

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu održanoj 25. 10. 2012. godine izabrani smo u Komisiju za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata mr Vesne Marjanović (rođene Zlatić), dipl. inž. tehnologije, pod nazivom:

**PROUČAVANJE SORPCIJE HROMA(VI) IZ VODENIH RASTVORA NA
FUNKCIONALIZOVANIM SEPIOLITIMA**

Komisija je pregledala doktorsku disertaciju i Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta podnosi sledeći

**IZVEŠTAJ
o urađenoj doktorskoj disertaciji**

1. UVOD

Naslov i obim disertacije

Doktorska disertacija mr Vesne Marjanović napisana je na 226 strane, u okviru kojih se nalazi 9 poglavlja, sa ukupno 71 slikom, 31 tabelom i 216 literaturnih navoda. Doktorska disertacija sadrži: Uvod, Teorijski deo sa pet poglavlja, Eksperimentalni deo koji sadrži Eksperimentalnu proceduru, Prikaz eksperimentalnih rezultata i Diskusiju eksperimentalnih rezultata, Zaključak i Literaturu, kao i izvode na srpskom i engleskom jeziku.

Hronologija odobravanja i izrade disertacije

- 16. 12. 2010. – Kandidat mr Vesna Marjanović, dipl.inž. tehnologije prijavila je doktorsku disertaciju pod nazivom: „Proučavanje sorpcije hroma(VI) iz vodenih rastvora na funkcionalizovanim sepiolitima“ i predložila Komisiju za ocenu naučne zasnovanosti teme.
- 27. 01. 2011. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka o odobravanju predloga teme doktorske disertacije mr Vesne Marjanović, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Proučavanje sorpcije hroma(VI) iz vodenih rastvora na funkcionalizovanim sepiolitima“, a za mentora ove doktorske disertacije imenovana je dr Rada Petrović, vanredni profesor TMF-a.
- 11. 02. 2011. – Na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu data je saglasnost na predlog teme doktorske disertacije mr Vesne Marjanović, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Proučavanje sorpcije hroma(VI) iz vodenih rastvora na funkcionalizovanim sepiolitima“.

• 25. 10. 2012. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka o imenovanju članova Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije mr Vesne Marjanović, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Proučavanje sorpcije hroma(VI) iz vodenih rastvora na funkcionalizovanim sepiolitima“.

Mesto disertacije u odgovarajućoj naučnoj oblasti

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Hemija i Hemijska tehnologija za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu.

Biografski podaci o kandidatu

Vesna M. Marjanović je rođena 23. 07. 1964. godine u Užicu, gde je završila osnovnu i srednju školu. Školske 1983/84. upisala je Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, smer neorganska hemijska tehnologija i diplomirala 1988. godine (prosečna ocena 8,40 i ocena na diplomskom radu 10) sa temom „Dijagram entalpija-sastav za sistem $H_2O - SO_2 - NH_3$ “ pod mentorstvom prof. dr Rozalije Ninković.

Na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, na smeru neorganska hemijska tehnologija upisala je poslediplomske studije i položila sve ispite predviđene planom i programom sa prosečnom ocenom 10,00. Magistarsku tezu pod nazivom „Osmotski koeficijenti u sistemu $Na_2SO_4 - ZnSO_4 - H_2O$ ” uspešno je odbranila 2003. godine pod mentorstvom prof. dr Rozalije Ninković.

Od 1993. do 2003. godine radila je na Visokoj poslovno-tehničkoj školi u Užicu kao stručni saradnik, a od 2003. godine radi na Visokoj poslovno-tehničkoj školi u svojstvu predavača. Kao stručni saradnik birana je za nastavne predmete Termodinamika sa termotehnikom i Hemija, a kao predavač strukovnih studija birana je za predmete Hemija, Termodinamika, Tretmani otpadnih voda i Priprema vode za piće i industriju.

Do sada je objavila dva rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), jedan rad u časopisu međunarodnog značaja (M23), dvadeset sedam radova saopštenih na skupu međunarodnog značaja štampanih u celini (M33), jedan rad saopšten na skupu međunarodnog značaja štampan u izvodu (M34), jedan rad po pozivu saopšten na skupu nacionalnog značaja štampan u celini (M61), dvadeset radova saopštenih na skupu nacionalnog značaja štampanih u celini (M63), tri rada saopštena na skupu nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64).

Deo rezultata iz doktorske disertacije objavila je publikovanjem: jednog rada u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja (M21), jednog rada u časopisu međunarodnog značaja (M23), osam radova saopštenih na naučnim skupovima međunarodnog značaja štampani u celini (M33) i dva rada saopštena na skupu nacionalnog značaja štampana u celini (M63).

2. OPIS DISERTACIJE

Struktura i sadržaj disertacije

Doktorska disertacija mr Vesne M. Marjanović sadrži: Uvod, Teorijski deo sa pet poglavlja, Eksperimentalni deo koji sadrži Eksperimentalnu proceduru, Prikaz eksperimentalnih rezultata i Diskusiju eksperimentalnih rezultata, Zaključak i Literaturu. Na početku disertacije dat je kratak izvod (na srpskom i engleskom jeziku).

Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U Uvodnom delu predstavljeni su aktuelnost i značaj uklanjanja šestovalentnog hroma iz vodenih rastvora adsorpcijom na jeftinim sorbentima, kao što je glineni mineral sepiolit, ukazano je na potrebu funkcionalizacije u cilju povećanje adsorpcionog kapaciteta sepiolita za hrom(VI) i istaknuti su ciljevi disertacije.

U Teorijskom delu disertacije dat je literaturni pregled predmetne oblasti, izložen kroz pet poglavlja: Hrom i jedinjenja hroma, Osnovi procesa sorpcije kao metode uklanjanja hroma(VI) iz vodenih rastvora, Sorpcija hroma(VI) na različitim sorbentima, Sorpcija na prirodnim i modifikovanim sepiolitima, Karakteristike sepiolita korišćenih u eksperimentalnom radu.

U prvom poglavlju opisana su fizička i hemijska svojstva hroma i jedinjenja hroma, zastupljenost, koncentracija i dominantne vrste hroma u životnoj sredini, kao i potencijalno negativan uticaj šestovalentnog hroma na ekosistem i zdravlje ljudi. Drugo poglavlje je posvećeno procesu sorpcije na čvrstim sorbentima kao metodi uklanjanja hroma(VI) iz vodenih rastvora. Posebna pažnja posvećena je modelima adsorpcionih izoterma za interpretaciju eksperimentalnih rezultata, kinetičkim modelima kojima je moguće opisati brzinu sorpcije i odrediti uticaj pojedinih stupnjeva sorpcionog procesa na ukupnu brzinu sorpcije, kao i termodinamičkim parametarima sorpcionih procesa na osnovu kojih je moguće predvideti prirodu i mehanizme sorpcionog procesa. U trećem poglavlju dat je pregled istraživanja sorpcije hroma(VI) na različitim sorbentima. U ovom delu prikazana je sorpcija hroma(VI) iz vodenih rastvora na komercijalno dostupnim aktivnim ugljevima, kao i na aktivnim ugljevima koji su sintetizovani od sirovina koje se ne koriste komercijalno za proizvodnju aktivnih ugljeva, na poljoprivrednim i industrijskim sporednim proizvodima i otpacima, na organskim smolama, vlaknima i gelovima, na biosorbentima, na nanočestičnim materijalima, na oksidima aluminijuma, titana i silicijuma, na hidrotalcitima, na nemodifikovanim glinenim mineralima, na glinenim mineralima modifikovanim katjonskim površinski aktivnim materijama i na organosilanima funkcionalizovanim silikatnim materijalima. U četvrtom poglavlju prikazane su osnovne karakteristike strukture prirodnih i modifikovanih sepiolita (kiselinski aktiviranih, bazno aktiviranih, termički aktiviranih, funkcionalizovanih površinski aktivnim materijama i funkcionalizovanih kovalentnim vezivanjem organosilana). Posebna pažnja je posvećena sorpcionim svojstvima prirodnih i modifikovanih sepiolita. U petom poglavlju data su fizičko-hemijska svojstva nefunkcionalizovanih sepiolita (prirodni (SEP), kiselinski aktiviran (ASEP) i termokiselinski aktiviran (TASEP)) koji su korišćeni kao polazni materijali u eksperimentalnom radu.

Eksperimentalni deo disertacije obuhvata tri poglavlja: Eksperimentalnu proceduru, Prikaz eksperimentalnih rezultata, Diskusiju eksperimentalnih rezultata.

U poglavlju Eksperimentalna procedura dat je opis:

- metoda i tehnika funkcionalizacije polaznih sepiolita (SEP, ASEP i TASEP) merkpto-silanom, (3-merkaptopropil)trimetoksisilanom, i amino-silanom, [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilanom, pri čemu su dobijeni merkaptosilanizirani (MSEP, MASEP i MTASEP) i aminosilanizirani sepioliti (APT-SEP, APT-ASEP i APT-TASEP),

- metoda i tehnika korišćenih za karakterizaciju funkcionalizovanih sepiolita i

- eksperimenta sorpcije Cr(VI)-anjona na nefunkcionalizovanim i funkcionalizovanim sepiolitima u šaržnim uslovima, pri različitim početnim pH-vrednostima, primenom metode uravnotežavanja na konstantnoj temperaturi (25 °C),

- određivanja kinetike sorpcije Cr(VI)-anjona na aminosilaniziranim sepiolitima.

Za karakterizaciju funkcionalizovanih sepiolita korišćene su: skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), rendgenska difrakciona analiza (XRD), infracrvena spektroskopska analiza (FT-IR), diferencijalno-termijska analiza (DTA), dok su adsorpciono-desorpcione izoterme azota korišćene za određivanje specifične površine, zapremine i raspodele veličina pora. Tačka nultog naelektrisanja funkcionalizovanih sepiolita je određena metodom uravnotežavanja posebnih proba. Koncentracije Cr(VI)-jona u rastvorima određene su atomskom apsorpcionom spektrometrijom (AAS).

U poglavlju Prikaz eksperimentalnih rezultata dati su rezultati karakterizacije funkcionalizovanih sepiolita, rezultati ispitivanja sorpcije Cr(VI)-jona iz vodenih rastvora na nefunkcionalizovanim i funkcionalizovanim sepiolitima u funkciji početne i finalne pH-vrednosti rastvora i rezultati ispitivanja brzine sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima.

Poglavljje Diskusija eksperimentalnih rezultata obuhvata šest celina: Karakterizacija organosilaniziranih sepiolita, Mehanizmi Cr(VI) sorpcije, Primenljivost modela adsorpcionih izoterma na rezultate Cr(VI) sorpcije na organosilaniziranim sepiolitima, Određivanje termodinamičkih parametara sorpcije Cr(VI) na organosilaniziranim sepiolitima, Primenljivost kinetičkih modela na brzinu sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima, Poređenje rezultata sorpcije Cr(VI) na organosilaniziranim sepiolitima i na drugim sorbentima.

U prvoj celini data je uporedna analiza rezultata karakterizacije merkaptosilaniziranih, aminosilaniziranih i polaznih sepiolita. Na osnovu rezultata rendgenske difrakcione analize i skenirajuće elektronske mikroskopije zaključeno je da se u funkcionalizovanim sepiolitima zadržala struktura i morfologija vlakana polaznog, nefunkcionalizovanog sepiolita. Poređenjem FT-IR spektara funkcionalizovanih i polaznih sepiolita uočen je povećan intenzitet traka na 2936 i 2857 cm^{-1} , što ukazuje na prisustvo organske materije u silaniziranim sepiolitima, kao i postojanje traka koje ukazuju na prisustvo amino grupa u aminosilaniziranim sepiolitima. Diferencijalno-termijska analiza ukazala je na različiti sadržaj organske materije u različitim uzorcima. Na osnovu rezultata infracrvene spektroskopske i diferencijalno-termijske analize zaključeno je da je najbolja funkcionalizacija organosilanima postignuta kod kiselinski aktiviranog sepiolita, što je protumačeno njegovom velikom specifičnom površinom, poroznošću, a time i velikim brojem silanolnih grupa za koje se organosilan vezuje. Analizom teksturalnih karakteristika funkcionalizovanih i polaznih sepiolita, uočeno je da su specifična površina, zapremina i prečnici pora aminosilaniziranih sepiolita značajno manji u odnosu na nefunkcionalizovane sepiolite, dok su kod merkaptosilaniziranih sepiolita približno isti kao kod

polaznih sepiolita. Pošto su vrednosti specifične površine, zapremine i veličine pora aminosilaniziranih sepiolita ukazivali na drastično smanjenje pre svega mikroporoznosti, zaključeno je da veliki molekuli amino-silana popunjavaju i zatvaraju mikropore, što nije slučaj kod merkaptosilaniziranih uzoraka. Rezultati određivanja tačke nultog naelektrisanja funkcionalizovanih i polaznih sepiolita pokazali su da se funkcionalizacijom amino-silanima povećava bazni karakter površine (pH_{tnn} raste od 7,4 (SEP); 6,9 (ASEP) i 5,0 (TASEP) do 10,0 (APT-SEP); 9,9 (APT-ASEP) i 9,5 (APT-TASEP), redom), a da se nakon funkcionalizacije merkpto-silanima kiselo-bazna svojstva površine ne menjaju značajno (pH_{tnn} iznose 7,4 (MSEP), 5,4 (MASEP) i 4,7 (MTASEP)).

U drugoj celini prikazani su rezultati sorpcije Cr(VI) iz vodenih rastvora pri različitim početnim pH vrednostima na nefunkcionalizovanim i funkcionalizovanim sepiolitima, određivanjem kapaciteta sorpcije i dominantnog mehanizma sorpcije. Na osnovu rezultata sorpcije Cr(VI) na nefunkcionalizovanim sepiolitima prikazanih u zavisnosti od početnih i finalnih pH-vrednosti rastvora potvrđeno je da se veoma mala količina Cr(VI) sorbuje na nefunkcionalizovanim sepiolitima ($< 0,01$ mg/g), ali je uočen porast sorbovane količine Cr(VI) sa sniženjem početne pH-vrednosti. Mali adsorpcioni kapacitet nefunkcionalizovanih sepiolita objašnjen je prirodom naelektrisanja površine i jonskog oblika Cr(VI) u ispitivanoj oblasti. Sorpcija Cr(VI) na funkcionalizovanim sorbentima proučavana je pri početnim pH-vrednostima 2, 3 i 4,5. Pri sorpciji Cr(VI) na MSEP sa sniženjem početnih pH-vrednosti rastvora od 4,5 preko 3,0 pa do 2,0, ravnotežne pH-vrednosti rastvora su opadale od 7,5, preko 5,7 do 2,5, što je imalo za posledicu povećanje sorbovane količine Cr(VI) od 1,23 preko 1,55 do 2,69 mg/g. U slučaju sorpcije Cr(VI) na MASEP sa sniženjem početnih pH-vrednosti od 4,5 preko 3,0 do 2,0 opadale su i ravnotežne pH-vrednosti, međutim, zavisnost količine sorbovanog Cr(VI) od vrednosti pH nije ista kao u slučaju MSEP. Najveća količina sorbovanog Cr(VI) postignuta je pri početnoj vrednosti pH rastvora 3,0 (8,03 mg/g), dok su količine sorbovanog Cr(VI) pri početnim pH-vrednostima 4,5 (5,65 mg/g) i 2,0 (5,90 mg/g) približno iste, ali manje nego pri početnoj vrednosti pH rastvora 3,0. Pri sorpciji Cr(VI) na MTASEP, sa smanjenjem početnih pH-vrednosti rastvora od 4,5 preko 3,0 do 2,0, ravnotežne pH-vrednosti su se menjale od $\approx 5,0$, preko $\approx 3,0$ do $\approx 2,0$, dok se sorpcioni kapacitet MTASEP menjao od 2,18, preko 2,79 do 2,66 mg/g. Na osnovu rezultata sorpcije Cr(VI) na merkaptosilaniziranim sepiolitima zaključeno je da MASEP uzorak ima veći kapacitet sorpcije nego MTASEP i MSEP pri svim ispitivanim početnim pH-vrednostima rastvora Cr(VI). Ovi rezultati su protumačeni boljom funkcionalizacijom merkpto-silanima uzorka ASEP u odnosu na uzorke TASEP i SEP. Razmatranjem mogućih mehanizama sorpcije Cr(VI) na merkaptosilaniziranim sepiolitima pretpostavljeno je da se sorpcija zasniva uglavnom na elektrostatičkim interakcijama između Cr(VI)-anjona i protonovanih merkpto grupa, mada je moguća i redukcija Cr(VI) do Cr^{3+} -jona merkpto grupama, praćena elektrostatičkim privlačenjem između redukcijom nastalih Cr^{3+} -jona i sulfonatnih grupa ($-\text{SO}_2\text{O}^-$), dobijenih oksidacijom merkpto grupa. Prema rezultatima sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima, sa snižavanjem početnih pH-vrednosti rastvora postizane su niže ravnotežne pH-vrednosti rastvora: od ≈ 10 do $\approx 7,8$ (za $pH_{\text{početna}} = 4,5$), od $\approx 9,0$ do $\approx 6,8$ (za $pH_{\text{početna}} = 3,0$) i približno 2,2 (za $pH_{\text{početna}} = 2,0$), što je imalo za posledicu drastično povećanje količine sorbovanog Cr(VI): od 2,83, preko 6,78 do 36,70 mg po gramu APT-SEP, od 3,08, preko 9,35 do 59,70 mg po gramu APT-ASEP i od 3,30, preko 7,85 do 54,83 mg po gramu APT-TASEP. Pokazalo se i u ovom slučaju da je najveći kapacitet sorpcije Cr(VI) na amino-silanima

funkcionalizovanom kiselinski aktiviranom sepiolitu što je protumačeno boljom funkcionalizacijom kiselinski aktiviranog sepiolita. Pretpostavljeno je da je dominantan mehanizam sorpcije Cr(VI) pri niskim početnim vrednostima pH rastvora na aminosilaniziranim sepiolitima elektrostatičko privlačenje između Cr(VI)-anjona i protonovanih amino grupa, dok je pri višim početnim pH-vrednostima rastvora pretpostavljeno da se sorpcija zasniva uglavnom na obrazovanju vodoničnih veza između CrO_4^{2-} -jona i amino grupa.

U trećoj celini ispitivana je primenljivost tri modela adsorpcionih izoterma, Langmuir-a, Freundlich-a i Dubinin-Radushkevich-a (D-R), na rezultate sorpcije Cr(VI) na funkcionalizovanim sepiolitima. Zaključeno je da se sorpcija Cr(VI) na merkaptosilaniziranim sepiolitima može dobro opisati primenom Dubinin-Radushkevich-ovog modela izoterme, a da se sorpcija na aminosilaniziranim sepiolitima najbolje opisuje modelom Freundlich-a. Povećanje vrednosti Freundlich-ove empirijske konstante K_f sa sniženjem početne pH-vrednosti rastvora ukazivalo je na povećanje afiniteta aminosilaniziranih sepiolita prema Cr(VI) sa sniženjem pH-vrednosti.

U četvrtoj celini određene su promene standardne Gibbs-ove energije, ΔG^θ , sorpcije Cr(VI) iz rastvora početnih pH vrednosti 2,0; 3,0 i 4,5 na funkcionalizovanim sepiolitima, na 25 °C. Dobijene negativne vrednosti ΔG^θ pokazale su da se proces sorpcije pri ispitivanim uslovima odvija spontano.

U petoj celini ispitivana je kinetika sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima. U svim slučajevima, adsorpcija je obuhvatala brzi početni stupanj, kada se sorbovalo više od 70 % Cr(VI), i drugi, sporiji stupanj, do uspostavljanja ravnoteže. Ispitivano je slaganje eksperimentalnih rezultata i kinetičkih modela prvog reda, pseudo-drugog reda i unutarčestične difuzije. Na osnovu kinetičkih parametara i koeficijenata korelacije zaključeno je da model pseudo-drugog reda bolje opisuje proces sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima u odnosu na model prvog reda. Konstanta brzine pseudo-drugog reda i početna brzina sorpcije su imale veće vrednosti za sorpciju Cr(VI) na APT-ASEP nego na APT-SEP i APT-TASEP, na osnovu čega je zaključeno da APT-ASEP ima veći afinitet prema Cr(VI) nego APT-SEP i APT-TASEP. Primenom modela unutarčestične difuzije na rezultate ispitivanja kinetike sorpcije Cr(VI) na aminosilaniziranim sepiolitima, zaključeno je da je difuzija Cr(VI) kroz tečnost koja se nalazi u porama unutar čestica aminosilaniziranih sepiolita deo sorpcionog procesa, ali da ovaj stupanj nije jedini koji određuje ukupnu brzinu sorpcionog procesa na aminosilaniziranim sepiolitima.

U šestoj celini upoređeni su maksimalni kapaciteti sorpcije Cr(VI) na organosilaniziranim sepiolitima dobijenim u ovom radu i na drugim nefunkcionalizovanim i funkcionalizovanim sorbentima, čiji su sorpcioni kapaciteti pronađeni u literaturi. Zaključeno je da su dobijeni funkcionalizovani sepioliti, a posebno aminosilanizirani, efikasni sorbenti za uklanjanje Cr(VI) iz vodenih rastvora. Takođe, zaključeno je da je veći sorpcioni kapacitet aminosilaniziranih u odnosu na merkaptosilanizirane sepiolite posledica različite prirode grupa koje su funkcionalizacijom uvedene na površinu sepiolita.

Najvažniji rezultati ispitivanja i najvažniji doprinos disertacije istaknuti su u devetom poglavlju Zaključci. Na kraju disertacije navedena je Literatura, koja sadrži sve reference korišćene u radu.

3. OCENA DISERTACIJE

Savremenost, originalnost i značaj

Rezultati istraživanja mr Vesne Marjanović, dipl. inž. tehnologije, prikazani u disertaciji pod nazivom: „Proučavanje sorpcije hroma(VI) iz vodenih rastvora na funkcionalizovanim sepiolitima“, predstavljaju značajan doprinos ispitivanjima mogućnosti uklanjanja anjonskih vrsta šestovalentnog hroma iz vodenih rastvora različitih pH-vrednosti primenom sorbenata zasnovanih na funkcionalizaciji prirodnog, kiselinski aktiviranog i termokiselinski aktiviranog sepiolita kovalentnim vezivanjem dva različita organosilana, (3-merkaptopropil)trimetoksisilana i [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilana.

Sorpcija veoma toksičnog i potencijalno kancerogenog šestovalentnog hroma iz vodenih rastvora pomoću jeftinih sorbenata predstavlja atraktivno polje istraživanja zbog primene u remedijaciji površinskih i podzemnih voda i tretmanu industrijskih efluenata i smanjenja negativnog uticaja šestovalentnog hroma na ekosistem i zdravlje ljudi. Poslednjih godina istraživanja su usmerena na ispitivanje mogućnosti selektivne sorpcije hroma(VI) pomoću jeftinih sorbenata, među kojima posebnu ulogu zauzimaju glineni minerali. Međutim, pokazano je da se anjonske vrste šestovalentnog hroma iz vodenih rastvora vrlo slabo sorbuju na glinenim mineralima, prevashodno zbog negativnog naelektrisanja površine glinenih minerala u vrlo širokom opsegu pH-vrednosti vodene sredine, pa je neophodno promeniti karakter njihove površine u cilju značajnijeg povećanja adsorpcionog kapaciteta. Analizom literaturnih podataka utvrđeno je da do sada nije ispitivana adsorpcija hroma(VI) iz vodenih rastvora na sepiolitu, niti je sepiolit funkcionalizovan u cilju dobijanja sorbenata za hrom(VI).

U ovoj disertaciji ispitana je sorpcija anjonskih vrsta hroma(VI) iz vodenih rastvora različitih početnih pH-vrednosti na prirodnom, kiselinski aktiviranom i funkcionalizovanim sepiolitima. Pošto je površina sepiolita, kao i površine ostalih glinenih minerala, u širokom intervalu pH-vrednosti negativno naelektrisana, što praktično onemogućava sorpciju anjona, adsorpciona svojstva sepiolita su poboljšana kiselinskom aktivacijom i funkcionalizacijom. Kiselinskom aktivacijom sepiolita povećana je specifična površina, poroznost i broj silanolnih grupa na površini sepiolita, koje predstavljaju aktivna mesta za adsorpciju i vezivanje različitih funkcionalnih grupa. U ovim istraživanjima prirodni, kiselinski aktivirani i termokiselinski aktivirani sepioliti funkcionalizovani su reakcijama kondenzacije između površinskih silanolnih grupa sepiolita i metoksi grupa dva različita organosilana: (3-merkaptopropil)trimetoksisilana i [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilana. Ispitan je uticaj kiselinske aktivacije i funkcionalizacije sepiolita na fizičko-hemijska svojstva dobijenih funkcionalizovanih sepiolita. Takođe, ispitana je sorpcija hroma(VI) iz vodenih rastvora na funkcionalizovanim sepiolitima pri različitim početnim pH-vrednostima, određivanjem kapaciteta sorpcije. Funkcionalizacijom organosilanima kiselinski aktiviranog sepiolita dobijeni su materijali većeg stepena funkcionalizacije i većeg adsorpcionog kapaciteta za anjonske vrste hroma(VI), nego pri funkcionalizaciji termokiselinski aktiviranog i prirodnog sepiolita. Na osnovu analize primenjivosti teorijskih modela adsorpcionih izoterma na eksperimentalne podatke izvedeni su zaključci o mogućim mehanizmima adsorpcije. Određene su vrednosti termodinamičkih parametara na osnovu kojih je predviđena priroda i potvrđeni pretpostavljeni mehanizmi sorpcije. Poređenjem kapaciteta sorpcije hroma(VI) na organosilaniziranim sepiolitima dobijenim u ovom radu i na drugim nefunkcionalizovanim i

funkcionalizovanim sorbenatima, čiji su sorpcioni kapaciteti pronađeni u literaturi, zaključeno je da su funkcionalizovani sepioliti primenjeni u ovom radu, a posebno aminosilanizirani, efikasni sorbenti za uklanjanje hroma(VI) iz vodenih rastvora. Istraživanjima u okviru ove disertacije, kandidat je proširio do sada poznata saznanja o sorpciji hroma(VI) iz vodenih rastvora na glinenim mineralima, o sintezi i karakterizaciji funkcionalizovanih sepiolita, kao i njihovoj primeni za uklanjanje hroma(VI) iz površinskih i podzemnih voda i industrijskih efluenata.

Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U literaturnom pregledu doktorske disertacije navedeno je 216 literaturnih izvora, od kojih najveći broj čine najnoviji radovi sa tematikom značajnom za izradu doktorske disertacije. Na osnovu korišćene literature dat je detaljan prikaz: proučavanja sorpcije hroma(VI) iz vodenih rastvora na brojnim prirodnim materijalima u izvornom obliku ili nakon tretmana, otpacima ili sporednim proizvodima industrije i poljoprivrede, sintetičkim materijalima; najnovijih tehnika za dobijanje funkcionalizovanih sorbenata; metoda karakterizacije sorbenata; određivanja termodinamičkih parametara sorpcije hroma(VI) i ispitivanja primenljivosti modela adsorpcionih izoterma i kinetičkih modela na proces sorpcije hroma(VI). U okviru literaturnih navoda nalaze se i reference kandidata mr Vesna Marjanović, proistekle iz ove disertacije, koje su objavljene u međunarodnim časopisima.

Analiza primenjenih naučnih metoda i njihova adekvatnost za sprovedeno istraživanje

U ovoj doktorskoj disertaciji primenjene su savremene naučne metode za karakterizaciju funkcionalizovanih sepiolita. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) analizirana je morfologija organosilanim funkcionalizovanih sepiolita. Rendgenska difrakciona analiza (XRD) korišćena je za identifikaciju prisutnih kristalnih faza u organosilaniziranim sepiolitima. Infracrvena spektroskopska analiza (FT-IR) primenjena je kao metoda kojom su na osnovu položaja apsorpcionih traka, identifikovane funkcionalne grupe u organosilaniziranim sepiolitima. Za identifikaciju i praćenje promena faznog sastava u toku zagrevanja organosilaniziranih sepiolita korišćena je diferencijalno-termijska analiza (DTA). Specifična površina, zapremina pora i raspodela veličina pora organosilaniziranih uzoraka sepiolita određena je na osnovu adsorpciono-desorpcionih izoterma azota. Tačka nultog naelektrisanja sorbenata određena je metodom uravnotežavanja posebnih proba. Proces sorpcije hrom(VI)-aniona na nefunkcionalizovanim i funkcionalizovanim sepiolitima je ispitan u šaržnim uslovima, primenom metode uravnotežavanja na konstantnoj temperaturi. Koncentracija Cr(VI)-jona u rastvorima određena je atomskom apsorpcionom spektrometrijom (AAS). Za obradu rezultata sorpcionih eksperimenata korišćeni su kinetički modeli (prvog reda, pseudo-drugog reda i unutarčestične difuzije) i modeli adsorpcionih izoterma (Langmuir-a, Freundlich-a i Dubinin-Radushkevick-a (D-R)).

Ocena primenljivosti i verifikacije ostvarenih rezultata

Na osnovu sinteze do sada objavljenih literaturnih podataka, eksperimentalnih ispitivanja i dobijenih rezultata u okviru ove doktorske disertacije, ostvaren je značajan doprinos razvoju metode uklanjanja hroma(VI) iz vodenih rastvora sorpcijom na nefunkcionalizovanim sepiolitima (prirodni i kiselinski aktiviran) i sorbentima koji su dobijeni funkcionalizacijom prirodnog, kiselinski aktiviranog i termokiselinski aktiviranog sepiolita (3-merkaptopropil)trimetoksisilanom i [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilanom. Važno je istaći da organosilanima funkcionalizovan kiselinski aktiviran sepiolit ima veći kapacitet sorpcije hroma(VI) nego organosilanima funkcionalizovan termokiselinski aktiviran i prirodni sepiolit, pri čemu znatno veći sorpcioni kapacitet ima aminosilanizirani u odnosu na merkaptosilaniziran kiselinski aktiviran sepiolit. Pri sorpciji hroma(VI) iz rastvora na aminosilaniziranom kiselinski aktiviranom sepiolitu sa snižavanjem početne pH-vrednosti rastvora sorbuje se veća količina hrom(VI), dok merkaptosilaniziran kiselinski aktiviran sepiolit ima maksimalan sorpcioni kapacitet pri početnoj vrednosti pH rastvora 3,0, a pri početnim pH-vrednostima rastvora 2,0 i 4,5 sorpcioni kapacitet ovog uzorka je približno isti. Rezultati i zaključci izvedeni tokom izrade ove doktorske disertacije značajni su za dalji razvoj funkcionalizovanih sepiolita, ali i za sorpciju drugih anjonskih vrsta iz vodenih rastvora na organosilanima funkcionalizovanim sepiolitima, pri sličnim eksperimentalnim uslovima. Verifikacija rezultata potvrđena je od strane međunarodne naučne javnosti, objavljivanjem radova u međunarodnim časopisima iz domena ove problematike.

Ocena sposobnosti kandidata za samostalan naučni rad

Kandidat mr Vesna Marjanović, dipl. inž. tehnologije je tokom izrade doktorske disertacije ispoljila izuzetnu stručnost u pripremi i realizaciji eksperimenata, korišćenju različitih tehnika karakterizacije materijala i analizi rezultata. Kandidat poseduje sve kvalitete koji su neophodni za samostalni naučni rad.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

Naučni doprinos priložene doktorske disertacije pod nazivom „Proučavanje sorpcije hroma(VI) iz vodenih rastvora na funkcionalizovanim sepiolitima“ se ogleda u novim saznanjima o procesu sorpcije toksičnih i potencijalno kancerogenih anjonskih vrsta hroma(VI) iz vodenih rastvora, pri različitim početnim pH-vrednostima na sorbentima koji su dobijeni korišćenjem jeftinog glinenog minerala. Poseban doprinos u disertaciji predstavlja dobijanje novih sorbenata na bazi sepiolita funkcionalizacijom prirodnog, kiselinski aktiviranog i termokiselinski aktiviranog sepiolita primenom dva različita organosilana, (3-merkaptopropil)trimetoksisilana i [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilana. U doktorskoj disertaciji prikazan je uticaj funkcionalizacije organosilanima na fizičko-hemijske karakteristike dobijenih sorbenata i sorpcioni kapacitet za hrom(VI). Različitim metodama karakterizacije

potvrđeno je prisustvo funkcionalnih grupa organosilana u funkcionalizovanim sepiolitima, što je značajno ne samo za njihovu primenu, već ukazuje i na valjanost primenjenih postupka funkcionalizacije. U radu su proučeni uzajamni odnosi i uticaji strukture i svojstava polaznih nefunkcionalizovanih sepiolita, primenjenog organosilana i postignutih efekata funkcionalizacije sepiolita. Utvrđeno je da je najbolja funkcionalizacija primenom oba organosilana izvršena na kiselinski aktiviranom sepiolitu, pri čemu je veća promena karaktera površine polaznog sepiolita i dobijanje sorbenta većeg sorpcionog kapaciteta za hrom(VI) postignuta funkcionalizacijom [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilanom. Utvrđen je uticaj pH-vrednosti rastvora hroma(VI) na mehanizam sorpcije i sorpcione kapacitete funkcionalizovanih sorbenata. Određene su optimalne pH-vrednosti rastvora pri kojima su postignute maksimalne sorpcije hroma(VI). Za opisivanje sorpcionih procesa proverena je primenljivost modela adsorpcionih izoterma (Langmuir-a, Freundlich-a i Dubinin-Radushkevick-a (D-R)) i kinetičkih modela (prvog reda, pseudo-drugog reda i unutarčestične difuzije) na rezultate sorpcionih eksperimenata. Razmatrani su mogući mehanizmi sorpcije hroma(VI) i određivanjem termodinamičkih parametara procesa sorpcije predloženi dominantni mehanizmi sorpcije hroma(VI) na funkcionalizovanim sepiolitima pri različitim pH-vrednostima rastvora. Poseban doprinos disetacije ogleda se u dobijanju novih sorbenata za uklanjanja anjonskih vrsta hroma(VI) iz površinskih i podzemnih voda i industrijskih efluenata.

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. Detaljnom analizom utvrđen je mehanizam funkcionalizacije prirodnog, kiselinski aktiviranog i termokiselinski aktiviranog sepiolita primenom (3-merkaptopropil)trimetoksisilana i [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilana. Korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije, rendgenske difrakcije analize, infracrvene spektroskopske analize, diferencijalno-termijske analize, Brunauer Emmet Teller-ove metode i metode uravnotežavanja posebnih proba određen je stepen funkcionalizacije i proučavan uticaj funkcionalizacije na fizičko-hemijske karakteristike dobijenih sorbenata. Analizirana je morfologija organosilanim funkcionalizovanih sepiolita, identifikovane su prisutne kristalne faze i funkcionalne grupe u organosilaniziranim sepiolitima, određena je specifična površina, zapremina pora i raspodela veličina pora organosilaniziranih sepiolita, kao i tačka nultog naelektrisanja dobijenih sorbenata. Detaljna ispitivanja procesa sorpcije anjonskih vrsta hroma(VI) iz vodenih rastvora različitih pH-vrednosti na nefunkcionalizovanim i funkcionalizovanim sepiolitima izvršena su u šaržnim uslovima na konstantnoj temperaturi. Za obradu rezultata sorpcionih eksperimenata korišćeni su teorijski kinetički modeli i modeli adsorpcionih izoterma. Na osnovu uvida u dostupnu literaturu iz ove oblasti istraživanja i rezultate istraživanja dobijene primenom odabrane metodologije u okviru ovoga rada zaključeno je da nije bilo značajnijih odstupanja i neslaganja rezultata.

Očekivana primena rezultata u praksi

Rezultati istraživanja dobijeni tokom izrade ove doktorske disertacije omogućavaju bolje razumevanje procesa sorpcije anjonskih vrsta šestovalentnog hroma iz vodenih rastvora pomoću sorbenata na bazi sepiolita. Anjonske vrste šestovalentnog hroma su veoma pokretljive zbog velike rastvorljivosti u vodi i slabe sorpcije, pa se mogu lako prenositi kroz životnu sredinu. Šestovalentni hrom je veoma toksičan za žive organizme, jer je jako oksidaciono sredstvo i potencijalno je kancerogen. Sposobnost funkcionalizovanih sepiolita da sorbuju anjone šestovalentnog hroma iz vodene sredine je od potencijalnog značaja za uklanjanje ovih toksičnih zagađujućih komponenti iz industrijskih efluenata, površinskih i podzemnih voda i ukazuje na mogućnost značajne primene sepiolita u oblasti zaštite životne sredine. Na osnovu rezultata ispitivanja u okviru ove doktorske disertacije može se očekivati primena dobijenih funkcionalizovanih sepiolita u remedijaciji površinskih i podzemnih voda i tretmanu industrijskih efluenata.

Verifikacija rezultata u časopisima i saopštenjima na konferencijama

Kandidat mr Vesna Marjanović je svoje rezultate potvrdila objavljivanjem jednog rada u vrhunskom međunarodnom časopisu i jednog rada u časopisu međunarodnog značaja. Takođe, mr Vesna Marjanović je saopštila veći broj radova na međunarodnim i nacionalnim skupovima.

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

V. Marjanović, S. Lazarević, I. Janković-Častvan, B. Potkonjak, Đ. Janačković, R. Petrović, Chromium(VI) removal from aqueous solutions using mercaptosilane functionalized sepiolites, *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 198-206 (ISSN 1385-8947, IF 2011= 3,461).

Rad u časopisu međunarodnog značaja (M23)

Marjanović Vesna, Lazarević Slavica, Janković-Častvan Ivona, Jokić Bojan, Bjelajac Anđelika, Janačković Đorđe, Petrović Rada, Functionalization of thermo-acid activated sepiolite by amine-silane and mercapto-silane for chromium(VI) adsorption from aqueous solutions, *Hemijska industrija* (2012) DOI:10.2298/HEMIND121026117M (ISSN 0367-598X, IF 2011: 0,205).

Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u celini (M33)

Vesna Marjanović, Rada Petrović, The pH dependence of chromium(VI) adsorption from aqueous solution onto clay-like minerals, *Proceedings of the 1th International conference „Science and Higher Education in Function of Sustainable Development”*, SED 2008, 17-18. September 2008., Užice, Serbia, B-11. ISBN 978-86-83573-07-3

Vesna Marjanović, Prediction sorption anion of hexavalent chromium on the natural and organo modified sepiolite, *Proceedings of the 2nd International Conference „Science and Higher Education in Function of Sustainable Development”* SED 2009, 14-15. September 2009., Užice, Serbia, 68 - 74. ISBN 978-86-83573-06-6

Vesna Marjanović, Rada Petrović, Ljiljana Trumbulović-Bujić, Application of modified clay minerals as adsorbents for chromates, *Collection of papers of the scientific-professional conference with international participation*, 24-26. June 2009., Banja Luka, 803 - 810. ISBN 978-99938-846-2-0

Vesna Marjanović, Rada Petrović, Snežana Aksentijević, The adsorption of Cr(VI) onto LDHs as potential adsorbents for anionic contaminants, *Collection of papers of the scientific-professional conference with international participation*, 24-26. June 2009., Banja Luka, 393 - 402. ISBN 978-99938-846-2-0

V. Marjanović, R. Petrović, Lj. Trumbulović-Bujić, The Difference of the Adsorption and Catalytic Properties Between Natural and Pre-treated Sepiolites, *Proceedings of the 9th Balkan Conference on Operational Research BALCOR* 2009, 02. to 06. September 2009., Constanta, Romania, 46. ISBN 973-86979-9-9

V. Marjanović, Compare the adsorption properties of natural, base and acid activated sepiolite, *Proceedings of the 3rd International Conference „Science and Higher Education in Function of Sustainable Development ”* SED 2010, 7-8. October 2010., Užice, Serbia, 7-10. ISBN 978-86-83573-17-2

Vesna Marjanović, Radmila Drobnjak, Ljiljana Trumbulović-Bujić, The applicability of acid-activated sepiolite as alternative low-cost adsorbent, *Proceedings of the 41st International October Conference on Mining and Metallurgy*, IOCMM 2009, 4-6. October 2009., Kladovo, Serbia, 693 - 701. ISBN 978-86-7827-033-8

Vesna Marjanović, Slavica Lazarević, Đorđe Janačković, Rada Petrović, Adsorption mechanisms of Cr(VI) on the organosilane functionalized materials, *Proceedings of the 44th International October Conference on Mining and Metallurgy*, IOCMM 2012, 1-3. October 2012., Bor, Serbia, 637-642. ISBN 978-86-7827-042-0

Radovi saopšteni na skupu nacionalnog značaja štampan u celini (M63)

V. Marjanović, Lj. Trumbulović-Bujić, R. Drobnjak, *Uklanjanje hromata iz vodenih rastvora*, Zbornik radova sa Naučno-stručnog skupa „Privredni razvoj i efikasno poslovno upravljanje – Izazovi uravnoteženog regionalnog razvoja”, 20. i 21. januar 2006., Užice, B 5. ISBN 86-83573-03-6

Vesna Marjanović, Rada Petrović, Snežana Aksentijević, Katjonske i anjonske gline kao mogući adsorbenti za Cr(VI), Zbornik radova sa 38. konferencije o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda „VODA 2009“, Zlatibor, 08 - 10. jun 2009., 443-448. ISBN 978-86-904241-6-0

5. ZAKLJUČAK

Kratak osvrt na disertaciju u celini

Na osnovu svega napred iznetog, Komisija smatra da doktorska disertacija mr Vesne M. Marjanović, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Proučavanje sorpcije hroma(VI) iz vodenih rastvora na funkcionalizovanim sepiolitima“, predstavlja značajan i originalni naučni doprinos u oblasti Hemija i Hemijska tehnologija, što je potvrđeno objavljivanjem radova u časopisima međunarodnog značaja i saopštenja na međunarodnim i nacionalnim konferencijama.

Predlog Komisije Nastavno-naučnom veću

Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću TMF-a da prihvati ovaj Izveštaj i da ga zajedno sa podnetom disertacijom mr Vesne M. Marjanović, da na uvid javnosti u zakonski predviđenom roku, kao i da, nakon završetka ove procedure, pozove kandidata na usmenu odbranu disertacije, pred Komisijom u istom sastavu.

Beograd, 13. 12. 2012.

Članovi Komisije

1. dr Rada Petrović, red.prof., TMF, Beograd

2. dr Đorđe Janačković, red.prof., TMF, Beograd

3. dr Antonie Onjia, naučni savetnik, INN Vinča, Beograd

4. dr Jelena Miladinović, van. prof., TMF, Beograd

5. dr Jelena Rogan, docent, TMF, Beograd