom "Istraživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II) jona neorganskim sorbentima" napisana je na 110 strana, sadrži 16 tabela, 36 grafičkih prikaza i 215 literaturnih navoda. Teza se sastoji iz sledećih celina: *Apstrakt* (na srpskom i engleskom jeziku), *Uvod*, *Teorijski deo*, *Eksperimentalni deo*, *Rezultati i diskusija*, *Zaključak i Literatura*.

1.2 Hronologija odobravanja i izrade disertacije

- 16.04.2009.- Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je odluka o imenovanju Komisije za ocenu naučne zasnovanosti teme doktorske disertacije Marije Šljivić, dipl. inž., pod nazivom "Istraživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II) jona neorganskim sorbentima".
- 25.06.2009.- Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je odluka o prihvatanju Izveštaja Komisije za ocenu naučne zasnovanosti teme doktorske disertacije i odobrenju izrade doktorske disertacije Marije Šljivić pod nazivom "Istraživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II) jona neorganskim sorbentima". Za mentora je određen Dr Srđan Pejanović,
- 9.10.2009.- Veće naučnih oblasti tehničkih nauka donosi odluku po kojoj daje saglasnost na predlog teme Marije Šljivić, dipl. inž., pod nazivom "Istraživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II) jona neorganskim sorbentima".
- 9.02.2012.- Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta imenovana je Komisija za pregled i ocenu doktorske disertacije u sastavu: dr Srđan Pejanović, vanred. prof. TMF, dr Ivana Smičiklas, viši naučni saradnik INN Vinča, dr Željko Grbavčić, red. prof. TMF, dr Ilija Plećaš, naučni savetnik INN Vinča i dr Boris Lončar, vanred. prof. TMF.

1.3 Mesto disertacije u odgovarajućoj naučnoj oblasti

Istraživanja u okviru ove teze spadaju u naučnu oblast Hemija i hemijska tehnologija, za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu.

1.4 Biografski podaci o kandidatu

Marija Šljivić-Ivanović (rođena Šljivić), diplomirani inženjer tehnologije, rođena je 18. 08. 1980. godine u Priboju, gde je završila osnovnu i srednju školu. Studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisala je školske 1999/2000. god. Diplomirala je 2005. godine na Katedri za hemijsko inženjerstvo sa prosečnom ocenom 8,67 i ocenom na diplomskom radu 10. Na istom fakultetu upisala je 2005. god. magistarske studije, gde joj je odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, na sednici održanoj 19. 04. 2007. godine, odobren prelazak na doktorske studije, na Katedri za hemijsko inženjerstvo. Od 1.08.2006.godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke "Vinča" u zvanju istraživač pripravnik, a 22. 11. 2008. godine stekla je zvanje istraživač saradnik. U periodu 2006.- 2010. god. učestvovala je na projektu osnovnih istraživanja Ministarstva nauke i tehnološkog razvoja 142050 „Istraživanje hemijskih i fizičkih fenomena u obradi radioaktivnog i opasnog otpada”. Od 2011. god. angažovana je na projektu integralnih interdisciplinarnih istraživanja III43009 „Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja“.

2. OPIS DISERTACIJE

2.1 Struktura i sadržaj disertacije

Doktorska disertacija sadrži sledeća poglavlja: *Apstrakt* (na srpskom i engleskom jeziku), *Uvod*, *Teorijski deo*, *Eksperimentalni deo*, *Rezultati i diskusija*, *Zaključak i Literatura*. Po svojoj formi i sadržaju, podneti rad zadovoljava sve standarde za doktorsku disertaciju.

2.2 Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U Uvodu je istaknut problem zagađenja životne sredine Cu (II) jonima i njegov uticaj na zdravlje čoveka. Sorpcija je definisana kao metoda pogodna za prečišćavanje kontaminiranih voda. Istaknut je značaj poznavanja fenomena prenosa mase kojima je sorpcioni proces vođen, važnost definisanja matematičkog modela koji ga opisuje kao i vrednosti koeficijenta prenosa mase. Dato je obrazloženje zašto su ispitana sorpciona svojstva neorganskih materijala (sintetičkog kalcijum-hidroksiapatita (HAP) i prirodnih minerala sa područja Republike Srbije: zeolita, kaolinske gline i diatomita). Jasno su definisani predmet i ciljevi istraživanja koji su prikazani u tezi.

U Teorijskom delu disertacije su dati teorijski osnovi matematičkog modelovanja ravnoteže i kinetike procesa sorpcije, kao i definicije i karakteristike različitih fenomena prenosa mase. Prikazani su najčešće korišćeni matematički modeli za opisivanje ravnoteže i dinamike procesa. Dat je i kratak opis opštih karakteristika grupa neorganskih materijala kojima pripadaju sorbenti korišćeni u tezi. Opširno je razmotreno dosadašnje stanje u nauci u oblasti sorpcije Cu(II) jona raznim vrstama apatita, zeolita, glina i diatomita, kao i industrijskog i poljoprivrednog otpada, čija se sorpciona svojstva sve više istražuju. Dat je i pregled literature koja se bavi fenomenima prenosa mase tokom sorpcije Cu(II) jona u šaržnim sistemima.

U Eksperimentalnom delu su prikazane metode karakterizacije sorbenata. Detaljno su opisani postupci izvođenja eksperimenata u kojima se ispituje sorpcija u ravnotežnim i neravnotežnim uslovima, kao i stabilnost dobijenih produkata (desorpcija) nakon dostizanja ravnoteže.

U poglavlju Rezultati i diskusija su dati rezultati istraživanja i njihovo tumačenje. Prvi deo diskusije se odnosi na fizičko-hemijsku karakterizaciju sorbenata. Utvrđeno je da su HAP i zeolit mezoporozni, dok su glina i diatomit neporozni. Određena je specifična površina svih

uzoraka, njihov mineraloški sastav i tačke nultog naelektrisanja (pH_{PZC}), a za porozne sorbente i površina mezo i mikropora. U drugom delu su prikazani rezultati sorpcije u ravnotežnim uslovima u zavisnosti od koncentracije sorbata. Dobijene zavisnosti su fitovane različitim modelima adsorpcionih izoterma (Langmuir, Dubinin – Kaganer – Radushkevich, Toth, Temkin), a na osnovu analize izračunatih parametara je utvrđeno da se vezivanje Cu(II) jona sorbentima odvija jonskom izmenom, koja je moguć, spontan i favorizovan proces pri datim operativnim uslovima. Maksimalni sorpcioni kapaciteti ispitanih sorbenata opadaju u nizu: HAP>zeolit>glina>dijatomit. Razmotren je i uticaj početne pH vrednosti rastvora na ravnotežu procesa. Generalno, ravnotežne pH vrednosti najviše rastu sa porastom inicijalnih pH rastvora u oblasti 2 - 4. Zatim sledi oblast u kojoj su finalne pH nezavisne od inicijalnih, ali zavisne od vrste sorbenta i koncentracije jona metala u rastvoru. Dalje povećanje polaznih pH prouzrokuje porast i finalnih vrednosti. Zavisnost sorbovane količine jona Cu(II) od početne pH vrednosti je istog oblika kao i zavisnost finalno pH- inicijalno pH. Stabilnost produkata sorpcije je ispitana u desorpcionim eksperimentima, gde je kao rastvor za izluživanje korišćen rastvor sirćetne kiseline inicijalne pH=2,93. Utvrđeno je da su u kiseloj sredini stabilniji produkti nastali sorpcijom jona Cu (II) iz rastvora niže koncentracije, nezavisno od vrste sorbenta. U trećem delu je prikazana kinetika procesa u različitim šaržnim sistemima. Prvi sistem su pojedinačne šarže sa mešanjem na horizontalnom šejkeru, gde je proces sorpcije ispitivan u funkciji od početne koncentracije Cu(II) jona na svim ispitanim sorbentima. Drugi šaržni sistem je sud sa mešalicom u kom je ispitana kinetika procesa sorpcije HAP-om i zeolitom u funkciji od koncentracije sorbata, mase sorbenta, brzine mešanja, a za zeolit i granulacije sorbenta. Dobijene su kinetičke krive koje ukazuju da je na početku procesa sorpcija brza, a zatim se sa porastom vremena usporava. Primenom Boyd-ovih matematičkih modela izvedenih za procese kojima upravlja ili otpor u filmu fluida ili otpor u porama sorbenta, utvrđeno je kojim fazama procesa upravlja svaki od otpora, a izračunati su i koeficijenti prenosa mase. Sorpcija glinom i diatomitom, kao neporoznim sorbentima, limitirana je otporom u filmu fluida. Pokazano je da je za procese sorpcije HAP-om i zeolitom na šejkeru u prvih 15 minuta limitirajući otpor u filmu fluida, a zatim difuzija u porama sorbenta, pri čemu se dešava sorpcija u mezoporama. Dobijene vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase ($k_f a$) su nezavisne od početne koncentracije Cu(II) jona u rastvoru i variraju oko srednje vrednosti 0,046 1/min za HAP, 0,023 1/min za zeolit, 0,017 1/min za glinu i 0,031 1/min za diatomit. Pokazano je da efektivne difuzivnosti (D_{eff}) sa porastom početne koncentracije metala blago opadaju za sorpciju HAP-om, dok za sorpciju zeolitom D_{eff} nije funkcija početne koncentracije metala. Sorpcija HAP-om u sudu sa mešanjem je limitirana samo difuzijom u porama jer se difuzija u filmu fluida i zasićenje površine dešavaju skoro trenutno. Tokom sorpcije zeolitom u sudu sa mešanjem, prvih 10 minuta procesa značajan je otpor u filmu, a nakon toga otpor u porama sorbenta. Izračunate vrednosti $k_f a$ za prvih 10 minuta procesa sorpcije HAP-om ne zavise od mase sorbenta i brzine mešanja, a blago opadaju sa porastom početne koncentracije jona metala u rastvoru, što je najverovatnije uslovljeno postojanjem otpora difuziji u porama. Nasuprot tome, $k_f a$ izračunat za zeolit ne zavisi od mase sorbenta, kao ni od početne koncentracije, ali raste sa porastom brzine mešanja i smanjenjem veličine čestica sorbenta. Efektivne difuzivnosti za sorpciju HAP-om i zeolitom ne zavise od mase sorbenta, kao ni od brzine mešanja. D_{eff} opada sa porastom c_0 usled postojanja suprotnostrujne difuzije u porama, a raste sa porastom veličine čestica. Takođe, šejker ne obezbeđuje dovoljno dobro mešanje, te su vrednosti zapreminskog koeficijenta prenosa mase $k_f a$ i koeficijenta efektivne difuzivnosti D_{eff} značajno niže od vrednosti dobijenih za sud sa mešanjem. Poređenja radi, testiran je i Vermeulen-ov model koji predviđa vrednosti D_{eff} bliske vrednostima D_{eff} dobijenim primenom Boyd-ovog modela.

Primenom dimenzione analize na rezultate sorpcije u sudu sa mešalicom izračunate su vrednosti koeficijenta prenosa mase k_f i uspostavljene korelacije k_f sa brzinom mešanja za sorpciju HAP-om i zeolitom, kao i korelacija k_f i veličine čestica zeolita.

U Zaključku su sažeti postignuti rezultati istraživanja koji odgovaraju zadatim ciljevima disertacije. Na kraju je dat spisak korišćene literature.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1 Savremenost, originalnost i značaj

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti primene sintetičkog hidroksiapatita i prirodnih minerala (zeolita, gline i dijamita) kao sorbenata za uklanjanje Cu (II) jona iz voda kontaminiranih ovim metalom, kao i određivanje koeficijenata prenosa mase za date sorpcione procese.

Prednosti primene procesa sorpcije u odnosu na druge metode obrade zagađenih voda, zasnovane su na jednostavnosti tehnologije i potrebne opreme, mogućnosti postizanja optimalnih odnosa tečno/čvrsto, visoke selektivnosti sorbenata, kao i mogućnosti obrade zagađenih voda sa visokim sadržajem soli. Stoga se savremena istraživanja sve više baziraju na ispitivanju sorpcionih procesa nekonvencionalnim sorbentima u cilju pronalaženja sistema veće efikasnosti, a niže cene u odnosu na one koji su trenutno u upotrebi.

Navedena istraživanja izvedena su u cilju:

- Fizičko-hemijske karakterizacije sorbenata (sintetički hidroksiapatit i prirodne sirovine- zeolit, glina i dijamit)
- definisanja ravnoteže tečno/čvrsto, kao i uticaja pH sredine na ravnotežu,
- ispitivanja uticaja procesnih parametara na kinetiku sorpcije: koncentracije Cu(II) jona na proces u šaržnom sistemu sa mešanjem na horizontalnom šejkeru, kao i uticaja koncentracije jona metala, mase sorbenta, veličine čestica i brzine mešanja na kinetiku sorpcije jona Cu(II) hidroksiapatitom i zeolitom u sudu sa mešalicom.
- definisanja transportnih modela koji verodostojno opisuju sorpcioni proces i izračunavanje odgovarajućih koeficijenata prenosa mase i difuzivnosti.

Objavljena su brojna istraživanja sorpcije jona metala prirodnim i sintetičkim sorbentima, koja se najčešće baziraju na utvrđivanju uticaja promene procesnih parametara. Uprkos tome, malo je dostupne naučne literature koja obrađuje imobilizaciju jona Cu^{2+} različitim sorbentima sa aspekta transportnih fenomena i modelovanja procesa, kao i određivanja koeficijenata prenosa mase. Studije o sorpciji jona Cu(II) dijamitom ne mogu se naći u literaturi, kao ni pH_{PZC} dijamita.

3.2 Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U doktorskoj disertaciji je citirano 215 naučnih radova koji su omogućili da se prikaže stanje u ovoj oblasti kao i aktuelnost problematike. Najveći broj do sada objavljenih radova se fokusira na definisanje ravnoteže procesa i primeni modela sorpcionih izoterma. Ispitivanje kinetike procesa se uglavnom bazira na definisanju kinetičkih krivih i njihovom opisivanju postojećim kinetičkim modelima, najčešće jednačinama pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Međutim, daleko manji broj publikacija se odnosi na definisanje transportnih fenomena i određivanje koeficijenata prenosa mase, kao i njihovo tumačenje.

3.3 Analiza primenjenih naučnih metoda i njihova adekvatnost za sprovedeno istraživanje

Za fizičko-hemijsku karakterizaciju odabranih sorbenata korišćene su hemijske i instrumentalne metode: atomska apsorpciona spektroskopija (AAS), Rendgenska difrakciona analiza (XRD), BET metoda određivanja specifične površine i određivanje tačke nultog naelektrisanja metodom uravnotežavanja.

Uticaj parametara procesa na sorbovanu količinu Cu^{2+} jona i mehanizam sorpcije je ispitan u šaržnim sistemima sa mešanjem.

Koncentracije jona metala u rastvoru, pre i nakon sorpcije, je određena metodom AAS.

3.4 Ocena primenljivosti i verifikacije ostvarenih rezultata

U doktorskoj disertaciji prikazani su rezultati ispitivanja fizičko-hemijske karakterizacije ispitanih sorbenata (sintetički hidroksiapatit, kao i prirodni sa područja Republike Srbije zeolit, glina i diatomit), kao i ravnoteže i kinetike sorpcije jona Cu(II) na datim materijalima. Sve korišćene metode su opisane dovoljno detaljno da se istraživački rezultati mogu jednostavno reprodukovati, odnosno verifikovati. Podaci o sastavu i fizičko-hemijskim svojstvima korišćenih materijala imaju praktičan značaj, jer određuju način njihove primene. Podaci dobijeni ispitivanjem sorpcionih i desorpcionih procesa važni su sa aspekta potencijalne primene ispitanih sorbenata u prečišćavanju kontaminiranih voda, pri čemu je poznavanje modela koji dobro opisuju kinetiku procesa, kao i ravnotežu, neophodno za tehnoekonomsku analizu. U potpunosti su rasvetljeni transportni fenomeni, što je značajno sa naučnog aspekta. Takođe, izračunate vrednosti koeficijenata prenosa mase i efektivnih difuzivnosti su neophodne za dizajniranje industrijskog sistema za preradu voda kontaminiranih Cu(II) jonima.

3.5 Ocena sposobnosti kandidata za samostalan naučni rad

U svom dosadašnjem teorijskom i eksperimentalnom radu Marija Šljivić-Ivanović, dipl. inž. pokazala je samostalnost u kreiranju, realizaciji eksperimenata i obradi rezultata.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1 Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

Kandidat, svojim rezultatima, doprinosi nauci, pre svega, u oblasti sorpcionih procesa. Pokazana je mogućnost primene korišćenih materijala, naročito jeftinih domaćih sirovina: zeolita, gline i diatomita. U cilju potpunog razumevanja ispitanih procesa, urađena je detaljna karakterizacija sorbenata. U potpunosti su rasvetljeni transportni fenomeni koji se dešavaju tokom različitih faza procesa sorpcije pre dostizanja ravnoteže, definisani su koeficijenti prenosa mase, kao i njihova veza sa procesnim varijabilama.

4.2 Kritička analiza rezultata istraživanja

Na osnovu definisanih ciljeva istraživanja određena je metodologija istraživanja koja je primenjena u doktorskoj disertaciji. S obzirom na složenost problematike primenjeno je više metoda istraživanja.

Uvidom u dostupnu literaturu iz ove oblasti istraživanja i rezultate istraživanja dobijene primenom odabrane metodologije u okviru ovoga rada, može se primetiti da nije bilo značajnijih odstupanja i neslaganja rezultata od očekivanih. Takođe, rezultati dobijeni u eksperimentima ispitivanja uticaja početne pH i početne koncentracije rastvora na ravnotežu i

rezultati kinetičkih eksperimenata su u saglasnosti, i međusobno se dopunjavaju, što ukazuje na adekvatan izbor metodologije ispitivanja u okviru ove doktorske disertacije.

4.3. Očekivana primena rezultata u praksi

Područje primene istraživačkih rezultata je u oblasti sorpcije jona Cu(II) sintetičkim HAP-om i domaćim sirovinama: zeolitom, glinom i diјatomitom.

4.4. Verifikacija naučnih doprinosa

Iz disertacije je do sada objavljeno dva rada u vrhunskim međunarodnim časopisima M21, jedan rad u međunarodnom časopisu M23, kao i jedno saopštenje na skupu međunarodnog značaja, publikovano u celini, M33.

Radovi objavljeni u vrhunskom međunarodnom časopisu M21

1. **M. Šljivić**, I. Smičiklas, I. Plećaš, M. Mitrić, The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties onto retention of Cu^{2+} ions, Chemical Engineering Journal, 148 (2009), 80–88, ISSN 1385-8947, IF (2010)=3.074.
2. **M. Šljivić**, I. Smičiklas, S. Pejanović, I. Plećaš, Comparative study of Cu^{2+} adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia, Applied Clay Science, 43(2009), 33-40, ISSN 0169-1317, IF (2010)=2.303.

Radovi objavljeni u međunarodnom časopisu M23

3. **M. Šljivić**, I. Smičiklas, I. Plećaš, S. Pejanović. The role of external and internal mass transfer in the process of Cu^{2+} removal by natural mineral sorbents, Environmental Technology, 32 (2011), 933-943, ISSN 0959-3330, IF (2010)=1.007

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja M33

4. **M. Šljivić**, I. Smičiklas, S. Pejanović, I. Plećaš, The role of intraparticle diffusion in the sorption of Cu^{2+} ions onto hydroxyapatite, The 9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade(2008), Proceedings, 547-549.

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

5.1. Kratak osvrt na disertaciju u celini

U okviru doktorske disertacije Marije Šljivić-Ivanović, dipl. inž. su ispitani sorpcioni sistemi jona Cu(II) i sintetičkog hidroksiapatita, kao i prirodnih sorbenata zeolita, gline i diјatomita. Ispitane su fizičko-hemijske karakteristike sorbenata, ravnoteža i kinetika sorpcije pri različitim operativnim uslovima. Postojeći matematički modeli su primenjeni za opisivanje ravnoteže i kinetike procesa. Detaljnom analizom kinetičkih podataka, definisani su limitirajući otpori prenosa mase tokom različitih faza procesa. Zatim su definisani koeficijenti prenosa mase. Izvršeno je poređenje sorpcionih kapaciteta, mehanizama i transportnih fenomena koji se dešavaju na različitim sorbentima, a što je uslovljeno njihovim različitim fizičko-hemijskim karakteristikama, kao i eksperimentalnim uslovima.

Pregledom doktorske disertacije, Komisija je konstatovala da podneta doktorska disertacija ima sve neophodne sadržaje i da je napisana u skladu sa uobičajenim standardima. Izloženi materijal je sistematizovan i dobro organizovan. Predmet i ciljevi istraživanja su jasno navedeni, ostvareni rezultati i doprinos istraživanja su verifikovani kroz odgovarajući broj naučnih publikacija.

5.2 Predlog Komisije Nastavno-naučnom Veću

Komisija konstatuje da disertacija ispunjava sve zakonske, formalne i suštinske uslove, kao i sve kriterijume koji se primenjuju prilikom vrednovanja doktorske disertacije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Takođe je konstatovano da doktorska disertacija predstavlja originalni naučni doprinos u oblasti Hemijskog inženjerstva

na temu fenomena prenosa mase tokom sorpcije jona Cu (II) hidroksiapatitom, zeolitom, glinom i diatomitom.

Imajući u vidu kvalitet i obim ostvarenih rezultata, kao i njihov naučni doprinos, Komisija pozitivno ocenjuje doktorsku disertaciju i predlaže Nastavno-naučnom Veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, da doktorsku disertaciju Marije Šljivić-Ivanović, dipl. inž. pod nazivom "Istraživanje fenomena prenosa mase pri sorpciji Cu(II)-jona neorganskim sorbentima", prihvati i odobri njenu usmenu javnu odbranu pred Komisijom u istom sastavu.

U Beogradu, 15. 03. 2012.

ČLANOVI KOMISIJE:

1. Dr Srđan Pejanović, van. prof. TMF
2. Dr Ivana Smičiklas, viši naučni saradnik INN Vinča
3. Dr Željko Grbavčić, red. prof TMF-a
4. Dr Ilija Plećaš, naučni savetnik INN Vinča
5. Dr Boris Lončar, van. prof. TMF