

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata mr **Khaleda Taleba**

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu br. 35/185 od 14.04.2016. godine, imenovani smo za članove Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **Khaleda Taleba**, magistra tehničkih nauka, pod naslovom:

„Primena makroporoznih smola i materijala na bazi celuloze modifikovanih oksidima gvožđa za uklanjanje arsena (Application of macroporous resin and cellulose based materials modified with iron oxides for arsenic removal)“

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

- 10.09.2015. – kandidat **Khaled Taleb** prijavio je temu doktorske disertacije, pod nazivom: „Primena makroporoznih smola i materijala na bazi celuloze modifikovanih oksidima gvožđa za uklanjanje arsena (Application of macroporous resin and cellulose based materials modified with iron oxides for arsenic removal)“,
- 17.09.2015. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu doneta je Odluka o imenovanju Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata za izradu doktorske disertacije **Khaled Taleba**, pod nazivom „Primena makroporoznih smola i materijala na bazi celuloze modifikovanih oksidima gvožđa za uklanjanje arsena (Application of macroporous resin and cellulose based materials modified with iron oxides for arsenic removal)“ (Odluka br. 35/380 od 23.09.2015. godine),
- 03.03.2016. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu doneta je Odluka o prihvatanju Referata Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata za izradu doktorske disertacije **Khaled Taleba**, pod nazivom „Primena makroporoznih smola i materijala na bazi celuloze modifikovanih oksidima gvožđa za uklanjanje arsena (Application of macroporous resin and cellulose based materials modified with iron oxides for arsenic removal)“. Za mentora je određen dr Aleksandar Marinković, docent TMF-a (Odluka br. 35/78 od 03.03.2016. godine),
- 14.03.2016. – Na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka data je saglasnost na predlog teme doktorske disertacije **Khaled Taleb**, pod nazivom „Primena makroporoznih smola i materijala na bazi celuloze modifikovanih oksidima gvožđa za uklanjanje arsena (Application of macroporous resin and cellulose based materials modified with iron oxides

for arsenic removal)“ (Odluka br. 61206-1217/2-16 od 14.03.2016. godine; zavedeno pod brojem 1023/1 od 18.03.2016. godine),

- 14.04.2016. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu doneta je Odluka o imenovanju Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije **Khaled Taleba**, pod nazivom „Primena makroporoznih smola i materijala na bazi celuloze modifikovanih oksidima gvožđa za uklanjanje arsena (Application of macroporous resin and cellulose based materials modified with iron oxides for arsenic removal)“ (Odluka br. 35/185 od 14.04.2016. godine).

1.2. Mesto disertacije u odgovarajućoj naučnoj oblasti

Istraživanja rađena u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Hemija i hemijska tehnologija, za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Mentor, dr Aleksandar Marinković, docent Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, je do sada publikovao 15 radova (9 M21, 3 M22 i 4 M23) iz ove oblasti u časopisima koji se nalaze na SCI listi, što govori o kompetentnosti da rukovodi izradom ove doktorske disertacije.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

Khaled Ahmed Taleb je rođen 07.10.1970. godine u Tripoliju, Libija, gde je završio osnovno obrazovanje. Osnovne studije na Fakultetu tehničkih nauka, Univerziteta Tripoli, upisao je 1994/1995. Diplomski rad pod nazivom "*Cementation factor*" odbranio je 2004/2005 godine na katedri za Hemiju, Fakultet za inženjerstvo, Univerzitet u Tripoliju. Magistarske studije je upisao 2004/2005 godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Magistarsku tezu pod naslovom „Copper(II)-N-(n-alkyl)salicylalimine chelates as additives for composite materials“ odbranio je 2005. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Školske 2013/14 započeo je izradu doktorske disertacije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemija i hemijska tehnologija. Oblast naučno-istraživačkog rada Khaled Taleba obuhvata sintezu, karakterizaciju i ispitivanje svojstava novih adsorbenata za uklanjanje arsena iz vode. Khaled Taleb je do sada objavio dva rada sa SCI liste. Osim toga, Khaled Taleb govori engleski jezik, poznaje rad na računaru, kao i na instrumentima koji se koriste za karakterizaciju sintetisanih adsorbenata (FTIR, Raman, XRD, SEM, TEM, BET i određivanja površinskih svojstava materijala).

Iz oblasti istraživanja kojoj pripada predložena tema doktorske disertacije, kandidat je autor 2 naučna rada objavljena u časopisima međunarodnog značaja (oznaka grupe M20: vrsta rezultata M21 - 1 rad i M23 - 1 rad) i 2 saopštenja na međunarodnom skupu (oznaka grupe M30: vrsta rezultata M33).

Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja – M₂₀

Rad objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu - M₂₁

1. **Taleb K.**, Markovski J., Milosavljević M., Marinović-Cincović M., Rusmirović J., Ristić M., Marinković A., Efficient arsenic removal by cross-linked macroporous polymer impregnated with hydrous iron oxide: Material performance, *Chemical Engineering Journal*, vol. 279, 2015, pp. 66–78; ISSN: 1385-8947, (IF(2015)=5.310), doi:10.1016/j.cej.2015.04.147.

Rad objavljen u međunarodnom časopisu - M₂₃

1. **Taleb K.A.**, Rusmirović J.D., Rančić M.P., Nikolić J.B., Drmanić S.Ž., Veličković Z.S., Marinković A.D., Efficient pollutants removal by amino modified nanocellulose impregnated with iron oxide, *Journal of the Serbian Chemical Society*, (2016), ISSN 0352-5139 (Print) ISSN 1820-7421 (Online), (IF(2015)=0.970), doi: 10.2298/JSC160529063T.

Predavanje po pozivu na međunarodnom skupu štampano u izvodu - M₃₂

1. Markovski J., **Taleb K.**, Rančić M., Marinković A.: *Ultrasonically enhanced synthesis and adsorption/desorption properties of novel micro-nano structured cellulose based material for arsenate removal*, Ultrasonics 2014, Caparica, Portugal, 2014, pp. 122, ISBN 978-989-98793-1-7.

2. **Taleb K.**, Markovski J., Hristovski K.D., Rajaković-Ognjanović V.N., Marinković A.: *Goethite nanoparticles impregnated cross-linked macroporous polymer for arsenic removal: full-scale system modeling*, 250 American Chemical Society National Meeting, Boston, August 17, 2015.

Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja (nije na SCI listi)

1. **Taleb K.**, Markovski J., Hristovski K.D., Rajaković-Ognjanović V.N., Onjia A., Marinković A., Aminated glycidyl methacrylates as a support media for goethite nanoparticle enabled hybrid sorbents for arsenic removal: From copolymer synthesis to full-scale system modeling, *Resource-Efficient Technologies* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.reffit.2016.04.002>

Rad podnet na recenziju u vrhunskom međunarodnom časopisu - M₂₁

1. **Taleb K.**, Markovski J., Veličković Z., Rusmirović J., Rančić M., Pavlović V., Marinković A., Adsorption performances of magnetite modified nano/micro cellulose for arsenate removal: effect of functionalization and media size, *Arabian Journal of Chemistry* (under review)

Rad podnet na recenziju u međunarodnom časopisu - M₂₃

1. **Taleb K.**, Rusmirović J., Nikolić J., Veličković Z., Bajić Z., Nikolić V., Marinković A., Efficient pollutant removal by amino modified nanocellulose impregnated with hydrous iron oxide: material performance, *Journal of Nano Research* (under review)

2. OPIS DISERTACIJE

Doktorska disertacija mr Khaleda Taleba je napisana na 228 strana i sadrži 5 poglavlja: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija i Zaključak. Disertacija sadrži 50 slika, 45 tabela i 330 literaturnih navoda. Na početku disertacije dat je Rezime na engleskom i srpskom jeziku, kao i spiskovi skraćenica i simbola, slika i tabela, dok su Literatura i biografija autora dati na kraju disertacije.

2.1. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U Uvodu (poglavlje 1) su obrazloženi predmet i ciljevi istraživanja, kao i naučni doprinos doktorske teze.

U Teorijskom delu disertacije (poglavlje 2) dat je literaturni pregled predmetne oblasti, izložen u pet delova: 1) Svojstva arsena, izvori zagađenja i uticaj na životnu sredinu; 2) Adsorpcija, metode i materijali za uklanjanje arsena, i modelovanje procesa adsorpcije; 3) Oksidi gvožđa, svojstva i primena; 4) Razvoj i primena novih makroporoznih smola za uklanjanje arsena iz vode; 5) Dobijanje, funkcionalizacija celuloznih materijala i njihova primena.

U prvom delu poglavlja Teorijski deo opisana je problematika vezana za prisustvo arsena u vodi, fizičko-hemijska svojstva jedinjenja arsena, posledice po ljudsko zdravlje i aktuelne zakonske regulative koje uvode nove zahteve za rigorozniju kontrolu i ukazuju na neophodnost bavljenja problematikom uklanjanja arsena iz vode. Prikazane su postojeće tehnike i materijali koji se koriste za uklanjanje arsena iz vode za piće, sa posebnim osvrtom na materijale koji se primenjuju za adsorpciju.

Teorijski aspekti procesa adsorpcije i modeli koji se najčešće koriste za opisivanje ravnoteže na granici faza čvrsto/tečno su opisani u drugom delu ovog poglavlja. Takođe su prikazani najčešće korišćeni adsorpcioni i kinetički modeli, kao i statistički kriterijumi koji se primenjuju za ocenu uspešnosti modelovanja adsorpcionog procesa. Ispitivanje performansi adsorbenata u protočnom sistemu se vrši primenom multi-parametarskog modelovanja, tj. jednačina koje su na zadovoljavajući način opisale adsorpcione procese u protočnom sistemu. Osim toga prikazana je mogućnost primene sofisticiranog programskog paketa *Adsorption Design Software for Windows* (AdDesignS™), koji se može adekvatno primeniti za modelovanje procesa adsorpcije u poroznim sistemima na poluindustrijskom nivou.

U trećem delu su prikazani najvažniji oksidi gvožđa koji imaju afinitet prema arsenu, njihove metode sinteze i primene pri sintezi različitih adsorpcionih materijala koji se koriste za uklanjanje polutanata. Takođe su data njihova svojstva, sa posebnim osvrtom na getit i magnetit i njihovu primenu u procesima adsorpcije.

U sledećem poglavlju dat je literaturni prikaz tehnologije sinteze makroporoznih polimera suspenzionom polimerizacijom, uticaja parametara procesa na svojstva proizvoda, upotreba makroporoznih smola za prečišćavanje voda zagađenih arsenom primenom, prevashodno, procesa adsorpcije. Date su metode sinteze makroporoznih smola i pregled modifikacija sa primenom.

U petom delu je dat pregled celuloznih materijala, fibrilarne celuloze i nanoceluloze, njihove metode sinteze/izolovanja i svojstva, metoda funkcionalizacije i karakterizacije i primena u oblasti prečišćavanja voda.

Eksperimentalni deo, poglavlje 3, se sastoji iz šest delova: 1) Materijali; 2) Postupci sinteze i optimizacije dobijanja adsorbenata; 3) Metode karakterizacije; 4) Opis adsorpcionih eksperimenata u šaržnom sistemu; 5) Kinetički eksperimenti i izračunavanje aktivacionih parametara; 6) Modelovanje procesa u protočnom sistemu.

U prvom delu dat je spisak korišćenih materijala za sinteze i eksperimente adsorpcije.

U drugom delu su prikazane metode sinteze adsorpcionih materijala:

1. Sinteze makroprozne smole kao osnove koja ima epoksi funkcionalne grupe. Modifikacijom smole aminima uvode se terminalne amino grupe, koje su pogodne za taloženje gvožđe(III)-oksihidroksida (**FO**) u obliku getita, pri čemu je sintetisan **ER/DETA/FO** adsorbent pri otpimalnim uslovima. Izvršena je optimizacija sinteze u odnosu na korišćene reaktante, a takođe su primenjene dve metode sušenja: vakum sušenja i liofilizacija u cilju postizanja optimalnih performansi krajnjeg proizvoda. Sintetisan je analogan materijal korišćenjem heksan-2-ona kao poroznog materijala, umesto smeše cikloheksanol/dodekanol u prethodnom slučaju, primenom kontrolisanog taloženja **FO** u sistemu rastvarač/nerastvarač (voda/ksilen). Dobijeni materijal je korišćen za ispitivanje adsorpcije u protočnom sistemu;
2. Izolovanjem nanoceluloze, modifikovanjem fibrilarne celuloze i nanoceluloze i uvođenjem razgranate strukture sa terminalnim amino grupama dobijeni su reaktivni intermidajarni proizvodi za taloženje gvožđe(III)-oksihidroksida. Četiri nova adsorbenta pripremljena su kontrolisanim taloženjem oksida gvožđa u obliku getita, **NC-L/FO** i **NC-PEG/FO** adsorbenti, ili magnetita, pri

čemu su dobijeni **NC-MA/L'-MG** i **MC-O/L'-MG** adsorbenti. Izvršena je optimizacija sinteze adsorbenata u cilju dobijanja materijala visokih performansi.

U deo koji se odnosi na metode karakterizacije navedene su korišćene metode: rendgenska difrakciona analiza (XRD), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), termogravimetrijska analiza (TGA), Ramanska i infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), kao i BET i BJH metoda korišćenih za određivanje teksturalnih svojstava adsorbenata.

Detaljno su opisani uslovi pod kojima su izvođeni adsorpcioni eksperimenti, metode modelovanja primenom adsorpcionih izoterma i programskog paketa MINTEQ (surface complexation modeling - SCM) primenjenih u cilju jasnijeg razumevanja adsorpcionog procesa.

Dat je opis metoda korišćenih za ispitivanje procesa adsorpcije u zavisnosti od vremena i temperature, metoda modelovanja primenom različitih kinetičkih jednačina, kao i određivanje aktivacionih parametara procesa. Prikazan je i *model-free* kinetički metod koji je služio za određivanje aktivacionih parametara u zavisnosti od stepena dostizanja ravnoteže.

Ispitivanja adsorpcionih procesa u protočnom sistemu su detaljno opisana primenom empirijskih multiparametarskih jednačina, kao i sofisticiranog programskog paketa AdDesignSM, tj. PSDM modela (pore surface diffusion model) korišćenog za modelovanje procesa adsorpcije primenom poroznih adsorbenata u protočnom sistemu.

U poglavlju Rezultati i diskusija su prikazani i detaljno analizirani rezultati dobijeni tokom eksperimentalnog dela rada. Ovo poglavlje obuhvata tri dela: 1) Adsorpcija arsena na **ER/DETA/FO** u šaržnom i protočnom sistemu; 2) Adsorpcija arsena na **NC-L/FO** i **NC-PEG/FO** modifikovanih getitom, i 3) Adsorpcija arsena na **NC-MA/L'-MG** i **MC-O/L'-MG** modifikovanih magnetitom.

U prvom delu Rezultata i diskusije prikazana je analiza rezultata adsorpcije arsena na **ER/DETA/FO** u šaržnom i protočnom sistemu. Razmatran je uticaj koncentracije, vremena kontakta i pH vrednosti na adsorpciju As(V) na ispitivanom adsorbentu. Uočena je značajna zavisnost adsorpcije arsena pri različitim pH vrednostima, što je objašnjeno uticajem pH rastvora na karakteristike samog adsorbenta, kao i na raspodelu jonskih vrsta arsena. Najbolji rezultati su dobijeni na pH 5, kada su u vodenom rastvoru u najvećoj meri prisutni H_2AsO_4^- joni. Izvršeno je uspešno modelovanje ravnotežnih uslova adsorpcije primenom Sips-ove izoterme. Iz parametara Langmuirove adsorpcione izoterme dobijeni su maksimalni adsorpcioni kapaciteti od $31,0 \text{ mg g}^{-1}$. U odnosu na klasičnu metodu sušenja, primena metode liofilizacije (freeze/drying - **FD**) je doprinela značajnom poboljšanju teksturalnih svojstava i performansi adsorbenta. Negativne vrednosti promene Gibsove slobodne energije, pozitivne vrednosti promene entropije i pozitivne vrednosti promene entalpije okarakterisale su proces adsorpcije kao endoterman i spontan. Poređenjem eksperimentalnih vrednosti sa odabranim modelima, zaključeno je da se kinetika adsorpcije može opisati jednačinom pseudo-drugog reda. Pokazano je, na osnovu Boyd-ovog i Weber-Morris-ovog modela da je unutrašnji otpor prenosa mase faktor koji određuje ukupnu brzinu procesa adsorpcije. Desorpcija arsena je izvršena uspešno tokom 5 ciklusa primenom $0,5/0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaOH/NaCl sredstva za regeneraciju. Izvršena su kinetička ispitivanja u uslovima kompeticije u odnosu na prisutne sulfata, fosfata i silikate. Izvršeno je modelovanje procesa u odnosu na uticaj pH, prisutne jone (fosfata, sulfata, silikate), katjone (kalcijum i magnezijum) i jonske jačine rastvora primenom programskog paketa MINTEQ. Eksperimentalni rezultati i rezultati modelovanja, dobijeni upotrebom HFO (Dzombak & Morel) modela inkorporiranih u MINTEQ paketu, su pokazali dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima i ilustrovali zanemarljiv uticaj jona koji su prisutni u

prirodnoj vodi. Fosfati doprinose značajnijem padu adsorpcionog kapaciteta. Elementi tehnoko-ekonomске analize za **ER/DETA/FO/FD** su ukazali na izuzetne mogućnosti korišćenja datog adsorbenta. Ispitivanje performansi adsorbenata u protočnom sistemu vršeno je primenom multi-parametarskog modelovanja, tj. Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas and Modified *dose-response* jednačina koje su na zadovoljavajući način opisale adsorpcione procese. Rezultati eksperimentalnih ispitivanja adsorbenta, dobijenih na laboratorijskom nivou (testiranje na maloj koloni, *eng.* short bed column test (SBC), iskorišteni su za modelovanje procesa adsorpcije na poluindustrijskom nivou, primenom sofisticiranog programskog paketa AdDesignS™.

U okviru drugog dela poglavlja Rezultati i diskusija analizirana je adsorpcija arsena na modifikovanu nanocelulozu (NC) organskim strukturama koje imaju amino terminalne grupe (**L** i **PEG**) modifikovane oksidom gvožđa. Ispitivan je uticaj metode modifikacije i terminalnih amino grupa na taloženje getita i adsorpcione performanse **NC-L/FO** i **NC-PEG/FO** adsorbenata za uklanjanje arsena. Izvršena je optimizacija sinteze **NC-PEG/FO** u odnosu na koncentracije reaktanata. Adsorpcioni rezultati su pokazali da oba materijala modifikovana gvožđe(III)-oksidom imaju visok kapacitet adsorpcije. U ovom delu prikazana je detaljna analiza karakteristika adsorbenata, **NC-L/FO** i **NC-PEG/FO**, na osnovu podataka dobijenih BET, FTIR, XRD i SEM tehnikama, kao i određivanjem pH_{PZC}. Analizom FTIR spektara dobijene su bitne informacije o interakcijama i vezama koje se uspostavljaju između adsorbata i funkcionalnih grupa adsorbenta. Usled taloženja getita na adsorbentu došlo je do pojave novih pikova, zbog uspostavljanja novih veza. Vezivanje arsena za površinu adsorbenta uslovalo je promenu intenziteta pojedinih pikova, došlo je do pomeranja pikova, promene oblika i/ili nestajanja pojedinih pikova. Promene u frekvenciji vibracija, izazvane interakcijom grupa adsorbenta sa adsorbatom, su rezultat promene jačine veza. Visok adsorpcioni kapacitet, na osnovu Langmuir-ovog modela, 26,0 i 23,6 mg g⁻¹, je dobijen za As(V) i As(III) sa **NC-PEG/FO**, a 33,4 mg g⁻¹ za As(V) primenom **NC-L/FO** adsorbenta. Termodinamički parametri ukazuju na spontan i povoljan proces adsorpcije, a kinetička ispitivanja ukazuju da unutarčestični transport određuje ukupnu brzinu procesa.

U trećem delu poglavlja Rezultati i diskusija prikazano je uklanjanje arsena korišćenjem sintetisanih **NC-MA/L'-MG** i **MC-O/L'-MG** adsorbenata. Izvršena je optimizacija postupka taloženja u cilju dobijanja optimalnih svojstava sintetisanih adsorbenata. Dat je prikaz karakteristika adsorbenata na osnovu podataka dobijenih BET, FTIR, SEM, Raman i TGA tehnikama, i određivanjem zeta potencijala. Analizom FTIR spektara dobijene su bitne informacije o interakcijama u sintetisanom adsorbentu, pre i nakon adsorpcije. Detaljna analiza sintetisanih intermedijarnih proizvoda i adsorbenata izvršena je primenom XRD i TGA tehnika, kao i Ramanske spektroskopije. Na osnovu SEM i TEM analize pokazana je uspešnost modifikacije i taloženja/kompleksiranja gvožđe oksida na površinu modifikovane nanoceluloze. Eksperimentalni podaci su pokazali da kinetika adsorpcije As(V) na **NC-MA/L'-MG** ima najbolje poklapanje sa Weber-Morisovom jednačinom unutarčestične difuzije, dok su ravnotežni rezultati najbolje modelovani primenom Freundlichove izoterme. Na osnovu izračunavanja parametara Langmuirove izoterme dobijen je adsorpcioni kapacitet od 85,3 mg g⁻¹ za **NC-MA/L'-MG** i 18,5 mg g⁻¹ za **MC-O/L'-MG** adsorbent. Rezultati ispitivanja kinetike procesa adsorpcije su pokazali da je adsorpcija brz proces, koji se može opisati jednačinom pseudo-drugog reda i unutarčestičnim difuzionim transportom kao limitirajućim korakom. Negativne vrednosti promene Gibsove slobodne energije, pozitivne vrednosti promene entropije i entalpije okarakterisale su proces adsorpcije kao endoterman i spontan. Kinetička ispitivanja u kompetitivnom sistemu i uspešno izvršen proces desorpcije ukazuju na dobre karakteristike sintetisanih adsorbenata. Izračunavanja aktivacionih parametara primenom model-

free kinetičke metode ukazao je na određeni fenomenološki uticaj svojstava adsorbenata na promenu energije aktivacije tokom procesa adsorpcije. Rezultati dobijeni u ovom radu su obezbedili bolje razumevanje adsorpcionog procesa i ukazali na mogućnost primene prikazanih metoda modifikacije za sinteze adsorbenata pogodnih za uklanjanje arsena iz vode.

U zaključku (poglavlje 5) su sumirani rezultati i predstavljeni pravci daljeg istraživanja.

U delu Literatura citirane su reference korišćene tokom izrade doktorske disertacije, kao i reference kandidata Khaled Taleba, proistekle iz ove disertacije, koje su objavljene u međunarodnim časopisima.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Prisustvo arsena u vodi je problem svetskih razmera, čije je rešavanje postalo izazov za inženjere i naučnike. Na osnovu izvršenih istraživanja o štetnom uticaju arsena na ljudsko zdravlje, maksimalno dozvoljena koncentracija arsena u vodi za piće svedena je na 10 µg/L od strane regulatornih tela, uključujući Svetsku zdravstvenu organizaciju, Američku agenciju za zaštitu životne sredine, kao i važeći Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće u Srbiji. Navedeni trendovi, koji se odnose na neophodnost kontrole i uklanjanja arsena u vodenim resursima, ukazuju na značaj i aktuelnost problematike proučavane u ovoj doktorskoj disertaciji.

Uklanjanje arsena iz vode u mnogome zavisi od oblika pojave arsena u životnoj sredini, njegove mobilnosti, a naročito od hemijske forme u kojoj se nalazi. Postoji veliki broj tehnika za uklanjanje arsena iz vode. Neke od njih su tradicionalne metode, koje se koriste u tehnologiji prerade voda, a kojima se uklanja arsen zajedno sa drugim zagađujućim materijama, a neke od njih se još uvek razvijaju i ne koriste se u punom obimu. U slučajevima izuzetno visokih koncentracija arsena potrebno je koristiti veći broj metoda za uklanjanje arsena. Za izbor metode prečišćavanja je, pored naučnih, tehničko-tehnoloških, neophodno i razmatranje tehno-ekonomskog aspekta u odnosu na moguću implementaciju. Među komercijalno dostupnim metodama koje se koriste za uklanjanje arsena, kao što su koagulacija i flokulacija, adsorpcija i jonska izmena, membranska filtracija, precipitacija, alternativne ozonske, biološke, elektrohemijske i solarne tehnike, adsorpcija zauzima posebno mesto zbog svoje jednostavnosti, efikasnosti, ekonomičnosti, fleksibilnosti i selektivnosti.

U novijoj praksi, kao adsorbenti se koriste prirodno dostupni materijali ili sintetski materijali koji se primenom definisanih tehnologija modifikacije i naknadnim taloženjem oksida gvožđa prevode u materijale sa razvijenom specifičnom površinom sa veliki brojem aktivnih funkcionalnih grupa visokog afiniteta prema arsenu. Time se doprinosi postizanju visokog kapaciteta adsorpcije. Istaložene nanočestice oksida metala, a pre svega oksidi/oksihidroksidi/hidroksidi gvožđa, predstavljaju jako važnu grupu adsorbenata specifičnog afiniteta prema teškim metalima. Predmet brojnih istraživanja predstavljaju getit (α -FeOOH) i hematit (α -Fe₂O₃), kao amorfni hidratizirani gvožđe oksidi, maghemit (γ -Fe₂O₃), magnetit (Fe₃O₄) i različite kompozitne strukture gvožđe/gvožđe oksida (Fe/Fe_xO_y). Navedeni materijali se mogu dobiti u različitim formama/oblicima. Nanomaterijali, i pored brojnih prednosti koje poseduju, kao što su nanodimenzije i razvijena površina, usled teže aglomeraciji, u cilju stabilizacije strukture, odnosno smanjenja površinske energije, čime se značajno umanjuju polazne performanse sintetisanih materijala. Prevazilaženje navedenih nedostataka se uobičajeno postiže kontrolisanom impregnacijom/-taloženjem nanomaterijala na poroznu podlogu velike specifične površine, sa ciljem prevazilaženja gubitka aktivnosti usled aglomeracije. Kako bi se ostvarili navedeni ciljevi neophodno je da se postupci sinteze adsorpcionih materijala izvode u više koraka: sinteza porozne

osnove ili osnove sa razvijenom površinom, modifikacija osnovnog materijala funkcionalnim grupama koje imaju afinitet ka određenom polutantu ili funkcionalizacija uvođenjem grupa podložnih za kontrolisano taloženje oksida gvožđa. Na taj način se dobija adsorbent koji ima dobra teksturalna svojstva i razvijenu površinu, visokog afiniteta prema arsenu. Osim sinteze, da bi se adekvatno analizirao adsorbent/proces adsorpcije, neophodno je sprovesti kvalitetno karakterisanje adsorbenata i opisivanje procesa adsorpcije, kako bi se bolje sagledale međuzavisnosti svojstava materijala i adsorpcionih rezultata u uslovima primene.

Zbog toga je u okviru ove doktorske disertacije vršena sinteza novih materijala optimalnih adsorpcionih svojstava za uklanjanje As(V) jona iz vodenog rastvora i tumačen uticaj sinteze i modifikacije na krajnja svojstva i mogućnost primene dobijenih materijala. Procesi adsorpcije se mogu opisati primenom adsorpcionih i kinetičkih modela, kao i primenom različitih programskih paketa. Programski paket Visual MINTEQ je besplatan softver koji opisuje procese površinskog kompleksiranja, omogućavajući matematičko izračunavanje termodinamičkih parametara. Koristi se i kao uporedna metoda za eksperimentalno dobijene rezultate adsorpcije. Modelovanje procesa u protočnom sistemu, primenom programskog paketa AdDesignS™, na osnovu rezultata adsorpcije na laboratorijskom nivou, omogućava simulaciju procesa na poluindustrijskom nivou, čime se izbegavaju značajni troškovi eksperimenata. Navedena metodologija i iznete analize su doprinele koncipiranju pravaca istraživanja koji su prikazani u okviru ove doktorske disertacije i koji se uklapaju u trenutne zakonske zahteve i svetske trendove, a imaju originalan pristup rešavanju određenih pitanja iz ove oblasti.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U doktorskoj disertaciji literaturni pregled je obuhvatio veliki broj knjiga i radova od kojih je izdvojeno 330 literaturnih navoda. Najveći broj čine najnoviji radovi iz međunarodnih časopisa sa tematikom značajnom za izradu doktorske disertacije. Navedene reference sadrže eksperimentalne rezultate, analizu i diskusiju dobijenih rezultata i izvedene zaključke, kao i teorijske osnove primenjenih metoda ispitivanja, njihove mogućnosti i ograničenja. Kandidat je proširio do sada poznata saznanja o postupcima sinteze, modifikacije i karakterizacije adsorpcionih materijala koji se mogu koristiti pri uklanjanju arsena iz vode različitog porekla.

Iz obrazloženja predložene teme doktorske disertacije i objavljenih radova koje je kandidat priložio, kao i iz popisa literature koja je korišćena u istraživanju, uočava se adekvatno poznavanje predmetne oblasti istraživanja, kao i poznavanje aktuelnog stanja istraživanja u ovoj oblasti u svetu.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

U eksperimentalnom delu je opisano dobijanje hibridnih materijala postupcima taloženja/-kompleksiranja nanočestica metala na amino modifikovane makroporozne smole i celulozne materijale. Karakterizacija sintetisanih adsorpcionih materijala je izvršena različitim instrumentalnim tehnikama: Brunauer-Emmett-Teller izotermom – BET, difrakcijom X zraka – XRD, infracrvenom spektroskopijom – FTIR, Ramanskom spektroskopijom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom – SEM, transmisijom elektronskom mikroskopijom – TEM. Specifična površina, zapremina pora i raspodela veličine čestica određena je primenom BET metode na Micromeritics ASAP 2020MP uređaju korišćenjem adsorpciono-desorpcione izoterme. Strukturna i fazna analiza adsorpcionih materijala izvršena je merenjem difrakcije X zraka (XRD) na BRUKER D8 ADVANCE instrumentu sa Vario 1 monohromatorom ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ radiation, $\lambda=1.54059$ Å). Kvalitativna karakterizacija adsorpcionih materijala izvršena je primenom infracrvene

spektroskopije sa Furierovom transformacijom (FTIR) na BOMEM (Hartmann & Braun) spektrometru. FTIR spektri su snimani pre i posle adsorpcije iz rastvora različitih početnih koncentracija As(V) jona. Sva FTIR snimanja su vršena na sobnoj temperaturi. Morfološka svojstva materijala ispitivana su primenom skenirajuće elektronske mikroskopije emisijom elektrona/primenom polja (FEG SEM) na TESCAN MIRA3 elektronskom mikroskopu i primenom transmisiona elektronske mikroskopije. Prečnik nanokompozita je određen primenom MIRA TESCAN *in-situ* softvera.

Agilent 7500ce ICP-MS uređaj (Waldbronn, Germany) je korišćen za merenje koncentracije jonskih vrsta arsena u filtratu nakon eksperimenata adsorpcije, desorpcije, kao i kod određivanja elementarnog sastava adsorpcionih materijala.

Matematičke funkcije greške su korišćene u svrhu statističke obrade eksperimentalnih rezultata.

Rezultati dobijeni primenom programskog paketa Visual MINTEQ su korišćeni za analizu uticaja različitih parametara i prisutnih jona u vodi za piće na proces adsorpcije, kao i za poređenje sa eksperimentalnim rezultatima. Programski paket *Adsorption Design Software for Windows* (AdDesignS™) je korišćen za modelovanje procesa na poluindustrijskom nivou kako bi se izbegli troškovi eksperimenata, a koji su pouzdani nakon verifikacije modela na laboratorijskom nivou.

3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

U okviru izrade ove doktorske disertacije ispitana je mogućnost primene pet materijala, pripremljenih različitim modifikacijama makroporoznih smola i celuloznih materijala za izdvajanje arsena iz vode. Osim toga, sintetisani intermedijarni materijal, amino modifikovana nanoceluloza, se može uspešno koristiti za uklanjanje katjona. Dobijeni rezultati imaju značaj, kako sa aspekta funkcionalizacije polaznih materijala, tako i sa aspekta njihove primene kao adsorbenta. Na osnovu uporedne analize objavljenih literaturnih podataka iz ove oblasti i eksperimentalnih ispitivanja i dobijenih rezultata u okviru ove doktorske disertacije, može se konstatovati da je ostvaren veliki doprinos u odnosu na: razvoj novih visokoporoznih umreženih smola i materijala prirodnog porekla sa poboljšanim adsorpcionim svojstvima; karakterizaciju sintetisanih materijala; primenu dobijenih materijala u procesima adsorpcije; saznanja o međusobnom uticaju svojstava materijala i parametara procesa na efikasnost uklanjanja arsena; uticaj liofilizacije na teksturalna i adsorpciona svojstva; potpuniji pristup u sagledavanju procesa adsorpcije i sinteze novih materijala na osnovu eksperimentalnih i rezultata modelovanja. Ispitivanja sintetisanih adsorbenata baziranih na makroporoznim smolama su ukazala na njihovu potencijalnu primenu u realnim uslovima, usled dobre dimenzione i fizičko-hemijske stabilnosti, dobrih kapacitivnih svojstava, prihvatljive kinetike procesa i mogućnosti regeneracije, čime se značajno doprinosi smanjenju operativnih troškova u uslovima primene. Ispitivani adsorbenti pokazuju dobra svojstva i u prisustvu kompetitivnih jona, kao i u uklanjanju arsena iz realnog uzoraka vode. Dobijeni adsorbenti se mogu uspešno koristiti za uklanjanje jona As(V) iz vodenih rastvora, u širokom opsegu koncentracija. Za ove materijale su dobijena dobra poklapanja između eksperimentalnih podataka i modela (program MINTEQ), što omogućava modelovanje sistema i predviđanje kapaciteta adsorpcije, odnosno stepena izdvajanja arsena iz vode. Osim toga, ispitivanja procesa uklanjanja arsena primenom makroporozne smole modifikovane getitom na laboratorijskom nivou i modelovanje sistema pomoću AdDesignS™ paketa omogućilo je modelovanje na poluindustrijskom nivou. Time su potvrđene dobre karakteristike materijala i sagledana je jasna mogućnost njegove potencijalne primene u realnim uslovima.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat, mr Khaled Taleb, je tokom izrade doktorske disertacije ispoljio stručnost i angažovanost u pripremi i realizaciji eksperimenata sinteze adsorpcionih materijala, korišćenju različitih tehnika karakterizacije materijala, izvođenja eksperimenata uklanjanja arsena primenom sintetisanih adsorbenata i analizi rezultata. Komisija smatra da je kandidat tokom izrade disertacije podigao na viši nivo svoje kvalitete, koji ga odlikuju kao samostalnog naučnog radnika.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

Naučni doprinos rezultata istraživanja u okviru ove doktorske disertacije sa aspekta adsorpcije arsena se ogleda u:

- Pružanju informacija o novim materijalima, tj. makroporoznim umreženim smolama različitih teksturalnih svojstva i površinske funkcionalnosti, koje imaju dobar afinitet prema jonima gvožđa, što omogućava kontrolisano taloženje oksida gvožđa;
- Optimalnim postupcima izolovanja nanoceluloze, modifikacije nanoceluloze i mikrofibrilarne celuloze, uvođenjem razgranate organske strukture sa terminalnim amino grupama i formiranje krajnje strukture koja se dobija taloženjem/kompleksiranjem oksida gvožđa, gradeći heterogenu strukturu na površini adsorbenta;
- Potpunom prikazu karakterizacije novih vrsta adsorbenata, primenom različitih instrumentalnih tehnika: SEM, TEM, XRD, FTIR, RAMAN, pH_{PZC} , BET, itd.;
- Ostvarivanju primene dobijenih materijala u procesima adsorpcije u šaržnom i protočnom sistemu;
- Doprinosu saznanjima o međusobnom uticaju svojstava materijala i parametara procesa na efikasnost uklanjanja arsena i drugih polutanata;
- Primenljivosti modela MINTEQ za predviđanje, korelisanje i povezivanje parametara, za materijal koji ima najveći adsorpcioni kapacitet;
- Analizom rezultata dobijenih u protočnom sistemu, primenom kolone odgovarajućih dimenzija i modelovanjem procesa, primenom programskog paketa AdDesignS™, omogućava se projektovanje/modelovanje procesa u većoj razmeri;
- Potpunijem pristupu u sagledavanju procesa adsorpcije i sinteze novih materijala na osnovu eksperimentalnih i rezultata modelovanja;
- Doprinosu razvijene metodologije ka proaktivnom i efikasnom vođenju politike zaštite i održivog razvoja, u cilju poboljšanja kvaliteta životne sredine.

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su koncipirana nakon detaljne analize literature koja se odnosi na: modifikacije i primene makroporoznih smola i celuloznih materijala za adsorpciju arsena iz vodenih rastvora, metodologije modelovanja procesa primenom različitih izotermnih i kinetičkih jednačina, određivanje termodinamike procesa, uticaj različitih faktora sistema i modelovanja u šaržnom i protočnom sistemu. Primenom do sada poznatih materijala i metoda za uklanjanje polutanata se ne mogu zadovoljiti sve strožiji zahtevi i kriterijumi kojima se definiše kvalitet vode. Pri dizajniranju adsorpcionog materijala sve više pažnje se posvećuje prirodnim ili modifikovanim sintetskim materijalima, koji imaju poboljšana adsorpciona svojstva, kao i povoljne tehnno-ekonomske indikatore.

Usled toga, tokom eksperimentalnog rada i analize rezultata delom je primenjena metodologija istraživanja zastupljena u literaturi, a prvi put je primenjena i opisana modifikacija inkorporiranjem gvožđe(III)-oksida na makroporozne smole i amino modifikovane celulozne materijale primenom novih metoda taloženja.

U skladu sa navedenim težnjama i zahtevima za poboljšanje adsorpcionih svojstava materijala, u okviru ove doktorske teze predstavljeni su novi materijali optimalnih adsorpcionih svojstava za uklanjanje arsena iz vode i drugih polutanata, kao i tumačenje uticaja sinteze i modifikacije na krajnja svojstva i mogućnost primene dobijenih materijala. Detaljno je ispitano pet potencijalnih adsorbenata, a na osnovu rezultata istraživanja izvedeni su odgovarajući zaključci, relevantni za objašnjenje mehanizma i efikasnosti adsorpcije arsena iz vodenih rastvora na korišćenim materijalima. Rezultati iz različitih eksperimenata su u saglasnosti i međusobno se dopunjuju, što ukazuje na adekvatan izbor postupaka modifikacije i metodologije ispitivanja.

Uvidom u dostupnu literaturu iz ove oblasti istraživanja, i analizom rezultata istraživanja dobijenih u okviru ove disertacije, može se konstatovati da dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost praktične primene ispitivanih adsorpcionih materijala u realnim procesima prečišćavanja prirodnih voda koje sadrže arsen. Definisana geometrija, dobra hemijska i mehanička stabilnost sloja oksida gvožđa, visok kapacitet i povoljna kinetika adsorpcije pružaju dobru osnovu za detaljno ispitivanje uklanjanja arsena i drugih polutanata u realnim uslovima.

Kao najvažniji rezultati doktorske disertacije može se istaći da je adsorbent **ER/DETA/FO/FD** efikasan za separaciju As(V) jona u šaržnom i protočnom sistemu, a osim toga sinteza sorbenata na bazi nanoceluloze i fibrilarne celuloze modifikovane magnetitom pruža dobru osnovu za dalji razvoj adsorbenata za praktičnu primenu i to prvenstveno razvoj materijala za membransku filtraciju.

4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

Kandidat mr Khaled Taleb je svoje rezultate potvrdio objavljivanjem radova u međunarodnim časopisima i saopštenjima. Iz disertacije su proistekla dva rada objavljena u međunarodnim časopisima.

Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja – M₂₀

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu - M₂₁

1. **Taleb K.**, Markovski J., Milosavljević M., Marinović-Cincović M., Rusmirović J., Ristić M., Marinković A.: Efficient arsenic removal by cross-linked macroporous polymer impregnated with hydrous iron oxide: Material performance, *Chemical Engineering Journal*, vol. 279, 2015, pp. 66–78; ISSN: 1385-8947, (IF(2015)=5.310), doi:10.1016/j.cej.2015.04.147

Rad objavljen u međunarodnom časopisu - M₂₃

1. **Taleb K.A.**, Rusmirović J.D., Rančić M.P., Nikolić J.B., Drmanić S.Ž., Veličković Z.S., Marinković A.D., Efficient pollutants removal by amino modified nanocellulose impregnated with iron oxide, *Journal of the Serbian Chemical Society*, (2016), ISSN 0352-5139 (Print) ISSN 1820-7421 (Online), (IF(2015)= 0.970), doi: 10.2298/JSC160529063T.

Predavanje po pozivu na međunarodnom skupu štampano u izvodu M32 (M32=1,5)

1. **Taleb, K.**, Markovski, J., Hristovski K.D., Rajaković-Ognjanović, V.N., Marinković, A.: *Goethite nanoparticles impregnated cross-linked macroporous polymer for arsenic removal: full-scale system modeling*, 250 American Chemical Society National Meeting, Boston, August 17, 2015.

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Kratak osvrt na disertaciju u celini

Na osnovu svega napred iznetog Komisija smatra da doktorska disertacija mr Khaleda Taleba pod nazivom: „**Primena makroporoznih smola i materijala na bazi celuloze modifikovanih oksidima gvožđa za uklanjanje arsena (Application of macroporous resin and cellulose based materials modified with iron oxides for arsenic removal)**“, predstavlja značajan i originalni naučni doprinos u oblasti Hemije i hemijske tehnologije, što je potvrđeno objavljivanjem radova u međunarodnim časopisima i saopštavanjem radova na međunarodnim skupovima.

Predlog Komisije Nastavno-naučnom veću

Imajući u vidu kvalitet, obim i naučni doprinos postignutih rezultata, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da prihvati ovaj Referat i da ga zajedno sa podnetom disertacijom mr Khaleda Taleba, pod nazivom: „**Primena makroporoznih smola i materijala na bazi celuloze modifikovanih oksidima gvožđa za uklanjanje arsena (Application of macroporous resin and cellulose based materials modified with iron oxides for arsenic removal)**“, izloži na uvid javnosti u zakonski predviđenom roku i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, te da nakon završetka ove procedure, pozove kandidata na usmenu odbranu disertacije.

U Beogradu, 13.06.2016.

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Aleksandar Marinković, docent
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Mirjana Ristić, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološki-metalurški fakultet

dr Aleksandra Perić-Grujić, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

dr Vladimir Pavlović, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Poljoprivredni fakultet