НАСТАВНО - НАУЧНОМ ВЕЋУ УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ-ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА

Предмет: Извештај о оцени научне заснованости и оправданости предложене теме за израду докторске дисертације кандидата Миомира П. Крсмановића, мастер хемичара, студента докторских академских студија, смер „Хемија“, Универзитета у Београду - Хемијског факултета

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду-Хемијског факултета одржаној 09.05.2025. године, изабрани смо за чланове Комисије за подношење извештаја о оцени научне заснованости и оправданости предложене теме за израду докторске дисертације кандидата Миомира П. Крсмановића, мастер хемичара, пријављене под насловом:

„Употреба никла из отпадних вода за добијање никал алуминатног спинела и његова потенцијална примена као термостабилног керамичког пигмента”

На основу поднете и прикупљене документације, као и увида у досадашњи рад кандидата, подносимо Наставно-научном већу Хемијског факултета следећи:

ИЗВЕШТАЈ

А. Биографски подаци о кандидату

Миомир П. Крсмановић је рођен 23.02.1994. године у Бијељини, Република Српска. Основну школу и Пољопривредну и медицинску школу, смер фармацеут, завршио је у Бијељини. Основне академске студије на студијском програму „Хемија“ Хемијског факултета Универзитета у Београду уписао је школске 2016/17. године, а завршио их школске 2020/2021 са просечном оценом 8,09 (осам и 9/100), одбраном завршног рада под насловом „Синтеза и карактеризација аренских комплекса рутенијума(II) са 2-амино-5-хлоропиридином“ на Катедри за општу и неорганску хемију, са оценом 10 (десет), чиме је стекао звање дипломирани хемичар. Мастер академске студије је уписао 2021. године на студијском програму „Хемија“ Хемијског факултета Универзитета у Београду. Завршио их је школске 2021/2022 године са просечном оценом 10 (десет) током студија, одбраном дипломског рада под насловом „Електрохемијска и спектрофотометријска карактеризација интеракција полипиридинских аренских комплекса рутенијума(II) са ДНК“ са оценом 10 (десет) на Катедри за аналитичку хемију, чиме је стекао звање мастер хемичар.

Од 16.01.2022. године Миомир П. Крсмановић је запослен као истраживач-приправник на Институту за нуклеарне науке „Винча“-Институту од националног значаја за Републику Србију. Ангажован је на истраживачкој теми „Структурна керамика на бази алуминосиликата“. Кандидат Миомир П. Крсмановић бави се научно-истраживачким радом из области науке о материјалима и хемије животне средине. Досадашњи рад кандидата је углавном био посвећен синтези и карактеризацији керамичких материјала.

Б. Објављени научни радови и саопштења

Кандидат Миомир П. Крсмановић је коаутор објављеног научног рада у врхунском међународном часопису. Коаутор је три саопштења саопштених на међународном скуповима, а штампаних у изводима..

Целокупна библиографија докторанда, категорисана према Правилнику о стицању истраживачких и научних звања (Сл. гласник РС, бр 159/2020-82), дата је у Прилогу 1 овог извештаја.

В. Образложење теме

1. **Научна област:** Хемијске науке

   Ужа научна област: Примењена хемија

2. **Предмет научног истраживања**

Предмет истраживања предложене докторске дисертације ће бити синтеза, термичка обрада, физичко-хемијска, структурна и колориметријска анализа материјала у које су уграђени јони никла. Истраживања у оквиру ове докторске дисертације ће бити подељена у две целине.

Прва целина унутар предложеног истраживања ће обухватити уклањање јона никла поступком јонске измене на повишеној температури, помоћу зеолита као јоноизмењивачког материјала, из раствора никал(II)-сулфата, као имитације отпадне воде настале током и након поступка никловања, као и из стварне отпадне воде настале током поступка никловања. Након поступка јонске измене узорци никал-измењеног зеолита ће бити жарени на температурама у интервалу од 900°C до 1300°C, са циљем добијања стабилне структуре никал(II)-алуминатног спинела.

Друга предвиђена целина унутар предложеног истраживања ће обухватати стабилизацију јона никла из сувог остатка отпадне воде настале у процесу никловања методом реакционог синтеровања. Узорци сувог остатка настали упаравањем отпадне воде ће бити мешани са алуминијум(III)-оксидом (алумином), након чега ће бити жарени на температурама од 900°C до 1300°C такође са циљем добијања никал(II)-алуминатног спинела као стабилне структуре.

Након термичког третмана наведених узорака анализираће се њихова структура, физичко-хемијске и колориметријска својства различитим методама.

3. **Научни циљ истраживања**

Главни циљ ове докторске дисертације је уклањање и искоришћење никал(II)-јона из отпадних материјала за добијање једињења стабилне никал-алуминатне ($NiAl_2O_4$) спинел(не) структуре, која би могла да буде примењена као термостабилни керамички пигмент. Остваривање зацртаног циља је у складу са основним принципима циркуларне економије и одрживе хемије, пошто би се у једном процесу, истовремено, решили проблеми пречишћавања појединих индустријских отпадних вода, али и развили нови функционални материјали.

Да би се постигао овај амбициозни циљ предложени су следећи специфични кораци или подциљеви:

- Уклањање јона никла поступком јонске измене, уз коришћење зеолита као јоноизмењивачких материјала, из водених раствора никал(II)-сулфата и отпадне воде добијене током процеса никловања, те њихова имобилизација у стабилну структуру добијену помоћу термички индуковане фазне трансформације зеолита;

- Стабилизација и искоришћење јона никла из сувог остатка отпадне воде настале у процесу никловања поступком реактивног синтеровања;

- Утврђивање утицаја уграђивања јона никла и термички индукованих фазних трансформација на структуру зеолита и на формирање стабилне керамичке структуре.

4. Методе истраживања

Као полазни материјали за синтезу керамичких стабилних једињења који садрже никал користиће се комерцијално доступни зеолити (са однос Si/Al мањи од 2) и алуминијум(III)-оксид у праху (алумина).

Зеолит ће се користити као јоноизмењивач у процесу јонске измене на повишеној температури са раствором никал(II)-сулфата који ће представљати имитацију отпадне воде настале током и након поступка никловања, као и са реалном отпадном воде насталом током и након овог поступка. Након јонске измене ће узорци никал-измењеног зеолита бити испирани до негативне реакције на хлориде и сушени у сушници на температури од 70°C у трајању од 24 сата.

Упаравањем отпадне воде након никловања ће се добити суви остатак у облику праха који ће се мешати у ролеру са куглицама са алуминијум(III)-оксидом. Хомогенизовани узорци ће бити сушени у сушници на температури од 70°C у трајању од 24 сата.

Након тога ће се вршити термички третман припремљених узорака, како зеолитских, тако и сувог остатка, у лабораторијској пећи са програмираним загревањем у температурном интервалу од 900ºC до 1300ºC, при брзини загревања од 5ºC/мин и са задржавањем од два сата на максималној температури. Узорци ће бити хлађени брзини од 10ºC/мин до собне температуре.

Након синтезе узорака ће се вршити њихова карактеризација, и то:

- Хемијски састав алуминосиликатних материјала пре и након поступка јонске измене ће бити одређен помоћу рендгенске флуоросцентне анализе (XRF);

- Анализа термално индукованих транформационих процеса ће бити праћена диференцијално термалном и термогравиметријском анализом (DTA/TG);

- Информације о кристалној структури, хемијском саставу и фазним особинама синтетисаних узорака ће бити добијене редтгенском дифракцијом (XRD);

- Структурне промене и идентификација одговарајућих структурних карактеристика пратиће се инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријевом трансформацијом (FTIR);

- Морфолошке структуре синтетисаних материјала одредиће се скенирајућом електронском микроскопијом (SEM);
- Колориметријска анализа узорака жарених на високим температурама у циљу добијања инструменталне или објективне квантификације обојења ће се извршити према CIE колориметријском систему (CIELAB).

5. Актуелност проблематике у свету

Убрзана индустријализација током протеклих деценија је довела до стварања великих количина отпадних вода које садрже и тешке метале, па самим тим и њихове повећане концентрације у животној средини. Никал је, иако есенцијалан елемент, због своје биоакумулације и неразградивости веома штетан по животну средину ако је присутан у повишеним концентрацијама [1]. Загађење хидросфере јонима никла најчешће, али не искључиво, потиче од процеса галванизације, рударења, прераде руда, производње батерија, процеса бојења, производње легура и завршне обраде метала [2]. Константно излагање високим концентрацијама никла доводи до појаве дерматитиса, главобоље, мучнине, астме, кардиоваскуларних и болести бубрега, па чак и канцерогених обољења код људи [3].

Због свега наведеног је неопходан развој и побољшање процеса за уклањање никла из индустријских отпадних вода, и спречавање његовог доспећа у земљиште, подземне и површинске воде. Никал је из отпадних вода могуће уклонити хемијским таложењем, мембранском дијализом, флотацијом, нано- и ултрафилтрацијом, јонском изменом и адсорпцијом [4]. Један од најефикаснијих метода уклањања и имобилизације јона метала, па и никла, представљају процеси засновани на сорпцији као што су адсорпција и јонска измена.

Зеолити су микропорозни кристални алуминосиликати материјали тродимензионалне структуре сачињене од тетраедарских оксида AlO_4 и SiO_4 и измењивих јона који су безопасни за животну средину, као што су натријум и калијум. Они поседују јединствена јоноизмењивачка и сорпциона својства, велики јоноизмењивачки капацитет и релативну селективност за велики број тешких метала [5]. Показали су се као јако ефикасни у процесу уклањања никла из отпадних вода при чему, поступком јонске измене, долази до имобилизације јона никла унутар структуре зеолита [6].

Зеолити се користе као прекурсори за синтезу алуминосиликатне керамике. Ова синтеза је заснована на својству зеолита да се трансформишу низом фазних трансформација у стабилне структуре при термичком третирању на високим температурама. Овај термално индуковани процес се одвија у више корака. Први корак представља урушавање кристалне структуре и појаву аморфне фазе, након чега долази до рекристализације при чему се формира нова кристална структура. Жарењем зеолита измењених јонима никла на високом температурама долази до формирања стабилне кристалне структуре никал алуминатног спинела, $NiAl_2O_4$ [7]. Општа формула спинела је AB_2O_4 где А представља двовалентни, а В тровалентни катјон. Ови спинели могу да се користи у различите и бројне сврхе због њихове хемијске и термичке стабилности, механичке отпорности и велике специфичне површине [8]. Уграђивањем катјона прелазног метала (Ni) у структуру зеолита поступком јонске измене, долази до обојења јонски измењеног зеолита. Оваквим поступком (јонском изменом), се омогућава релативно униформна расподела катјона у зеолитима, што доводи до релативно униформне дистрибуције хромофора [9].

Стабилизацију јона никла из чврстог индустријског отпада или сувог остатка отпадне воде који се у највећој мери састоји од никал(II)-оксида, могуће је извршити применом реакционог синтеровања користећи јефтине и лако доступне керамичке материјале, као што су алумина, каолин, корунд и мулит. Реакционо синтеровање је ефикасан и једноставан процес термичког третирања материјала током ког долази до хемијске реакције између полазних компоненти и повећања густине материјала током само процеса, што за резултат има стварање нове фазе. Мешањем чврстог отпада никла, који у највећој мери садржи никал(II)-оксид, и алуминијум(III)-оксида (алумине) и накнадним термичким третманом долази до формирања никал алуминатног спинела $NiAl_2O_4$, као стабилног једињења [10].

Добијање стабилних керамичких једињења из отпадних материјала који садрже никал, посебно отпада насталог након процеса никловања, пружа значајне предности гледано не само из угла циркуларне економије. Ова пракса омогућава рециклажу индустријског отпада, самим тим и умањује његову количину која која доспева у животну средину, а смањује и потребу за експлоатацијом природних ресурса, самим тим и све негативне последице ових активности. Коришћењем отпадних материјала који садрже никал као секундарних сировина у производњи керамике, постиже се и економска корист и доприноси се заштити животне средине.

6. Очекивани резултати

Кандидат Миомир П. Крсмановић ће у оквиру предложене докторске дисертације извршити уклањање јона никла поступком јонске измене, коришћењем зеолита као јоноизмењивачких материјала, из раствора никал(II)-сулфата и отпадне воде добијене током и након процеса никловања. Успешност јонске измене ће бити одређена анализом почетног и јонски измењеног зеолита рендгенском флуоросцентном анализом (XRF) и редтгенском дифракцијом (XRD). Након тога ће се, низом термално индукованих фазних трансформација никал-измењених зеолита, синтетисати никал(II)-алуминатни спинел. Паралелно, за синтезу никал(II)-алуминатног спинела ће се користити поступак реакционог синтеровања мешањем сувог остатка отпадне воде након никловања, који се у највећој мери састоји од никал(II)-оксида, и алуминијум(III)-оксида, алумине. Стабилизацијом и имобилизацијом јона никла термално индукованим фазним процесима који доводе до формирања стабилног керамичког једињења са уграђеним јонима никла у својој структури, јони никла биће ефикасносно уклоњени из животне средине.

7. Литература

[1] Virpiranta, H.; Banasik, M.; Taskila, S.; Leiviskä, T.; Halttu, M.; Sotaniemi, V.; Tanskanen, J. Isolation of efficient metal-binding bacteria from boreal peat soils and development of microbial biosorbents for improved nickel scavenging. *Water* **2020**, *12*, 2000; https://doi.org/10.3390/w12072000

[2] Alfano, M.; Cavazza, C. Structure, function, and biosynthesis of nickel-dependent enzymes. *Protein Science* **2020**, *29*, 1071-1089; https://doi.org/10.1002/pro.3836

[3] Charazińska, S.; Burszta-Adamiak, E.; Lochyński P. Recent trends in Ni(II) sorption from aqueous solutions using natural materials. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **2022**, *21*, 105-138; https://doi.org/10.1007/s11157-021-09599-5

[4] Liu, P.; Yuan, N.; Xiong, W.; Wu, H.; Duoqiang, P.; Wu, W. Removal of Nickel(II) from aqueous solutions using synthesized β-zeolite and its ethylenediamine derivative. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2017**, *56*, 3067–3076; https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04784

[5] Velarde, L.; Nabavi, M. S.; Escalera, E.; Antti, M. L.; Akhtar, F. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. Chemosphere, **2023**, *328*, 138508; https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138508

[6] De Morais França, A. M.; Sousa, F. W.; Loiola, A.R.; De Luna, F. M. T.; Vidal, C. B.; Do Nascimento, C. B.; Study of Cu^{2+}, Ni^{2+}, and Zn^{2+} competitive adsorption on synthetic zeolite: An experimental and theoretical approach. *Desalination and Water Treatment* **2021**, *227*, 263-277; https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27255

[7] Dimitrijevic, R.; Dondur, V.; Kremenovik, A. Thermally induced phase transformations of Ca-exchanged LTA and FAU zeolite frameworks: Rietveld refinement of the hexagonal $CaAI_2Si_2O_8$ diphyllosilicate structure. *Zeolites* **1996**, *16*, 294-300 https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00154-9

[8] Tangcharoen, T.; T-Thienprasert, J.; Kongmark, C. Effect of calcination temperature on structural and optical properties of MAl_2O_4 (M = Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles. *Journal of Advanced Ceramics* **2019**, *8*, 352–366; https://doi.org/10.1007/s40145-019-0317-5

[9] Liguori, B.; Cassese, A.; Colella, C. Entrapping noxious cations in ceramic matrices. *Journal of Porous Materials* **2007**, *14*, 357–361; https://doi.org/10.1007/s10934-006-9072-4

[10] K. Shih, T. White, and J. O. Leckie, Spinel formation for stabilizing simulated nickel-laden sludge with aluminum-rich ceramic precursors. *Environmental Science & Technology* **2006**, *40*, 5077–5083; https://doi.org/10.1021/es052324z

Г. Закључак

Комисија сматра да је предложена тема научно заснована, да је имајући у виду у последње време објављивана истраживања и трендове у науци и економији несумњиво актуелна, а очекивани резултати би представљали допринос, како у области хемије материјала, тако и у области хемије животне средине. Комисија сматра да се планираним начином истраживања могу се реализовати дефинисани циљеви научно утемељене и оправдане докторске дисертације.

У складу са Законом о високом образовању и Статутом Хемијског факултета Универзитета у Београду, потписници сматрају да кандидат испуњава све потребне услове за одобравање израде докторске дисертације. На основу свега изложеног Комисија предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду да прихвати предложену тему кандидата Миомира П. Крсмановића, мастер хемичара, студента докторских академских студија смер Хемија Универзитета у Београду - Хемијског факултета, и одобри израду докторске дисертације под минимално измењеним (у односу на предложени) насловом: **„Коришћење никла из отпадних вода**

за добијање никал-алуминатног спинела и његова могућа примена као термостабилног керамичког пигмента”

За менторе предлажемо др Александра Поповића, редовног професора Хемијског факултета, Универзитета у Београду и др Миу Омерашевић Бучевац, вишег научног сарадника Института за нуклеарне науке „Винча“-Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду.

Списак радова предложених ментора из којих се може видети да испуњавају услове стандарда за акредитацију студијских програма дати су у Прилогу 2 и Прилогу 3.

Београд, 13.5.2025. године

Комисија:

др Александар Поповић, редовни професор
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

др Миа Омерашевић Бучевац, виши научни сарадник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“
Институт од националног значаја за Републику Србију

др Далибор Станковић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

др Драган Манојловић, редовни професор
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

др Душан Бучевац, научни саветник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“
Институт од националног значаја за Републику Србију

Прилог 1: Библиографија докторанда, категорисана према Правилнику о стицању истраживачких и научних звања (Сл. гласник РС, бр. 159/2020-82)

Научни радови објављени у врхунском међународном часопису (М21):

1. Omerašević, M.; **Krsmanović, M.**; Radovanović, Ž.; Bučevac, D. Mechanical properties and thermal shock resistance of anorthite ceramics obtained by slip casting. *Ceramics International*, 2024, *50*, 5787-5795. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.381

Радови саопштени на међународним скуповима штампани у изводу (М34):

1. **Krsmanović M.**; Popović A.; Radovanović Ž.; Marković S.; Omerašević M. Immobilization of nickel ions into stable crystal structures as a promising way for their removal from wastewater, Belgrade, Serbia, November 29 – December 1, 2023, Program and the Book of Abstracts, p. 29, ISBN 978-86-80321-38-7
2. **Krsmanović M.**; Popović A.; Radovanović Ž.; Omerašević-Bučevac M. Thermally induced phase transformation of the zeolite - promising way for immobilization of Ni ions from wastewater", Novi Sad, Serbia, November 4, 2023, Book of Abstracts, p. 83, ISBN 978-86-7132-084-9
3. Omerašević M.; **Krsmanović M.**; Pavkov V.; Radovanović Ž.; Egerić M.; Nenadović S.; Bučevac D. Fabrication of porous anorthite-based ceramics using solid wastes for cost-effective thermal insulation of buildings, Belgrade, Serbia, September 18-20, 2023 Program and the Book of Abstracts, p.61, ISBN 978-86-905714-0-6

Прилог 2: Изабрани радови предложеног ментора др Александра Поповића: Спискови радова предложених ментора објављених у научним часописима са Science Citation Index (SCI) листе који квалификују менторе за вођење докторске дисертације:

Име и презиме: др Александар Поповић

Звање: редовни професор

Изабрани радови предложених ментора:

1. Herceg Romanić, S.; Jovanović, G.; Mustać, B.; Stojanović-Đinović, J.; Stojić, A.; Čadež, T.; **Popović, A.** Fatty Acids, Persistent Organic Pollutants and Trace Elements in Small Pelagic Fish from the Eastern Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin* **2021,** *170*, 112654. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112654
2. Milićević, T.; Herceg Romanić, S.; **Popović, A.**; Mustać, B.; Đinović-Stojanović, J.; Jovanović, G.; Relić, D. Human Health Risks and Benefits Assessment Based on OCPs, PCBs, Toxic Elements and Fatty Acids in the Pelagic Fish Species From the Adriatic Sea. *Chemosphere* **2022,** *872*, 132068. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132068
3. Milićević, T.; Aničić Urošević, M.; Relić, D.; Jovanović, G.; Nikolić, D.; Vergel, K.; **Popović A.** Environmental Pollution Influence to Soil–Plant–Air System in Organic Vineyard: Bioavailability, Environmental, and Health Risk Assessment. *Environmental Science and Pollution Research* **2021**, *28*, 3361-3374. https://doi.org/10.1007/s11356-020-10649-8
4. Sakan, S.; Francišković-Bilinski, S.; Đorđević, D.; **Popović, A.**; Sakan, N.; Škrivanj, S.; Bilinski, H. Evaluation of Element Mobility in River Sediment Using Different Single Extraction Procedures and Assessment of Probabilistic Ecological Risk. *Water* **2021**, *13*, 1411
https://doi.org/10.3390/w13101411
5. Stevanović, G.; Jović-Jovičić, N.; Krstić, J.; Milutinović-Nikolić, A.; Banković, P.; **Popović, A.**; Ajduković, M.: Nanocomposite Co-catalysts, Based on Smectite and Biowaste-Derived Carbon, as Peroxymonosulfate Activators in Degradation of Tartrazine. *Applied Clay Science* **2022**, *230*, 106718. https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106718

Прилог 3: Изабрани радови предложеног ментора др Мие Омерашевић Бучевац: Спискови радова предложених ментора објављених у научним часописима са Science Citation Index (SCI) листе који квалификују менторе за вођење докторске дисертације:

Име и презиме: др Миа Омерашевић Бучевац

Звање: виши научни сарадник

Изабрани радови преложеног ментора:

1. **Omerašević, M.**; Matović, Lj.; Ružić, J.; Golubović, Ž.; Jovanović, U.; Mentus, S.; Dondur, V. Safe trapping of cesium into pollucite structure by hot-pressing method. *Journal of Nuclear Materials* **2016**, *474*, 35-44. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.03.006
2. **Omerašević, M.**; Ružić, J.; Vuković, N.; Jovanović, U.; Mirković, M.; Maksimović, V.; Dondur V. Removal of Cs ions from aqueous solutions by using matrices of natural clinoptilolite and its safe disposal. *Science of Sintering* **2016**, *48*, 101–107. https://doi.org/10.2298/SOS1601101O
3. **Omerašević, M.**; Ružić, J.; Nedić-Vasiljević, B.; Baščarević, Z.; Bučevac, D. Orlić, J.; Matović, Lj. Transformation of Cs-exchanged clinoptilolite to $CsAlSi_5O_{12}$ by hot-pressing. *Ceramics International* **2017**, *43*, 13500-13504. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.055
4. **Omeraević, M.**; Lukić, M.; Savić-Biserčić, M.; Savić, A.; Matović, Lj.; Baščarević, Z.; Bučevac, D. Permanent disposal of Cs ions in the form of dense pollucite ceramics having low thermal expansion coefficient. *Nuclear Engineering and Technology* **2020**, *52*, 115-122. https://doi.org/10.1016/j.net.2019.07.001
5. **Omerašević, M.**; Baščarević, Z.; Vujasin, R.; Devečerski, A.; Bučevac, D. Effect of Milling Time on Mechanical Properties of Anorthite Obtained by Thermal Transformation of Ca-LTA Zeolite. *Science of Sintering* **2022**, *54,* 349-358. https://doi.org/10.2298/SOS2203349O