

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

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidatkinje Sanje Jevtić, dipl. inž. tehnologije

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, od 7. maja 2015. godine, imenovani smo za članove Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidatkinje Sanje Jevtić, dipl. inženjera tehnologije, pod nazivom „**Sinteza i karakterizacija materijala nastalih modifikacijom prirodnog zeolita (klinoptilolita) i mikroporoznih fosfata sa strukturom zeolita**”.

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

**REFERAT
o urađenoj doktorskoj disertaciji**

1. UVOD

1.1 Hronologija odobravanja i izrade disertacije

- 30.05.2013. godine kandidatkinja Sanja Jevtić prijavila je temu doktorske disertacije pod nazivom: „Prirodni zeoliti kao novi materijali i sinteza novih materijala sa strukturom zeolita”, a Nastavno-naučno veće Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu usvojilo je sastav komisije za ocenu naučne zasnovanosti predložene teme.
- 27.06.2013. godine na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka o odobravanju predloga teme doktorske disertacije Sanje Jevtić pod nazivom: „Prirodni zeoliti kao novi materijali i sinteza novih materijala sa strukturom zeolita”, a za mentora ove doktorske disertacije imenovana je dr Nevenka Rajić, redovni profesor TMF-a.
- 12.09.2013. na sednici Veća naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu odloženo je razmatranje zahteva za davanje saglasnosti na predlog doktorske disertacije Sanje Jevtić pod nazivom: „Prirodni zeoliti kao novi materijali i sinteza novih materijala sa strukturom zeolita” sa obrazloženjem da je predložena tema uopštena.
- 26.09.2013. godine na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka o odobravanju predloga teme doktorske disertacije Sanje Jevtić pod nazivom: „Sinteza i karakterizacija materijala nastalih modifikacijom prirodnog zeolita (klinoptilolita) i mikroporoznih fosfata sa strukturom zeolita”, a za mentora ove doktorske disertacije imenovana je dr Nevenka Rajić, redovni profesor TMF-a.
- 31.10.2013. godine na sednici Veća naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu data je saglasnost na predlog teme doktorske disertacije Sanje Jevtić pod nazivom: „Sinteza i karakterizacija materijala nastalih modifikacijom prirodnog zeolita (klinoptilolita) i mikroporoznih fosfata sa strukturom zeolita”.
- 07.05.2015. godine na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka o imenovanju članova Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije Sanje Jevtić, pod nazivom: „Sinteza i karakterizacija materijala nastalih modifikacijom prirodnog zeolita (klinoptilolita) i mikroporoznih fosfata sa strukturom zeolita”.

1.2 Naučna oblast disertacije

Tema ove doktorske disertacije pripada naučnoj oblasti Hemija i hemijska tehnologija za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu. Mentor dr Nevenka Rajić, redovni profesor TMF-a, ispunjava sve neophodne uslove da rukovodi izradom ove disertacije.

1.3 Biografski podaci o kandidatu

Sanja Jevtić (devojačko prezime Šajić) rođena je 5. oktobra 1975. god. u Slavonskom Brodu, gde je završila osnovnu školu. Gimnaziju je završila je u Beogradu 1994. godine. Tehnološko-

metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, smer Neorganska hemijska tehnologija, upisala je školske 1994/95. godine. Diplomirala je 2002. godine, sa prosečnom ocenom u toku studija 8,54. Poslediplomske studije upisala je školske 2002/03. godine na odseku Neorganska hemijska tehnologija, a odlukom Nastavno-naučnog veća TMF-a od 28. decembra 2006. godine prešla je na doktorske studije (oblast Hemija i hemijska tehnologija - profil Neorganska hemija i neorganska hemijska tehnologija).

Od novembra 2002. godine zaposlena je na Katedri za opštu i neorgansku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, gde izvodi vežbe iz predmeta Neorganska hemija, Opšta hemija I, Opšta hemija II i Osnovi reologije. U zvanje asistenta izabrana je jula 2007. godine.

Od 2002. godine uključena je u naučno-istraživački rad u okviru projekta osnovnih istraživanja koje finansira Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine „Dobijanje i ispitivanje oksidnih i kompleksnih materijala sa katalitičkim, električnim i bioaktivnim svojstvima” (rukovodilac prof. dr Đorđe Stojaković). Od januara 2006. godine saradnik je na naučno-istraživačkom projektu osnovnih istraživanja „Strukturne modifikacije i reakcije mikroporoznih i mezoporoznih materijala“ (rukovodilac prof. dr Vera Dondur). Od januara 2011. godine angažovana je na naučno-istraživačkom projektu osnovnih istraživanja „Porozni materijali na bazi oksida u zaštiti životne sredine od genotoksičnih supstanci“ (rukovodilac prof. dr Vera Dondur). Učestvovala je u projektima bilateralne saradnje sa Republikom Slovenijom „Novi fosfatni materijali sa poroznim strukturama“ (2004-2005; rukovodilac prof. dr Nevenka Rajić) i „Racionalnom sintezom do pametnih materijala“ (2006-2007; rukovodilac prof. dr Nevenka Rajić) u okviru kojih je više puta boravila na Hemijskom institutu u Ljubljani. Od 2008. do 2009. godine bila je uključena je u realizaciju Eureka projekta „Prirodni zeoliti u sistemu za postizanje kvaliteta vode“ (rukovodilac prof. dr Nevenka Rajić).

Oblast naučno-istraživačkog rada Sanje Jevtić obuhvata sintezu i karakterizaciju poroznih materijala, kao i modifikaciju, karakterizaciju i primenu prirodnih zeolita.

Sanja Jevtić je autor tri i koautor šest štampanih radova u naučnim časopisima međunarodnog značaja, dva usmena saopštenja na konferencijama nacionalnog značaja i sedamnaest posterskih saopštenja na konferencijama međunarodnog i nacionalnog značaja (spisak referenci dat je u prilogu). Iz oblasti istraživanja iz koje je predložena tema doktorske disertacije do sada su objavljena tri rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), dva rada u istaknutim međunarodnim časopisima (M22) i četiri rada u časopisima međunarodnog značaja (M23). Četiri rada su saopštena na skupovima međunarodnog značaja i štampana u celini (M33), osam radova saopšteno je na skupovima međunarodnog značaja i štampano u izvodu (M34), jedan rad saopšten je na skupu nacionalnog značaja i štampan je u celini (M63), i šest radova saopšteno je na skupovima nacionalnog značaja i štampano u izvodu (M64). Sanja Jevtić je koautor dva pomoćna udžbenika iz Opšte hemije I i Opšte hemije II.

2. OPIS DISERTACIJE

2.1 Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija Sanje Jevtić pod naslovom „Sinteza i karakterizacija materijala nastalih modifikacijom prirodnog zeolita (klinoptilolita) i mikroporoznih fosfata sa strukturom zeolita” napisana je na 174 strana A4 formata (sa proredom 1,5), sadrži 91 sliku i 35 tabela. Tekst obuhvata sledeća poglavlja: Uvod (3 strane), Teorijski deo (52 strane), Eksperimentalni deo (23 strane), Rezultate i diskusiju (63 strane), Zaključak (4 strane) i Literaturu (243 navoda, 26 strana). Pored toga, postoji Izvod na srpskom i engleskom jeziku, Sadržaj, Zahvalnica i Biografija kandidatkinje sa spiskom radova (3 strane).

2.2 Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

Uvod sadrži prikaz svojstava neorganskih poroznih materijala, njihov značaj i primenu u različitim oblastima. Data je podela poroznih materijala, kao i prikaz razvoja mikroporoznih i mezoporoznih materijala, od otkrića prirodnih zeolita do sinteze novih materijala sa strukturnim svojstvima zeolita.

Teorijski deo se sastoji iz dva poglavlja. U prvom poglavlju detaljno je opisana kristalna struktura prirodnog klinoptilolita i hojlandita, kao i nekoliko zeolita značajnih za izradu same teze i industrijsku primenu, kao što su sodalit, fožasit, zeolit A i ZSM-5. U nastavku su razmatrana najvažnija svojstva zeolita: jono-izmenjivačka, kiselo-bazna i adsorpciona. Kroz veliki broj

literaturnih navoda naglašen je značaj prirodnog zeolita - klinoptilolita kao jono-izmenjivača u postupcima prečišćavanja otpadnih voda kao i mogućnost njegove regeneracije. U cilju sagledavanja mehanizma vezivanja toksičnih jona za zeolit detaljno su prikazani kinetički modeli koji su primenjeni u obradi ekperimentalnih podataka: Lagergrenovi modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, Elovičev model i model međučestične difuzije. Takođe, dati su i modeli kojima se u literaturi prikazuje proces desorpcije aktivnih komponenata sa čvrstih nosača: Higučijev i Korsmajer-Pepasov. Za ispitivanje termodinamičkih parametara procesa adsorpcije u radu su korišćene i opisane Lengmirova, Frojndlihovala, Temkinova i Sipsova adsorpciona izoterma. S obzirom na značaj koji zeoliti imaju kao katalizatori, detaljno su opisani postupci prevođenja zeolita u protonovan oblik, tzv. „H-oblik“, kao i metode koje se koriste u karakterizaciji kiselih centara. U posebnom odeljku objašnjena je poroznost zeolita kao i mogućnost modifikacije zeolitne rešetke u cilju povećanja otvora na ulazu u kanale i šupljine rešetke.

U okviru poglavlja u kome su prikazana adsorpcionih svojstva zeolita, kandidatkinja je detaljno prikazala postupke koji se primenjuju u modifikaciji površine zeolita u cilju povećanja adsorpcionog kapaciteta. U delu koji se bavi primenom zeolita dat je prikaz značajnijih oblasti u kojima su prirodni i sintetički zeoliti u novije vreme našli primenu: skladištenje gasova, kataliza, separacija i jonska izmena. Pored toga, kroz pregled literature navedeni su rezultati novijih istraživanja koji upućuju na mogućnost primene zeolita u farmaciji i poljoprivredi, kao nosača aktivnih supstanci – farmakološki aktivnih supstanci, pesticida, mineralnih đubriva i sl. Takođe, u ovom delu je istaknut značaj nanokristalnih zeolita kao novih materijala.

Drugo poglavlje *Teorijskog dela* obuhvata detaljan opis strukturnih svojstava mikroporoznih neorganskih polimera na bazi fosfata. Prikazana su svojstva alumofosfata i njihovih metal-supstituisanih proizvoda, cinkfosfata, galofosfata kao i poroznih metal-organskih jedinjenja. U okviru odeljka u kome je prikazana sinteza detaljno je opisan hidrotermalni postupak kristalizacije ovih materijala, uloga strukturnih usmerivača (templata) pri kristalizaciji, uticaj fluorid-jona na kristalizaciju poroznih fosfata, temperature i drugih parametara sinteze. Prikazan je i postupak jonotermalne sinteze zasnovan na primeni jonskih tečnosti koje ostvaruju dvojni ulogu: rastvarača i templata. Strukturna i hemijska raznolikost poroznih fosfata prikazana je kroz njihovu primenu u katalizovanim reakcijama, ali i u reakcijama adsorpcije i separacije.

Ekspperimentalni deo sadrži prikaz primenjenih postupaka modifikacije prirodnog zeolita, postupka hidrotermalne sinteze fosfata u prisustvu 3-metilaminopropilamina kao strukturnog usmerivača i primenjene metode karakterizacije. Opisan je i postupak vezivanja salicilat-, selenit- i selenat-jona za modifikovan prirodni zeolit, ispitivanje kinetike adsorpcije i desorpcije ovih jona sa površine zeolita. Takođe, opisan je postupak ispitivanja antibakterijske aktivnosti klinoptilolita za koji je adsorbovan salicilat-jon, kao i mogućnost primene klinoptilolita obogaćenog selenom u uzgoju medicinski značajnih gljiva.

Dobijeni produkti okarakterisani su sledećim metodama: rendgenske difrakcije praha (XRPD); termičke analize (TG-DTG) i termičke analize sa masenom spektrometrijom (TG-MS), infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), elektronske mikroskopije sa energodisperzivnim detektorom X-zraka (EDS), proširene rendgenske spektroskopije za detalje strukture (EXAFS i XANES), nuklearne-magnetne rezonantne spektroskopije (NMR) u čvrstom stanju, transmisione elektronske mikroskopije (TEM). Površina uzoraka i njihova poroznost analizirana je BET-metodom, dok je koncentracija korišćenih rastvora određivana metodama tačne hromatografije sa ultraljubičastim detektorom (HPLC-UV) i atomske apsorpcione spektroskopije (AAS).

Poglavlje *Rezultati i diskusija* sastoji se iz dve celine u okviru kojih su detaljno prikazani i analizirani dobijeni rezultati.

U prvom delu prikazani su rezultati mineraloškog ispitivanja zeolitskog tufa iz rudnika Zlatokop koji je korišćen kao izvor klinoptilolita. Elementni sastav klinoptilolita u tufu određen je EDS-metodom kao molski odnos Si/Al čija vrednost (4,95) ukazuje na dobar jono-izmenjivački kapacitet klinoptilolita u ovom tufu. Termičkom analizom utvrđen je sadržaj vode u kristalnoj rešetki klinoptilolita i njegova termička stabilnost proverom kristaliničnosti nakon zagrevanja na 1000 °C.

Tuf je modifikovan na dva načina: benzalkonijum-hloridom i gvožđe(III)-oksidom. Modifikacija benzalkonijum-hloridom imala je za rezultat dobijanje adsorbenta sa dobrim adsorpcionim kapacitetom u odnosu na salicilat-jone iz vodenog rastvora. Utvrđeno je da sa porastom

početne koncentracije raste masa vezanog salicilata (SA). Metodom HPLC-UV određeno je da se iz rastvora čija je početna koncentracija $500 \mu\text{g cm}^{-3}$ vezuje 13 mg SA g^{-1} , dok se iz rastvora konc. $1000 \mu\text{g cm}^{-3}$ vezuje 19 mg SA g^{-1} . Modifikovani zeolit sa 19 mg SA g^{-1} ispitan je kao model-sistem za kontrolisano otpuštanje salicilata za koji je poznato da ima antipiretsko dejstvo, ali da je u vodi prisutan kao zagađivač nove vrste. Pokazano je da se desorpcija dešava u dva koraka, kao i to da je prvi korak kontrolisan procesom difuzije. Dobijeni rezultati ispitivanja kinetike desorpcije pokazali su najbolju saglasnost sa Korsmajer-Pepasovim kinetičkim modelom. Ovaj proizvod ispitan je i kao dezificijens u odnosu na Gram-negativne i Gram-pozitivne bakterije (*Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*). Baktericidni efekat zapažen je u odnosu na *Staphylococcus aureus*. U radu je zaključeno da prirodni zeolit modifikovan benzalkonijum-hloridom može da posluži kao nosač salicilata, i za kontrolisano otpuštanje ovog jona. S druge strane, ovako modifikovani zeolit mogao bi da se koristi i kao adsorbent za uklanjanje farmakološki aktivnih komponenti iz komunalnih otpadnih voda.

Klinoptilolit modifikovan gvožđe(III)-oksidom pokazao je dobra adsorpciona svojstva u odnosu na selenit- i selenat-jone. Modifikovan zeolit detaljno je okarakterisan dostupnim spektroskopskim tehnikama koje su uključile i primenu EXAFS i XANES-metoda. Zaključeno je da se modifikacijom gvožđe(III)-oksidom na površini klinoptilolita obrazuje tanak film sačinjen od nanočestica hidratisanog gvožđe(III)-oksida. Selen se za adsorbent vezuje kao ligand, tj. obrazujući oksokomplekse sa atomima gvožđa. Utvrđeno je da kinetika adsorpcije i desorpcije selenit- i selenat-jona sledi Lagergrenov model pseudo-drugog reda. Se-obogaćeni zeolitski adsorbent je u nastavku istraživanja ispitan kao dodatak supstratu za uzgoj medicinski značajne gljive *Pleurotus ostreatus* (bukovače). Analizom osušenog biomaterijala utvrđeno je da koncentracija selena u gljivama iznosi preko $200 \mu\text{g Se g}^{-1}$ suve materije. Ovaj rezultat je ukazao da modifikovan prirodni zeolit može da bude ne samo adsorbent za uklanjanje selena iz otpadnih voda, već i nosač selena za gajenje Se-obogaćene bukovače.

U drugom delu *Rezultata i diskusije* predstavljeni su rezultati sinteze i karakterizacije novih jedinjenja na bazi fosfata koji su dobijeni u prisustvu 3-metilaminopropilamina (MPA) kao strukturnog agensa.

Detaljnijom strukturnom analizom utvrđeno je da se kristalizacijom alumofosfata u prisustvu MPA može dobiti mikroporozni alumofosfat AIPO-21, koji nema svoj strukturni analog među alumosilikatima. U osmočlanim prstenovima trodimenzionalne rešetke opisan je položaj protonovanih MPA-jona. Ispitana je termička razgradnja MPA u cilju dobijanja poroznog materijala i na osnovu rezultata termičke analize izračunate su vrednosti energije aktivacije. Zaključeno je da između MPA-katjona i alumofosfatne rešetke postoje jake vodonične veze čijim raskidanjem, kao i razgradnjom MPA, dolazi do transformacije kristalne strukture AIPO-21 u AIPO-25. U radu je ispitano i kako prisustvo florid-jona utiče na kristalizaciju ovog alumofosfata. Opisan je kristalni fluoroalumofosfat - izostrukturan sa mikroporoznim fluorogalofosfatom, ULM-3. Zaključeno je da fluorid-joni imaju takođe ulogu strukturnog usmerivača. Opisano je da u rešetki fluorid-joni premošćuju atome aluminijuma, obrazujući veze Al-F-Al. Tokom termičkog tretmana, razgradnje MPA i raskidanja fluoridnih mostova kristalna struktura ovog alumofosfata se urušava. Na osnovu rezultata termičke analize izračunata je vrednost energije aktivacije i zaključeno je da pored vodoničnih veza u rešetki postoje jake elektrostatičke interakcije između negativno naelektrisane rešetke i protonovanih MPA-jona.

Tri različita metal-supstituisana alumofosfata [Co(II), Cr(III) i Mn(II)] su takođe sintetisana u ovom radu u cilju dobijanja katalitički aktivnih materijala. Najveći procenat zamene Al-jona jonima prelaznih elemenata ostvaren je u slučaju Mn(II). Zaključeno je da su svi dobijeni proizvodi izostrukturalni sa AIPO-21. U prisustvu florid-jona, sa Co(II)- i Cr(III)-jonima dobijeni su fluoroalumofosfati izostrukturalni sa ULM-3.

U istraživanjima je dobijen i jedan cinkofosfat sa MPA kao templatom. Građa ovog proizvoda okarakterisana je kao slojevita, a struktura ovog fosfata nije do sada bila poznata. Detaljnijom strukturnom analizom pokazano je da su cinkofosfatni slojevi $[\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{2-}$ makroanioni nastali povezivanjem četvoročlanih prstenova. Dvostruko protonovan MPA sa slojevima ostvaruje jake vodonične i elektrostatičke interakcije.

U poglavlju *Zaključak* sumirani su dobijeni rezultati, jasno i pregledno.

Navedena *Literatura* (243 citata) obuhvata radove iz oblasti istraživanja i pokriva sve delove disertacije.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1 Savremenost i originalnost

Istraživanja prikazana u ovoj tezi su originalna i u skladu sa savremenim istraživanjima u ovoj oblasti. Prirodni zeoliti, zbog jedinstvenih fizičko-hemijskih svojstava i činjenice da su jeftini i lako dostupni, poslednjih godina se intenzivno istražuju sa stanovišta primene u različitim oblastima kao ekološki prihvatljiv materijal. Klinoptilolit je jedan od najrasprostranjenijih prirodnih zeolita za koji su mnogobrojna istraživanja pokazala da nije štetan po zdravlje ljudi i životinja. Republika Srbija raspolaže značajnim količinama prirodnog zeolita i kroz originalan pristup dat je značajan doprinos valorizaciji ovog minerala.

Pored toga, postupci za prečišćavanje otpadnih voda kontaminiranih supstancama koje su proizvodi metabolizma farmaceutski aktivnih komponenti poslednjih godina su predmet mnogobrojnih istraživanja. Ova vrsta zagađivača (tzv. novi zagađivači) ne može se ukloniti konvencionalnim postupcima obrade otpadnih voda i veliki broj istraživanja usmeren je ka iznalaženju efikasnih i ekonomski prihvatljivih postupaka. U radu je prikazano da se iz klinoptilolita jednostavnim postupcima mogu dobiti novi adsorbenti koji se mogu koristiti u postupcima zasnovanim na adsorpciji. Osim toga, ispitane su i mogućnosti primene istrošenih adsorbenata. Zeolit sa salicilatom pokazao je antibakterijsku aktivnost u odnosu na bakterije: Gram-negativnu *Escherichia coli* i Gram-pozitivnu *Staphylococcus aureus*, najčešće prisutne u komunalnim otpadnim vodama. Zeolit sa selenom primenjen je kao aditiv supstratu za uzgoj medicinski značajnih gljiva koje su neorganski selen prevele u korisne selenoproteine.

U nastavku disertacije primenom hidrotermalne sinteze dobijeno je nekoliko mikroporoznih neorganskih polimera na bazi fosfata, od kojih je za jedan proizvod utvrđeno da predstavlja novo kristalno jedinjenje.

3.2 Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U doktorskoj disertaciji citirana su 243 literaturna navoda od kojih najveći broj čine radovi iz poslednjih pet godina, objavljeni u vodećim naučnim časopisima međunarodnog značaja.

Tokom izrade doktorske disertacije kandidatkinja je pregledala i koristila dostupnu literaturu vezanu za svojstva i primenu prirodnih zeolita, pre svega za primenu zeolita kao jono-izmenjivača i adsorbenata. Osim toga, kandidatkinja je u radu prikazala i detaljan pregled rezultata istraživanja vezanih za sintezu i primenu mikroporoznih neorganskih polimera na bazi fosfata. Navedene reference sadrže veliki broj novijih eksperimentalnih istraživanja u oblasti sinteze i karakterizacije materijala na bazi fosfata sa primenom u katalizi, adsorpciji i separaciji, kao i za skladištenje gasova poput vodonika ili metana. Prikazani rezultati su temeljno analizirani i upoređeni sa rezultatima koje je kandidatkinja dobila tokom svojih eksperimenata.

Iz obrazloženja predložene teme doktorske disertacije i objavljenih radova koje je kandidatkinja priložila, kao i iz prikaza literature koja je korišćena tokom istraživanja, može se konstatovati da kandidatkinja dobro poznaje predmetne oblasti istraživanja i aktuelno stanje istraživanja u ovoj oblasti.

3.3 Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

Kandidatkinja je u doktorskoj disertaciji koristila različite raspoložive i dostupne eksperimentalne tehnike kako bi što detaljnije okarakterisala dobijene proizvode. Sam postupak modifikacije klinoptilolita, kao i sinteza mikroporoznih fosfata, izveden je na optimalan način.

Zeolitski tuf okarakterisan je metodom rendgenske difrakcije praha u cilju kvalitativne i kvantitativne mineraloške analize. Kristalna građa sintetisanih fosfata takođe je ispitana rendgenskom difrakcijom praha, a gde je bilo moguće, kristalografski položaji atoma u alumofosfatnoj rešetki određeni su Ritveldovom metodom utanjavanja. Termogravimetrijskom analizom ispitana su termička svojstva proizvoda, dok je masenom spektrometrijom izvršena analiza gasova koji nastaju tokom termičke obrade. Infracrvenom spektroskopijom utvrđeno je prisustvo značajnih funkcionalnih grupa. Morfologija dobijenih proizvoda i veličina kristala određena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Detalji na površini zeolita analizirani su transmissionom elektronskom

mikroskopijom, a elektronskom difrakcijom utvrđena je kristaliničnost čestica na površini klinoptilolita. Nuklearno-magnetno-rezonantnom spektroskopijom u čvrstom stanju detaljno je ispitana građa alumofosfata i fluoroalumofosfata. Metodom proširene rendgenske spektroskopije za detalje strukture ispitane su interakcije adsorbat-adsorbent. Specifična površina uzoraka izmerena je BET-metodom, dok su zapremina i površina mezopora određene BJH-metodom. Elementnom C,H,N-analizom određen je maseni udeo ugljenika, vodonika i azota na osnovu kojih je izračunata koncentracija organske komponente u uzorcima.

Metodom tečne hromatografije visoke performanse sa ultraljubičastim detektorom merena je koncentracija salicilat-jona u vodenim rastvorima. Koncentracija seleno merena je metodom atomske apsorpcione spektroskopije sa primenom plamene i hidridne tehnike.

3.4 Primenljivost ostvarenih rezultata

Na osnovu prikazanih i do sada publikovanih rezultata proizašlih iz ove disertacije, može se zaključiti da je kandidatkinja ostvarila značajan doprinos u oblasti dobijanja novih materijala na bazi prirodnog zeolita, kao i u optimizaciji uslova sinteze fosfatnih materijala sa strukturnim svojstvima zeolita.

Rezultati i zaključci koji su izneti u disertaciji ukazuju na perspektivnost primene klinoptilolita kao nosača aktivnih komponenti za primenu u farmaciji i poljoprivredi, ali i kao adsorbenata u postupcima prečišćavanja otpadnih voda.

U disertaciji je posebna pažnja posvećena primeni zeolita sa gledišta principa Zelene hemije: postignuti su značajni rezultati kada je u pitanju mogućnost dalje primene istrošenih adsorbenata.

Kao relativno jeftina sirovina, 3-metilaminopropilamin iskorišćen je za sintezu različitih mikroporoznih materijala na bazi fosfata. Pokazano je da se promenom uslova sinteze mogu dobiti materijali različite strukturne građe što pruža mogućnost različite upotrebe.

Konačno, verifikacija dobijenih rezultata ove disertacije ostvarena je kroz publikovanje radova u vrhunskim međunarodnim časopisima, kao i kroz prikaz dobijenih rezultata na međunarodnim skupovima.

3.5 Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidatkinja Sanja Jevtić je tokom izrade doktorske disertacije pokazala kreativnost, stručnost i samostalnost u realizaciji eksperimenata, u izboru i korišćenju različitih metoda karakterizacije i kritičkoj analizi ostvarenih rezultata. Na osnovu svega prikazanog, Komisija smatra da kandidatkinja Sanja Jevtić poseduje sve kvalitete koji su neophodni za samostalan naučno-istraživački rad.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1 Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

U doktorskoj disertaciji ostvareni su sledeći naučni doprinosi:

- optimizovani su postupci za modifikaciju zeolitskog tufa, odnosno klinoptilolita, u cilju dobijanja novih adsorbenata.
- dobijeni adsorbenti su detaljno okarakterisani što je veliki doprinos kada se ima u vidu njihova praktična primena.
- detaljno je ispitana kinetika adsorpcije i desorpcije različitih jona za dobijene adsorbente što daje veliki doprinos poznavanju mehanizma vezivanja različitih anjona za adsorbente na bazi zeolita.
- rezultati dobijeni kroz ispitivanja istrošenih adsorbenata u oblasti antibakterijskog delovanja i kao aditiva supstratima za uzgoj medicinskih gljiva veliki su doprinos ostvarivanju principa Zelene hemije.
- značajan doprinos ogleđa se i u optimizaciji postupaka sinteze poroznih fosfata.
- prvi put je detaljno ispitano 3-metilaminopropilamin kao strukturni usmerivač: njegova uloga pri kristalizaciji kao i interakcije sa metal-fosfatnom rešetkom.
- rezultati karakterizacije dobijenih materijala dali su značajan doprinos razumevanju složenosti procesa kristalizacije i nukleacije ovih neorganskih polimera kristalne građe.

4.2 Kritička analiza rezultata istraživanja

Istraživanja u okviru disertacije koncipirana su na osnovu jasno definisanih ciljeva i detaljne analize literaturnih podataka. U tezi je primenjena savremena metodologija istraživanja i karakterizacije i po prvi put su detaljno ispitane interakcije adsorbat-adsorbent na bazi klinoptilolita iz ležišta u Srbiji. Pored toga, detaljno su analizirani rezultati ispitivanja kinetike adsorpcije i desorpcije i kritički su sagledani u odnosu na rezultate drugih autora dobijene za slične eksperimentalne sisteme. Može se konstatovati i da pojedini rezultati, naročito oni koji se odnose na novu upotrebu istrošenih adsorbenata, predstavljaju značajan iskorak u odnosu na do sada objavljene radove drugih autora.

U delu teze koji se bavi sintezom fosfata sa strukturnim svojstvima zeolita, ispitana je uloga 3-metilaminopropilamina kao strukturnog usmerivača, analiziran je veliki broj sintetisanih fosfata i dobijen jedan nov kristalni proizvod. Pokazano je da su interakcije strukturnog usmerivača sa neorganskim delom rešetke od presudnog značaja za stabilnost kristalnog sistema.

4.3 Verifikacija rezultata u časopisima i saopštenjima na konferencijama

Kandidatkinja Sanja Jevtić je rezultate istraživanja iz ove disertacije potvrdila kroz njihovo objavljivanje u vrhunskim i istaknutim časopisima međunarodnog značaja, kao i kroz saopštenja na nekoliko međunarodnih i nacionalnih skupova.

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21):

1. **Jevtić, S.**, Arčon, I., Rečnik, A., Babić, B., Mazaj, M., Pavlović, J., Matijašević, D., Nikšić, M., Rajić, N.: The iron(III)-modified natural zeolitic tuff as an adsorbent and carrier for selenium oxyanions, *-Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 197, pp. 92-100, 2014 (**IF: 3,209**) (ISSN: 1387-1811).
2. **Jevtić, S.**, Grujić, S., Hrenović, J., Rajić, N.: Surfactant-modified clinoptilolite as a salicylate carrier, salicylate kinetic release and its antibacterial activity, *-Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 159, pp. 30-35, 2012 (**IF: 3,365**) (ISSN: 1387-1811).
3. Rajić, N., Stojaković, Đ., **Jevtić, S.**, Zabukovec-Logar, N., Kovač, J., Kaučić, V.: Removal of aqueous manganese using the natural zeolitic tuff from the Vranjska Banja deposit in Serbia, *-Journal of Hazardous Materials*, vol. 172, pp. 1450-1457, 2009 (**IF: 4,144**) (ISSN: 0304-3894).

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22):

1. Zabukovec-Logar, N., Mali, G., Rajić, N., **Jevtić, S.**, Rangus, M., Golobič, A., Kaučić, V.: Structure investigation of fluorinated aluminophosphate ULM-3 Al templated by 3-methylaminopropylamine, *-Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, pp. 1055-1062, 2010 (**IF: 2,261**) (ISSN: 0022-4596).
2. Stojaković, Đ., Rajić, N., **Šajić, S.**, Zabukovec-Logar, N., Kaučić, V.: A kinetic study of the thermal degradation of 3-methylaminopropylamine inside $AlPO_4-21$, *-Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 87, no. 2, pp. 337-341, 2007 (**IF: 1,483**) (ISSN: 1388-6150).

Rad u međunarodnom časopisu (M23):

1. **Jevtić, S.**, Rajić, N., Kaučić, V.: 3-(Methylamino)propylamine as a templating agent in the synthesis of phosphate-based inorganic polymers, *-Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 78, no. 12, pp. 1893-1909, 2013 (**IF: 0,889**) (ISSN: 0352-5139).
2. Rajić, N., Zabukovec-Logar, N., Stojaković, Đ., **Šajić, S.**, Golobič, A., Kaučić, V.: Hydrothermal synthesis and structure of a new layered zincophosphate intercalated with 3-methylaminopropylamine cations, *-Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 70, no. 4, pp. 625-633, 2005 (**IF: 0,389**) (ISSN: 0352-5139).
3. Rajić, N., Zabukovec-Logar, N., Golobič, A., Stojaković, Đ., **Šajić, S.**, Kaučić, V.: $(C_4H_{12}N_2)[Zn_2(PO_4)(HPO_4)(H_2PO_4)]$, a layered zinc phosphate with intercalated *N*-methylpropane-1,3-diaminium cations, *-Acta Crystallographica Section E*, vol. E61, pp. m1354-m1356, 2005 (**IF: 0,581**) (ISSN: 1600-5368).
4. Rajić, N., Stojaković, Đ., **Jevtić, S.**, Zabukovec-Logar, N., Mali, G., Kaučić, V.: On the thermal degradation of 3-methylaminopropylamine captured inside the aluminum phosphate analog of ULM-3, *-Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 101, pp. 919-924, 2010 (**IF: 1,752**) (ISSN: 1388-6150).

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33):

1. **Jevtić, S.**, Grujić, S., Mali, G., Rajić, N.: "Surfactant-modified natural clinoptilolite as a carrier for controlled release of aspirin" -*4th Slovenian-Croatian Symposium on Zeolites*, 17-18. oktobar 2011, Ljubljana, Slovenija, u T. Antonić Jelić, N. Vukojević Medvidović, N. Novak Tušar and J. Bronić (editori), Institut Ruđer Bošković, Zagreb, 2011, str. 77-80 (ISBN: 978-953-55373-3-5).
2. **Jevtić, S.**, Pavlović, J., Matijašević, D., Arčon, I., Nikšić, M., Rajić, N.: "Selenium removal from aqueous medium by iron-modified natural clinoptilolite and a possible use of the selenium-loaded clinoptilolite" -*5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites*, 30. maj - 2. jun 2013, Zlatibor, Srbija, u N. Rajić, J. Bronić, N. Zabukovec-Logar (editori), Zeolitsko društvo Srbije, Beograd, 2013, str. 40-43 (ISBN: 978-86-82139-41-6).
3. Hrenović, J., Milenković, J., **Jevtić, S.**, Goić-Barišić, I., Rajić, N.: "Modified zeolitized tuffs in control of pathogenic bacteria" -*5th Serbian-Croatian-Slovenian Symposium on Zeolites*, 30. maj - 2. jun 2013, Zlatibor, Srbija, u N. Rajić, J. Bronić, N. Zabukovec-Logar (editori), Zeolitsko društvo Srbije Beograd, 2013, str. 15-18. (ISBN: 978-86-82139-41-6).
4. Milovanović, J., **Jevtić, S.**, Milenković, J., Pavlović, J., Hrenović, J., Rajić, N.: "Efikasnost srbijanskog zeolita u poboljšanju kvaliteta pijaće vode" -*XIII međunarodna konferencija Vodovodni i kanalizacioni sistemi*, 22-24. maj 2013., Jahorina, Pale, Zbornik radova, str. 67-72 (ISBN: 978-86-82931-58-4).

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):

1. **Šajić, S.**, Rajić, N., Zabukovec-Logar, N., Stojaković, Đ., Golobić, A., Kaučić, V.: "Hydrothermal Synthesis and Structure of a Novel Organically Templated Zincophosphate" -*4th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries ICOSECS 4*, Beograd, 18-21. jul 2004, Vol. II, str. 129.
2. Rajić, N., Stojaković, Đ., **Šajić, S.**, Zabukovec-Logar, N., Kaučić, V.: "Mechanism and kinetic study of the decomposition of 3-methylaminopropylamine inside AlPO₄-21" -*3rd FEZA Conference*, Prag, 23-26. avgust, 2005, Book of abstracts and recent research reports, str. 1.
3. **Šajić, S.**, Rajić, N., Stojaković, Đ.: "A Templating role of 3-methylaminopropylamine in the synthesis of open-framework phosphate-based materials" -*The Eight Yugoslav Materials Research Society Conference YUCOMAT 2006*, Herceg Novi, 4-8. septembar 2006, str. 86.
4. Rajić, N., **Šajić, S.**, Stojaković, Đ.: "A Kinetic study of a guest-host interaction inside a 3-D zincophosphate" -*The Eight Yugoslav Materials Research Society Conference YUCOMAT 2006*, Herceg Novi, 4-8. septembar 2006, str. 124.
5. **Jevtić, S.**, Rajić, N., Stojaković, Đ.: "On the preparation of open-framework manganese(II)-substituted aluminophosphate" -*The Ninth Yugoslav Materials Research Society Conference YUCOMAT 2007*, Herceg Novi, 10-14. septembar 2007, str. 118.
6. **Jevtić, S.**, Rajić, N., Stojaković, Đ., Zabukovec-Logar, N., Meden, A., Kaučić, V.: "Open-framework fluorinated aluminium phosphate – the analogue of the gallophosphate ULM-3" -*The Tenth Annual Conference YUCOMAT 2008*, Herceg Novi, 8-12. septembar 2008, str. 142.
7. **Jevtić, S.**, Grujić, S., Rajić, N.: "A study of the release of aspirin from modified surface of the natural clinoptilolite" -*IV International Conference on Medical Geology GeoMed 2011*, Bari, Italija, 20-25. septembar 2011, str. 203.
8. Rac, V., **Jevtić, S.**, Bennici, S., Rajić, N., Rakić, V., Aurox, A.: "Catalytic conversion of salicylic acid on iron-containing molecular sieves", -*7th International Conference on Environmental Catalysis*, Lyon, France, 2-6. septembar 2012, Book of Abstracts, str. 19.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M63):

1. **Jevtić, S.**, Pavlović, J., Matijašević, D., Nikšić, M., Rajić, N.: "Primena prirodnog zeolita za uklanjanje toksičnih anjona iz otpadnih voda" -*Konferencija Kvalitet vode u sistemima vodovoda i vode u industriji*, Beograd, 8-9. novembar 2012, Zbornik radova, str. 133-140 (ISBN: 978-86-882931-54-6).

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64):

1. Šajić, S., Mali, G., Rajić, N., Kaučić, V.: „3-metilaminopropilamin kao strukturni usmerivač u kristalizaciji poroznog alumofosfata i kobalt-supstituisanog alumofosfata” -43. *Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd, 24. i 25. januar 2005, str. 14.
2. Šajić, S., Rajić, N., Kaučić, V.: „Dobijanje hrom(III)-supstituisanih alumofosfata u prisustvu 3-metilaminopropilamina, -44. *Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Beograd, 6. i 7. februar 2006, str. 37.
3. Šajić, S., Rajić, N.: „3-metilaminopropilamin kao strukturni usmerivač u sintezi poroznih metalofosfatnih materijala” -5. *Seminar mladih istraživača*, Beograd, SANU, 25 i 26. decembar 2006.
4. Samardžić, D., Jevtić, S., Stojaković, Đ., Rajić, N.: „Uklanjanje mangan(II)-jona pomoću prirodnih zeolita sa lokaliteta Vranjska Banja” -*Čistije tehnologije i novi materijali - put u održivi razvoj*, Beograd, 27-28. novembar 2008, str. 81.
5. Jevtić, S., Grujić, S., Mali, G., Rajić, N.: ”Controlled release of aspirin from surfactant-modified natural zeolite” -10. *Seminar mladih istraživača*, Beograd, SANU, 21-23. decembar 2011, str. 3.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu izloženog može se zaključiti da doktorska disertacija Sanje Jevtić, pod naslovom „**Sinteza i karakterizacija materijala nastalih modifikacijom prirodnog zeolita (klinoptilolita) i mikroporoznih fosfata sa strukturom zeolita**” predstavlja značajan i originalan naučni doprinos u oblasti Hemija i hemijska tehnologija (uža oblast Neorganska hemija), što je potvrđeno objavljivanjem radova u vrhunskim naučnim časopisima međunarodnog značaja i saopštavanjem rezultata na međunarodnim skupovima. Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da podnetu doktorsku disertaciju Sanje Jevtić, pod naslovom „**Sinteza i karakterizacija materijala nastalih modifikacijom prirodnog zeolita (klinoptilolita) i mikroporoznih fosfata sa strukturom zeolita**” prihvati, izloži na uvid javnosti i nakon isteka zakonom predviđenog roka uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu, te da nakon završetka ove procedure pozove kandidata na usmenu odbranu disertacije, pred komisijom u istom sastavu.

Beograd,
25.05.2015.

Članovi komisije:

Prof. dr Nevenka Rajić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Prof. dr Đorđe Janačković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Prof. dr Jasna Đonlagić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Nataša Zabukovec Logar, vanredni profesor
Univerzitet u Novoj Gorici i viši naučni saradnik Hemijskog instituta u Ljubljani