

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата **Младена Д. Бугарчића**, мастер инжењера технологије

Одлуком бр. 35/18 од 01.02.2024. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Младена Д. Бугарчића, под насловом

Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде

После прегледа достављене Дисертације и других пратећих материјала и разговора са Кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

Кандидат Младен Д. Бугарчић, уписао је докторске академске студије на Технолошко – металуршком факултету Универзитета у Београду, смер Хемијско инжењерство, школске 2015/2016. године.

24.02.2020. године – Кандидат Младен Д. Бугарчић, мастер инжењер технологије, предложио је тему докторске дисертације под називом: „Композити минерала глина и оксида метала за уклањање јона метала из воде”, Одлука број 21/3.

25.03.2020. године – На седници Наставно – научног већа Технолошко – металуршког факултета донета је Одлука број 35/39 о именовану Комисије за оцену подобности теме и кандидата Младена Д. Бугарчића, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације под називом: „Композити минерала глина и оксида метала за уклањање јона метала из воде”.

25.06.2020. године – На седници Наставно – научног већа Технолошко – металуршког факултета донета је Одлука број 35/189 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата и одобравању израде докторске дисертације Младена Д. Бугарчића, мастер инжењера технологије, под називом: „Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде”, а за менторе ове докторске дисертације су именовани др Милан Миливојевић, ванредни професор Технолошко – металуршког факултета Универзитета у Београду и др Зорица Лопичић, виши научни сарадник Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Београду.

06.07.2020. године – На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата је сагласност на предлог теме докторске дисертације Младена Д. Бугарчића, мастер инжењера технологије, под називом: „Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде”, Одлука број: 61206-2237/2-20.

22.12.2023. године – На седници Катедре за хемијско инжењерство Технолошко – металуршког факултета донета је Одлука о предлогу комисије за оцену и одбрану докторске дисертације Младена Д. Бугарчића, мастер инжењера технологије, под називом: „Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде”.

01.02.2024. године - На седници Наставно – научног већа Технолошко – металуршког факултета донета је Одлука број 35/18 о именовану чланова комисије за оцену и одбрану докторске дисертације Младена Д. Бугарчића, мастер инжењера технологије, под називом: „Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде”.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство, ужа област Хемијско инжењерство, за коју је матичан Технолошко – металуршки факултет Универзитета у Београду. Ментор, др Милан Миливојевић, ванредни професор Технолошко – металуршког факултета Универзитета у Београду и ментор др Зорица Лопичић, виши научни сарадник Института за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Београду су до сада објавили 49 односно 39 публикација, респективно (према *Scopus* бази података). Према *Scopus* бази података, Хиршов индекс проф др Милана Миливојевића износи 12 (7 без аутоцитата), док је Хиршов индекс др Зорице Лопичић, вишег научног сарадника, 12 (12 без аутоцитата). Професор др Милан Миливојевић руководио је израдом десетина одбрањених завршних и мастер радова, па је на основу објављених публикација и научно – истраживачког искуства, компетентан да руководи израдом ове докторске дисертације. Др Зорица Лопичић је дуги низ година запослена у Центру за хемијско инжењерство и заштиту животне средине ИТНМС, где се бави синтезом материјала на бази различитих обновљивих и необновљивих сировина, као и њиховом применом у циљу заштите животне средине. Руководила је научним пројектима финансираним од стране Министарства за науку, иновације и технолошког развоја, те је, на основу објављених публикација и искуства, компетентна да руководи израдом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Младен Д. Бугарчић, рођен је 21.03.1991. године у Чачку. Основну школу завршио је у Гучи, а након ње и Гимназију у Чачку. Године 2010. уписао је основне академске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство, одсек електрохемијско инжењерство, а дипломирао је 2014. године, са темом „Карактеристике самопуњивих акумулатора на бази полипирола и цинка“. У току основних студија носилац је стипендије „Доситеј“. Мастер академске студије уписао је школске 2014/2015. године на Универзитету у Београду, Технолошко-металуршки факултет, студијски програм Хемијско инжењерство; мастер студије завршио је 2015. године са темом „Хемијска и експериментална карактеризација двобазних ракетних горива“. Новембра 2015. године уписао је докторске студије на Универзитету у Београду, Технолошко-металуршки факултет, студијски програм Хемијско Инжењерство.

Од новембра 2016. године, Младен Бугарчић запослен је у Институту за технологију нуклеарних и других минералних сировина, у Београду где припада Центру за металуршке технологије са тренутним звањем истраживач сарадник. Након запослења, Младен Бугарчић био је ангажован на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије ТР 34023 под називом „Развој технолошких процеса прераде нестандартних концентрата бакра у циљу оптимизације емисије загађујућих материја“. У оквиру овог пројекта Младен Бугарчић радио је као истраживач приправник у Центру за металуршке технологије, где се бавио хидрометалургијом и заштитом животне средине.

У току 2019. године, као сарадник, учествовао је на иновационом ваучеру Фонда за иновациону делатност, са следећом понудом „Производња еколошки прихватљивијих

антикорозивних и других помоћних средстава за производњу индустријских премаза“.

Учествовао је и на такмичењу за Најбољу технолошку иновацију 2019. године у конкуренцији „студенти“ и са својим тимом освојио друго место.

Област научно-истраживачког рада Младена Д. Бугарчића обухвата модификацију минералних и неминералних сировина, њихову физичко-хемијску карактеризацију и испитивање адсорпционих и фотокаталитичких својстава нативних материјала и добијених композита. Такође, своја истраживања је усмерио на формулисање технологија за пречишћавање контаминираних вода, са акцентом на јоне метала, у катјонском и у ањонском облику.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација Младена Д. Бугарчића, мастер инжењера технологије под називом „**Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде**“ је написана на 139 страна и садржи 66 слика и 55 табела. Дисертација обухвата следећа поглавља: Увод (2 стране), Теоријски део (23 стране), Експериментални део (13 страна), Резултате и дискусију (43 стране), Закључак (3 стране), Литература (10 страна) и Прилог (37 страна). Поред тога, садржи резиме на српском и енглеском језику, садржај, захвалницу, као и биографију кандидата и списак радова проистеклих из докторске дисертације и додатке прописане правилима Универзитета у Београду о подношењу докторских дисертација на одобравање. По структури и садржају дисертација задовољава прописане стандарде Универзитета у Београду.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У **Уводу** докторске дисертације образложен је предмет истраживања и дефинисани су научни циљеви. Истакнут је значај пречишћавања воде методом адсорпције као и трендови коришћења минералних адсорбената и њихових композита. Нарочито су наглашене предности композитних адсорбената на бази вермикулита (минерал лискуна) и оксида метала, за уклањање јона метала из контаминираних вода. Указано је на важност смањења степена агрегације честица оксида метала депоновањем на површини лискуна као материјала са природним капацитетом катјонске измене, као и на побољшање својстава добијених композита (допринос феромагнетним својствима, као и везивање оксианјонских врста услед повећаног садржаја хидроксилних група). Претпостављено је да се својства вермикулита као матрице могу побољшати мезотермалним киселинским третманом чиме се повећава специфична површина, капацитет катјонске измене и број хидроксилних функционалних група, чиме се побољшава адсорпциони капацитет према јонима метала. Наведене су методе припреме адсорбенти на бази неактивираниог вермикулита и оксида метала (методе ко-преципитације и хидротермалне ко-преципитације), као и адсорбената на бази киселински активираниог вермикулита и оксихидроксида гетита (гетит и аморфни оксихидроксида гетита) који су припремљени методом копреципитације. Истакнуто је да ће добијени композити, бити тестирани као адсорбенти јона метала (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} и $Cr(VI)$) као и металоида селена (IV) из воде. Посебно је наглашено да ће истрошени адсорбенти бити употребљени као пуниоци комерцијалне незасићене полиестарске смоле (НПС), чиме ће се обезбедити њихово безбедно складиштење након искоришћења.

У оквиру **Теоријског дела** дат је литературни преглед предметне области, изложен кроз девет поглавља. У првом поглављу Теоријског дела дат је увид у штетност и заступљеност тешких метала уз посебан осврт на резултате токсиколошких испитивања тешких метала и максимално дозвољене концентрације (МДК) ових полутаната прописаних националном лигислативом. У другом поглављу Теоријског дела анализирана је основна подела лискуна, њихова хемијска односно минералошка структура и особине које проистичу

из њихове структуре. Осим тога дат је осврт на значајна светска налазишта лискуна, геолошке појаве лискуна у Србији и методе њихове експлоатације и припреме. У трећем поглављу Теоријског дела, представљене су методе припреме оксида метала као и њихова потенцијална примена за пречишћавање загађујућих материја. У четвртном поглављу Теоријског дела прегледно је дата досадашња примена минерала лискуна али и композита ових минерала и оксида метала. У петом поглављу Теоријског дела дат је преглед метода које се користе за активирање површине адсорбента. У шестом поглављу Теоријског дела укратко је дат увид у досадашња испитивања композита минерала лискуна као адсорбената. У седмом поглављу детаљно су описане интеракције које доводе до феномена адсорпције уз опис специфичности ових интеракција према месту где се оне јављају, термодинамичких промена које их прате и механизме које их укључују. У осмом поглављу Теоријског дела анализирана је методологија праћења адсорпционих процеса, са приказом најчешће коришћених модела за праћење кинетике адсорпционих процеса, затим модели адсорпционих изотерми који се најчешће користе за описивање адсорпције у стању равнотеже као и термодинамика адсорпционог процеса и методе одређивања основних термодинамичких параметара адсорпције. У деветом поглављу кратко су резимиране теоретске основе инструменталних метода неопходних за карактеризацију адсорбената минералног порекла, као и инструменталних метода хемијске анализе које се користе за одређивање концентрација полутаната из водених раствора, наиме ове методе користе се при одређивању адсорпционих перформанси припремљених материјала.

У поглављу **Експериментални део** описани су поступци припреме две серије узорка композита. Прва серија обухвата композите неактивираниог вермикулита на којем су депоноване честице оксида метала. Друга серија обухвата узорке киселински третираног експандираног вермикулита коришћењем раствора хлороводоничне киселине, а затим и силанизације добијеног узорка ради повећања садржаја површинских хидроксилних група. Коришћењем добијеног активираниог узорка добијена је серија узорка композита наношењем оксихидроксида гвожђа и то гетита и аморфног оксихидроксида гвожђа. Оксиди метала наносени су методом ко-преципитације (композити са магнетитом и мешовитим оксидом гвожђа и хрома) као и методом хидротермалне ко-преципитације (композити са манган феритом и кобалт феритом). Наведене су и описане методе и поступци карактеризације добијених адсорбената. Детаљно су описани поступци извођења адсорпционих експеримената у шаржном систему, затим експерименти адсорпције и десорпције у колони за адсорбенте најбољих адсорпционих својстава према испитиваним полутантима као и експерименти конкуритивне адсорпције. Такође, описана је и метода складиштења истрошених адсорбената инкорпорирањем у матрицу комерцијално доступне незасићене полиестарске смоле (НПС). Уз то описане су и методе механичке и реолошке карактеризације добијених НПС композита док је тестирање запаљивости коришћена стандардна метода UL-94.

У поглављу **Резултати и дискусија** приказани су и дискутовани резултати карактеризације и адсорпционих својстава: узорка неактивираниог експандираног вермикулита, узорка композита оксида метала и неактивираниог експандираног вермикулита, узорка активираниог вермикулита и композита претходно наведеног узорка и оксихидроксида гвожђа. Резултати испитивања адсорпције су анализирани узимајући у обзир резултате карактеризације адсорбената.

Хемијска анализа је показала да неактивирани експандирани вермикулит садржи 40,08 мас.% SiO_2 , а садржај осталих оксида који улазе у састав лискуна одговара саставу узорка истраживања који се могу наћи у литератури. Узорак киселински активираниог вермикулита садржи нешто више SiO_2 , док је садржај осталих оксида (Al_2O_3 , MgO , K_2O , Fe_2O_3) нешто нижи него у полазном узорку услед излужења побројаних метала под дејством хлороводоничне киселине. Волуметријска анализа филтрата добијеног након киселинске активације узорка неактивираниог експандираног вермикулита хлороводоничном киселином садржи повишену концентрацију магнезијума, гвожђа, калијума и алуминијума као и извесну

количину калцијума и незнатну количину натријума. Билансом масе утврдило се да хемијски састави узорака одговарају елементарном билансу свих присутних елемената. Метода дифракције рендгенских зрака на спрашеним узорцима (XRPD) показала је да почетни узорак неактивираниог вермикулита у свом минералном саставу садржи само минерал вермикулит, док се у композитима оксида метала и неактивираниог експандираног вермикулита, осим вермикулита, јављају и фазе биотитског вермикулита (пре адсорпције) као и флогопита (након адсорпције никла). Киселинском мезотермалном активацијом дошло је и до знатне алтерације минерала вермикулита у серију филосиликатних минерала. Осим промене у минералошком саставу узорци који у свом саставу имају активирани вермикулит имају знатно повећану специфичну површину као и капацитет катјонске измене, услед мезотермалног дејства хлороводоничне киселине; добијени резултати разликовали су се од резултата сличних истраживања других аутора.

Наношењем честица оксида метала (претежно ферита) дошло је до промене вредности тачке нултог наелектрисања што је доведено у везу са реакционим условима у току припреме оксида метала и њиховог депоновања на површину. Промене тачке нултог наелектрисања уочене су и код серије композита оксихидроксида железа и активираниог вермикулита, и показан је исти тренд промене као и у случају наношења оксида метала. Специфична површина полазног узорка експандираног вермикулита износила је $3,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ док је код активираниог вермикулита она износила $114,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ што је мање у односу на вредности које се срећу за узорке вермикулита који су на аналогни начин припремљене. Вредност капацитета катјонске измене неактивираниог узорка експандираног вермикулита ($40,9 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$) је знатно порасла након киселинске активације те за активирани узорак она износи $90,4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Хемијски састав изменљивих катјона интеркалационог слоја условљен је процедуром припреме композита, као и саставом полазног узорка. Анализа морфологије узорака скенирајућом електронском микроскопијом (SEM) је показала да узорци имају лиснату структуру, као што је и очекивано. На површини композита вермикулита (активираниог узорка и неактивираниог) уочавају се депоноване честице оксида метала и оксихидроксида. Енергетска дисперзиона спектроскопска анализа (EDS) је потврдила да честице депоноване на површини вермикулита односно површини активираниог вермикулита по свом саставу одговарају примењеним оксидима и оксихидроксидима. Присуство ових оксида метала на неактивираниом вермикулиту није потврђено методом XRPD али је потврђено присуство оксихидроксида железа на активираниом вермикулиту услед високог приноса честица оксихидроксида железа на површини активираниог вермикулита. Присуство оксида и оксихидроксида метала потврђено инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR).

Мерења магнетичности узорака према модификованој Фарадејевој методи указује да узорци који у себи садрже магнетит и манган ферит имају знатно израженија феромагнетична својства у односу на полазни узорак као и на све остале узорке. Узорак који у себи садржи кобалт ферит има мање изражена феромагнетична својства чак и у односу на полазни узорак, што је проузроковано специфичном морфологијом депонованих честица али и њиховим хемијским саставом на који указује EDS анализа.

Адсорпциони капацитет полазног узорка неактивираниог експандираног вермикулита према никлу нису велики и износе нешто испод 19 mg g^{-1} . Узорци модификовани кобалт феритом и манган феритом имају нешто већи адсорпциони капацитет, док је композит вермикулита и манган ферита показао висок адсорпциони капацитет и према олову и према кадмијуму. Овај резултат објашњен је морфологијом површине узорка, као и високим садржајем јона натријума у интеркалационог слоју и нешто већој дебљини интеркалационог слоја лискуна. Композити активираниог вермикулита са оксихидроксидима железа показали су знатно боља адсорпциона својства у односу на узорак активираниог вермикулита. Резултати указују да присуство гетита промовише везивање Pb^{2+} на површину композитног адсорбента али и хромата који су анјонске врсте; са друге стране, присуство аморфног хидроксида железа омогућава композиту на коме је нанешен веома висок адсорпциони

капацитет према селенитима (максимални капацитет износи $120,5 \text{ mg g}^{-1}$). Тестирањем адсорбената најбољих адсорпционих перформанси у колони дали су веома сличне вредности адсорпционих капацитета онима добијеним у шаржном систему. Повећање температуре са 25 на $45 \text{ }^\circ\text{C}$ довело је до повећања адсорпционих капацитета у свим експериментима шаржне адсорпције, осим у случају адсорпције селенита на активираним вермикулиту где је дошло до смањења адсорпционог капацитета. Овакво понашање указало је да су адсорпциони процеси ендотермни, осим у поменутом случају адсорпције селенита на активираним узорку вермикулита где је процес егзотерман.

Брзина адсорпције на свим испитиваним материјалима је најбоље описана моделом псеудо–другог реда, што указује на сложеност везивања адсорбата на површини адсорбента механизмом условљеним силама привлачења кроз интеракцију електронских парова адсорбената и адсорбата, и могућу хемијску природу адсорпције. Вебер–Морисов модел је показао да на брзину адсорпције утичу и унутарчестична дифузија и дифузија кроз гранични слој. Статистички параметри корелације експерименталних података равнотежне адсорпције са Фројндлиховом адсорпционом изотермом указују на изражену хетерогену површину адсорбената. Корелацијом података равнотежне адсорпције на различитим температурама добијени су термодинамички параметри, који показују да адсорпција полутаната се одвија спонтано и да је адсорпциони процес у већини случаја ендотерман. Адсорпционо-десорпциони експерименти на одабраним узорцима показали су да се припремљени адсорбенти могу користити у колони више пута, те да је регенерација адсорбената умерено висока. Механизам уклањања катјона метала на тестираним узорцима највероватније се одвија процесом јонске измене, на шта указују како термодинамички тако и кинетички параметри. Везивање хромата и селенита на композитима активираним вермикулита највероватније укључују настајање комплекса унутрашње и спољашње сфере и то на оним адсорпционим местима која садрже хидроксилну функционалну групу.

Механичка својства НПС композита (тврдоћа, савојна и затезна чврстоћа), у којима су истрошени адсорбенти унесени као пуниоци, слабија су него за чисту НПС, осим вредности модула савијања и Јунговог модула еластичности који су нешто већи. Присуство пуниоца на бази истрошених адсорбената подиже температуру преласка из стакластог у гумолико стање на нешто више вредности. Композити НПС који у себи садрже пуниоце на бази истрошених адсорбената као и њихову смешу са алуминијум хидроксидом имају мању запаљивост од чисте НПС.

У поглављу **Закључак** су сумирани најзначајнији закључци произашли из рада на овој дисертацији, а који су у потпуности сагласни са постављеним циљевима дисертације. На крају рада, у поглављу **Литература**, наведена је литература коришћена током писања дисертације, као и референце кандидата Младена Д Бугарчића које су проистекле из ове дисертације.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Оксиди као и оксихидроксида метала имају велики потенцијал у области третмана контаминираних вода захваљујући адсорпционим својствима, нетоксичности, ниској цени, хемијској и термичкој стабилности, као и могућности њиховог добијања из природних извора и отпада. Капацитет адсорпције се, са једне стране, повећава смањењем величине честица, док се са друге стране може смањити услед склоности ка агломерацији веома финих честица. Агломерација доводи до стварања агрегата у воденим растворима, што смањује површину доступну за адсорпцију, па самим тим и адсорпционе способности материјала. Да би се смањила склоност ка агрегацији, честице оксида и оксихидроксида се наносе на одговарајуће носаче, најчешће тако што се синтетишу у присуству одговарајућег носача

таложеем, али је везивање на носач могуће примењивањем одговарајућих метода које омогућавају да се честице оксида метала вежу на површини носача, а не самостално. Последњих година су за имобилизацију ферита и оксихидроксида железа коришћене различите методе као што су сол-гел, хемијско наношење из гасовите фазе, термолиза и бројне друге. Као носачи оксида метала могу се користити најразноврснији материјали, како биолошког тако и минералног порекла. Носачи на бази лискуна могу обезбедити велику површину за депоновање ових честица уз истовремено очување својства катјонске јоноизмењивости. Као последица синергизма, композити оксида метала и минерала лискуна могу имати пожељна адсорпциона својства. Да би се површина доступна за депоновање честица оксида и оксихидроксида повећала, у овој докторској дисертацији је, поред експандираног вермикулита, коришћен и киселински активирани експандирани вермикулит.

Оригиналноост ове докторске дисертације се огледа у иновативној припреми магнетичних композита оксида метала и експандираног вермикулита. Поред тога наношен је и оксихидроксид железа на површину активираниог вермикулита што је додатно допринело да формулисани композити ефикасно уклањају и ањонске врсте како метала тако и металоида. Уз све то утврђен је утицај морфолошких и текстуралних својстава на адсорпциони капацитет добијених материјала према јонима метала. Киселинском активацијом је знатно увећана специфична површина узорака као и капацитет катјонске измене, чиме је извршен додатан утицај на побољшање адсорпционих својстава према испитиваним јонима, али и остварена могућност везивања на активiranу површину вермикулита не само физисорпцијом већ и реакцијама комплексирања преко хидроксилних група оксихидроксида. У литератури до данас није забележен случај припреме магнетичних композита минерала лискуна, као ни случај да адсорбенти на бази лискуна ефикасно уклањају ањонске врсте метала. Наведеним модификацијама вишеструко је побољшан адсорпциони капацитет експандираног вермикулита према Pb^{2+} , $Cr(VI)$ и $Se(IV)$ у односу на полазни материјал.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Током израде докторске дисертације кандидат је детаљно анализирао научну и стручну литературу из предметне области. У докторској дисертацији је реферисано 238 литературних навода, од којих највећи број чине радови из међународних часописа са тематиком значајном за израду докторске дисертације.

Наведене референце садрже приказ резултата истраживања која се односе на минеролошки састав лискуна, могуће модификације и синтезу и примену оксида и оксихидроксида метала и њихово депоновање на различитим носачима. Прегледана је и обимна литература која се односи на различите инструменталне методе за карактеризацију овог типа узорака. Такође, наведене су и референце које се односе на процес адсорпције из течне фазе, у којима су анализирани механизми интеракција које доводе до адсорпције уз детаљну анализу експерименталних услова. Део коришћених референци односио се на фундаментална истраживања из којих су проистекле законитости које се неизоставно користе у области хемијског инжењерства са посебним освртом на истраживања које се директно тичу адсорпције. Највећи број наведених референци је новијег датума. У оквиру литературних навода налазе се и референце кандидата Младена Д. Бугарчића, мастер инжењера технологије, проистекле из спроведених истраживања у области докторске дисертације, а које су објављене у часописима међународног значаја.

Из образложења предложене теме докторске дисертације и објављених радова које је кандидат приложио, као и из прегледа литературе коришћене у истраживањима, уочава се адекватно познавање предметне области истраживања и актуелног стања истраживања у овој области.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

У овој докторској дисертацији је за реализацију предложених испитивања, коришћена комбинација анализе претходно објављених литературних података, експерименталних испитивања и детаљна обрада добијених резултата применом статистичких модела и анализом.

Припрема композита магнетита и експандираног вермикулита извршена је методом ко-преципитације у танком слоју нерастварача.

Манган ферит депонован је методом хидротермалне ко-преципитације у присуству *Pluriol* полимера као суфрактаста који је омогућио формирање мицела. Кобалт ферит депонован је такође методом хидротермалне ко-преципитације (из гела).

Мешовити оксид хрома и железа депонован је на површину експандираног вермикулита методом термолизе.

Композити активираниг вермикулита и гетита као и композит активираниг вермикулита и аморфног железно оксихидроксида припремљени су методом ко-преципитације у танком слоју нерастварача.

За карактеризацију добијених адсорбената примењене су различите класичне и савремене методе и поступци. Рендгенска дифракциона анализа на спрашеним узорцима (XRPD) коришћена је за идентификацију присутних кристалних фаза. Морфологија узорака је анализирана скенирајућом електронском микроскопијом (SEM). Енергетска дисперзиона спектроскопија X-зрака (EDS) је коришћена за одређивање хемијског састава површине узорака. Врсте веза у свим материјалима, на основу полагаја апсорпционих трака, одређене су инфрацрвеном спектроскопском анализом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR). Текстуралне карактеристике (порозност и специфична површина) одређене су адсорпцијом/десорпцијом гасовитог азота на температури течног азота (BET анализа). За одређивање тачке нултог наелектрисања коришћена је метода уравнотежавања посебних проба. Параметри магнетног хистерезиса одређене су модификованом Фарадејевом методом. Адсорпција јона Ni^{2+} извршена је на полазном узорку као и на свим композитима оксида метала и неактивираниг вермикулита. Најбољи кандидат из ове серије тестиран је и као адсорбент Pb^{2+} и Cd^{2+} . Адсорпција Pb^{2+} , Cr(VI) и Se(IV) је испитана на узорку активираниг вермикулита као и његових композита са оксихидроксидама железа. Сви експерименти адсорпције извршени су у шаржним условима при различитим процесним параметрима док су адсорбенти најбољих адсорпционих перформанси тестирани и у колони (како у експериментима адсорпције тако и десорпције). Концентрације јона метала у воденом раствору пре и након уравнотежавања су одређене применом атомске апсорпционе спектроскопије (AAS). За обраду резултата адсорпционих експеримената коришћени су кинетички модели (псеудо-други ред), дифузиони модели (*енгл.* Weber – Morris) и модели адсорпционих изотерми (*енгл.* Langmuir, Freundlich и Dubinin-Raduschkevich). Одређени су и основни термодинамички и активациони параметри. За карактеризацију механичких својстава НПС композита коришћена су методе микрочврстоће као и савојне и затезне чврстоће. Уз то одређена су реолошка својства НПС композита диференцијалном механичком термоанализом и њихова запаљивост стандардним UL-94 тестом.

Примењене методе су омогућиле детаљну карактеризацију припремљених и модификованих материјала и утврђивање зависности адсорпционих својстава од карактеристика адсорбената.

3.4. Применљивост остварених резултата

Резултати који су остварени при изради ове дисертације пружају могућност примене материјала на бази експандираног вермикулита као адсорбента за уклањање јона метала из воде. Модификацијом киселинско активираниг експандираног вермикулита на бази оксихидроксида железа побољшана су адсорпциона својства према олову и у значајној мери

према хроматима и селенитима. Такође, након неколико циклуса адсорпције/десорпције у проточном систему, адсорпциони капацитет примењених композита и даље има високу вредност у односу на полазни узорак (преко 80%), што олакшава његову вишеструку примену. Оно што је важно нагласити је и да се, након процеса адсорпције, истрошени адсорбенти могу безбедно депоновати инкорпорирањем у матрицу НПС, и на тај начин продужити њихов животни век.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Кандидат Младен Бугарчић, мастер инжењер технологије, показао је склоност за бављење научно–истраживачким радом, испољавајући током израде докторске дисертације велику одговорност, самосталност и стручност у анализи научне литературе, планирању и извођењу експеримента, као и у обради и дискусији добијених резултата. Током истраживања у потпуности је овладао неопходним експерименталним техникама као и великим бројем инструменталних аналитичких метода. На основу досадашњег рада, Комисија је утврдила да кандидат поседује способности за самостални научно–истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Научни доприноси резултата истраживања ове докторске дисертације су:

- Утврђен је хемијски и минералoшки састав узорка експандираног вермикулита пронађеног у околини села Кремиће на обронцима Копаоника;
- Припрема нових адсорпционих материјала на бази експандираног вермикулита као и активираног експандираног вермикулита, прихватљивих са становишта примене и еколошке тачке гледишта, са побољшаним адсорпционим својствима у процесу уклањања јона Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} , $Cr(VI)$ и $Se(IV)$ из водених раствора;
- Утврђивање утицаја киселинске активације вермикулита на адсорпциона својства у односу на немодификовани узорак експандираног вермикулита;
- Утврђивање утицаја реакционих услова на рН вредност тачке нултог наелектрисања, капацитета катјонске измене и минералoшки састав добијених композита;
- Утврђивање алтерације минерала вермикулита након адсорпције никла као и зависност дебљине интеркалационог слоја лискуна од реакционих услова припреме композита;
- Тумачење међусобног утицаја параметара процеса адсорпције и својстава материјала на ефикасност уклањања полутаната из водених раствора;
- Одређивање кинетичких параметара адсорпције, коришћењем модела псеудо–другог реда, као и модела унутарчестичне дифузије: Вебер – Морис (*енгл.* Weber – Morris);
- Одређивање параметара адсорпционих изотерми: Ленгмир, Фројндлих и Дубињин-Радушкевич (*енгл.* Langmuir, Freundlich и Dubinin-Raduschkevich);
- Одређивање термодинамичких параметара адсорпције (стандардне промене Гибсове енергије (ΔG^{\ominus}), промена енталпије (ΔH^{\ominus}) и промена ентропије (ΔS^{\ominus}) и изостеричне топлоте адсорпције ($\Delta_{iso}H$);
- Одређивање активационих параметара адсорпције (енергије активације (E_a), Гибсове енергије активације ($\Delta^{\ddagger}G^{\ominus}$), енталпије активације ($\Delta^{\ddagger}H^{\ominus}$) и ентропије активације ($\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}$);
- Објашњење механизма адсорпције токсичних јона метала и селенита на експандираном вермикулиту, киселински активираном вермикулиту и њиховим композитима на бази оксида метала и оксихидроксида железа, респективно;

- Коришћење истрошених адсорбената као пуниоца НПС чиме се НПС композитима смањује запаљивост док се са друге стране истрошеним адсорбентима даје нова вредност.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Увидом у доступну литературу из предметне области, констатовано је да се добијени резултати не само надовезују, већ и значајно допуњују постојеће резултате. Детаљним прегледом литературе утврђено је да постоји само неколико радова који се односе на припрему композита минерала лискуна и оксида односно оксихидроксида метала. Док радови у којима се врши провера адсорпционих својстава ових композита, нису нађени. Лискуни се, због своје инертности, термичке стабилности и седефастог сјаја, користе као пигменти, термоизолатори и као герминативни медијуми, те у бројним студијама припремају се и карактеришу се композити који имају нека од ових својстава. Значајно је истаћи и да у литератури није до сада забележена употреба експандираног вермикулита, киселинско третираног вермикулита, као носача за депоновање оксида као ни оксихидроксида метала у сврху испитивања адсорпције било које врсте загађујућих материја. Детаљно су анализирани механизми и кинетика адсорпције, као и утицај температуре на адсорпциони капацитет. На тај начин, ова докторска дисертација представља важан корак ка практичној примени композитних минералних материјала на бази лискуна у процесима пречишћавања вода које садрже јоне метала и металоида и отвара могућности за даља истраживања и примену.

4.3. Верификација научних доприноса

Рад у врхунском међународном часопису (M21)

Mladen Bugarčić, Zorica Lopičić, Tatjana Šoštarić, Aleksandar Marinković, Jelena D. Rusmirovic, Dragana Milošević, Milan Milivojević, Vermiculite enriched by Fe(III) oxides as a novel adsorbent for toxic metals removal, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 9, Issue 5, 2021 (IF2021=7,968), 106020, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106020>

Рад у истакнутом међународном часопису (M22)

Mladen Bugarčić, Zlate Veličković, Željko Radovanović, Milena Milošević, Slavko Mijatov, Jovica Stojanović, Aleksandar Marinković, Phyllosilicate-based adsorbents decorated with iron oxyhydroxides: Application for lead, chromates and selenites removal, Science of Sintering, OnLine-First (00) 2024 (IF2022=1,5) ISSN 1820-7413, <https://doi.org/10.2298/SOS231107063B>

Саопштење са домаћег скупа штампано у целини (M63):

Mladen Bugarčić, Petar Batinić, Katarina Pantović Spajić, Miroslav Sokić, Branislav Marković, Milan Milivojević, Aleksandar Marinković, Priprema i karakterizacija mešovitog oksida Fe³⁺/Cr³⁺ na ekspanovanom vermikulitu kao sorbenta za jone nikla, Šesti naučno-stručni skup Politehnika, Beograd, 99 – 104, 10. decembar 2021. ISBN-978-86-7498-087-3

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33):

Mladen Bugarčić, Dragana Milošević, Milica Spasojević, Dunja Marunkić, Jovanka Kovačina, Milan Milivojević, Adjusting pH PZC value during and after adsorbent preparation, 2nd Young Researcher Conference, Editor: Prof. dr Vladimir Popović, 28th September 2020, Online Conference (Belgrade, Serbia), 46-51 ISBN 978-86-84231-51-4

Mladen Bugarčić, Dragana Milošević, Miroslav Sokić, Gvozden Jovanović, Zorica Lopičić, Aleksandar Marinković, Milan Milivojević, Synthesis and characterization of cobalt ferrite/expanded vermiculite as a sorbent of nickel ions, XIV International Mineral Processing and Recycling Conference, Ed: Jovica Sokolović, Milan Trumić, 12th -14th May 2021, Belgrade, Serbia, 154-159. ISBN 978-86-6305-113-3

Mladen Bugarčić, Miroslav Sokić, Branislav Marković, Milan Milivojević, Aleksandar Marinković, Jovana Perendija, Zorica Lopičić, Fabrication and characterization of manganese ferrite/expanded vermiculite as a magnetic adsorbent of nickel ions, XXII YuCorr International Conference, Tara Mountain, 13th – 16th September 2021, 84-94. ISBN 978-86-82343-28-8

Mladen Bugarčić, Aleksandar Jovanović, Aleksandar Marinković, Jovana Bošnjaković, Miroslav Sokić, Ana Radosavljević Mihajlović, Milan Milivojević, Deposition of goethite and ferrihydrite onto expanded vermiculite surface: chemical properties and potential application, XIV conference of chemist, technologists and environmentalist of Republic of Srpska, Banja Luka Republic of Srpska, 21st – 22nd October 2022, 200-205, ISBN: 978-99938-54-90-6.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

Mladen Bugarčić, Milan Milivojević, Gvozden Jovanović, Dragana Milošević, Aleksandra Daković, Jovica Stojanović, Synthesis and characterization of composites based on expanded vermiculite and ferrite spinels, 4th Metallurgical and Materials Engineering Congress of South-East Europe 2019, Book of Abstract, Ed: D. Glišić, B. Marković, V. Manojlović, 5th – 7th June 2019, Belgrade, 35. ISBN 978-86-87183-30-8

Mladen Bugarčić, Jovana Perendija, Milena Milošević, Dragana Milošević, Milena Obradović, Nataša Karić, Nickel removal from aqueous solution using composite based on magnetite/expanded vermiculite, 6th International students conference of technical sciences, Book of Abstracts Ed: S. Stojadinović, Lj. Balanović, 25th – 27th September 2019, Bor, Serbia, 9. ISBN 978-86-6305-100-3

5. ПРОВЕРА ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, коришћењем програма iThenticate извршена је провера оригиналности докторске дисертације кандидата Младена Д. Бугарчића мастер инжењера технологије, под називом „**Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде**“. Извештај који садржи резултате провере оригиналности ментор из матичне установе је добио дана 02.02.2024. године Утврђени проценат подударности је 5 %. Овај проценат је последица употребе стручних термина и назива коришћених метода и њихових скраћеница, личних имена, цитата и инструмената који се налазе у наведеној тези. Део подударности се односи и на претходно публиковане резултате истраживања, који су проистекли из дисертације докторанда, што је у складу са чланом 9. Правилника. На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити (позитивна оцена).

6. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу наведеног, Комисија сматра да докторска дисертација Младена Д. Бугарчића, мастер инжењера технологије, под називом **Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде** представља значајан оригинални научни допринос у области Технолошко инжењерство, што је потврђено објављивањем радова у релевантним часописима међународног значаја. Комисија сматра да су постављени циљеви у потпуности остварени. Имајући у виду квалитет, обим и научни допринос постигнутих резултата, Комисија предлаже Наставно–научном већу Технолошко–металуршког факултета да се докторска дисертација под називом **Композити минерала лискуна и оксида метала за уклањање јона метала из воде** кандидата Младена Д. Бугарчића, мастер инжењера технологије, прихвати, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

У Београду, 27.02.2024.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

др Милан Миливојевић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Зорица Лопичић, виши научни сарадник
Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина

др Александар Маринковић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Александра Перић Грујић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Татјана Шоштарић, виши научни сарадник
Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина