

УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
ФАКУЛТЕТ:



РЕПУБЛИКА СРПСКА
 УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊА ЛУЦИ
 ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
 Број: 19/4.727/22
 Датум: 26.07.2022. године
 БАЊА ЛУКА

ИЗВЈЕШТАЈ
о оцјени урађене докторске дисертације

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

1) Научно-наставно вијеће Природно-математичког факултета Универзитета у Бањој Луци је на 249. сједници одржаној дана 15.06. 2022. године донијело Одлуку број 19/3.1445/22 којом је именовало Комисију за преглед, оцјену и одбрану урађене докторске дисертације. Комисија је дужна да у року од 60 дана напише Извештај о оцјени урађене докторске дисертације „ Карактеризација туфова са локалитета Републике Српске и могућност њихове апликације“

2) Комисија:

- Др Звјездана Сандић, доцент, ужа научна област Неорганска хемија, Природно-математички факултет Универзитет у Бањалуци, **предсједник**
- Др Зора Леви, редовни професор, ужа научна област Неорганска хемија, Технолошки факултет Универзитет у Бањалуци, **ментор - члан**
- Др Рада Петровић, редовни професор, ужа научна област Физичка хемија, Технолошки факултет Универзитет у Бањалуци, **ментор - члан**
- Др Славица Сладојевић, редовни професор, ужа научна област Аналитичка хемија, Технолошки факултет Универзитет у Бањалуци, **члан**
- Др Сања Јевтић, доцент, ужа научна област Неорганска хемија, Технолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду, **члан**

1) Навести датум и орган који је именовао комисију;

2) Навести састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, научно-наставног звања, назива уже научне области за коју је изабран у звање и назива универзитета/факултета/института на којем је члан комисије запослен.

II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

- 1) Дарко (Рајко) Бодрожа
- 2) 30.06.1979. године, Бихаћ, Босна и Херцеговина
- 3) Универзитет у Бањој Луци, Технолошки факултет, Магистар хемијских наука из области опште и примењене хемије.
- 4) Технолошки факултет, Универзитет у Бањој Луци, „Хемија на површини неких MFI, FAU и ВЕА зеолита“, Општа и примењена хемија, 06.11.2015. године
- 5) Општа и примењена хемија
- 6) Тема одобрена Одлуком Сената Универзитета у Бањој Луци број 02/04-3.2839.84/16 од 27.10.2016. године, Студијски програм хемија

- 1) Име, име једног родитеља, презиме;
- 2) Датум рођења, општина, држава;

- 3) Назив универзитета и факултета и назив студијског програма академских студија II циклуса, односно послиједипломских магистарских студија и стечено стручно/научно звање;
 4) Факултет, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране магистарског рада;
 5) Научна област из које је стечено научно звање магистра наука/академско звање мастера;
 6) Година уписа на докторске студије и назив студијског програма.

III УВОДНИ ДИО ОЦЈЕНЕ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

- 1) „ Карактеризација туфова са локалитета Републике Српске и могућност њихове апликације“
 2) Тема одобрена Одлуком Сената Универзитета у Бањој Луци број 02/04-3.2839.84/16 од 27.10.2016. године.
 3) Текст дисертације се састоји од 7 поглавља:
 1.Увод.....1-3
 2.Теоријски дио.....4-32
 3. Преглед итраживања.....33-36
 4. Материјал и методе.....37-44
 5. Резултати и дискусија45-107
 6. Закључци108-114
 7. Литература.....115-129
 8. Прилози130-140

4) Докторска дисертација кандита mr Дарка Бодроже под насловом,, Карактеризација туфова са локалитета Републике Српске и могућност њихове апликације“ је написана на српском језику и латиничним писмом. Садржај и изглед дисертације је у свему у складу са Правилником о садржају, изгледу и дигиталном репозиторијуму докторских дисертација Универзитета у Бањој Луци (фонт Times New Roman, величина слова 12, проред 1,5 и формат А4). Дисертација је написана на 140 нумерисаних страница писаног текста и садржи 71 слика, 47 табела и 180 литературних навода.

На почетку дисертације се налазе странице које нису нумерисане и то : насловна страница на српском језику, упоредна насловна страница на енглеском језику, страница са информацијама о ментору и дисертацији на српском језику, упоредна страница на енглеском језику, страница са изразима захвалности, страница са листом скраћеница и садржај. На крају дисертације се налазе такође странице које нису нумерисане на којима се налази биографија аутора и три изјаве према правилнику о садржају, изгледу и дигиталном репозиторијуму докторских дисертација Универзитета у Бањој Луци.

-
- 1) Наслов докторске дисертације;
 2) Вријеме и орган који је прихватио тему докторске дисертације
 3) Садржај докторске дисертације са страничењем;
 4) Истачи основне податке о докторској дисертацији: обим, број табела, слика, шема, графика, број цитиране литературе и навести поглавља.

IV УВОД И ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

- 1) На подручју Републике Српске налази се више локалитета који садрже минералне асоцијације које су углавном алуминосиликатног поријекла од којих се издвајају туфови који имају значајан проценат зеолитских минерала, па се могу окарактерисати као природни зеолити. У технолошком свијету зеолити су, у зависности од њихове структуре, термичке стабилности, садржаја везаних катјона, величине пора као и специфичне површине, предмет широког научног интереса и вишеструке примјене у различитим областима људске дјелатности.

Подаци о стабилности, структури, специфичној површини, запремини пора као и о могућностима модификовања и адсорpcionим могућностима узорака зеолита са територије Републике Српске даће велики научни допринос у будућој примјени ових материјала у различитим областима људске дјелатности.

Значај, односно циљ истраживања је усмјерен на проучавање структуре као и могућности апликације алуминосиликатних појава са територије Републике Српске. Први циљ ове докторске тезе је усмјерен на карактеризацију, тј одређивање структуре, стабилности, специфичне површине и величина пора туфова са локалитета Републике Српске. Други циљ ове тезе је да се на основу добијених сазнања о резултатима физичко-хемијских особина ових туфова врши модификовање површине природних узорака, као и да се испита адсорpciona могућност изворне и модификовane форме ових узорака на различите врсте адсорбата.

У теоријском дијелу ове дисертације кандидат је описао структуру зеолита, њихове физичко-хемијске особине, посебно се осврћуји на клиноптилолит као један од најзаступљенијих минерала међу зеолитима. У овом дијелу дисертације су описаны начини примјене ових сировина у различitim областима индустрије, екологије, пољопривреде и медицине. Кандидат је у теоријском дијелу описао и налазишта зеолита у Републици Српској, при чemu је писао о локацијама налазишта, њиховом значају, количини и квалитету сировина које се налазе у неким од ових налазишта.

2) Зеолити као природни материјали са јединственим физичко-хемијским карактеристикама су одавно привлачили интересовање научника, а актуелни су и у данашње вријеме, о чему свједоче многобројни радови који су се објављивали и који се објављују на ову тему. Због својих адсорpcionих особина и могућности јонозаједне научници су испитивали могућности њихове апликације у рјешавању горућих еколошких проблема, то јест у процесима уклањања разних полутаната из водених токова, земље и зрака.

У раду који је објављен 2015 године под називом „*The potential of clinoptilolite-rich tuffs from Croatia and Serbia for the reduction of toxic concentrations of cations and anions in aqueous solutions*“ Karmen Margeta, Štefica Cerjan Stefanović, Venčeslav Kaučić, Nataša Zabukovec Logar су се бавили испитивањем зеолита са подручја Хрватске и Србије и могућностима њихове апликације у процесима сорпције токсичних јона тешких метала. Ова студија је показала да се хрватски и српски зеолити са високим садржајем клиноптилолита могу успјешно користити за контролу различитих токсичних метала у третману воде. Ова истраживања су показала да се концентрације метала смањују од површине ка унутрашњости кристалита потврђујући сугестију да се атоми метала прво акумулирају на површини, а касније полако дифундују кроз његове канале ка унутрашњости зеолита, што на крају утиче на пропорцију јонске измене и хемисорпције у процесима преузимања метала зеолитом. Што се тиче селективности зеолита за одређене врсте метала, клиноптилолити са максималним димензијама канала од $0,76 \times 0,30$ nm, преферирају унос јона са мањим хидратисаним радијусом. Због тога клиноптилолит показује висок афинитет према олову са мањим хидратисаним катјонима. Наравно, постоји много других фактора који утичу на селективност, попут присутности других врста метала (нпр. анјонски облик, формирање нанокластера оксида/хидроксида метала при одређеном pH), стање оксидације, присутност осталих фаза итд.

У прегледу актуелности теме треба поменути поглавље под називом: „*Natural Zeolites in Water Treatment– How Effective is Their Use*“ autora Karmen Margeta, Nataša Zabukovec Logar, Mario Šiljeg i Anamarija Farkaš објављеног у часопису *Water Treatment* 2013. године где су аутори на крају поглавља дали слиједећи

закључак: „Јединствена својства јонске измјене и адсорпције, висока порозност и одлична термичка стабилност зеолита чини их врло погодним за многе процесе примјене у третману воде. Многе различите студије су показале њихову ефикасност у смањењу концентрације загађивача (тешких метала, анјона и органских материја) у води. Сложеност водених система захтијева посебну пажњу у одабиру и припреми материјала за пречишћавање воде. Хемијско понашање природних зеолита у различитим воденим срединама, што је такође било предмет новијих геохемијских и технолошких студија, додатно су доказале њихову примјењивост, иако праћење pH вриједности и његових промјена, остаје веома важно за њихову употребу у стварном окружењу. Наиме, зеолити могу ступити у интеракцију са водониковим или хидроксилним јонима присутним у растворима и, као последицу имати одређене физичко-хемијске појаве као што су хидролиза чврстих материја, деградација, отапање и чак може доћи до фазних трансформација. Све ове појаве опет зависе од структуралних карактеристика и хемијског састава коришћеног зеолита. Данас модификовани природни зеолити се све више користе и за биолошки третман воде, управо за површинско везивање биолошких агенаса из воде. Даља истраживања би требала бити усмјерена на оптимизацију поступака модификације површине ради, повећања њихове ефикасности и побољшања способности регенерације. Надаље, детаљна карактеризација природних и модификованих зеолита је потребна да би се боље разумио однос структуре и својства, што отвара нове могућности њихове примјене. Могућност даљње примјене коришћених зеолита као и понашање зеолита у екстремним условима, на ниским температурама, требало би да буду испитани.“

Научници из Польске W. Mozgawa, M. Krol, W. Pich су у раду из 2009. године под називом „*Use of clinoptilolite for the immobilization of heavy metal ions and preparation of autoclaved building composites*“ испитивали адсорпцију јона тешких метала (Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} и Cr^{3+}) на клиноптилолиту, а онда су послије адсорпције вршили имобилизацију адсорбованих јона додавањем CaO у хидротермалном поступку при чему су добили композитне материјале мале густине, а велике чврстоће погодне за кориштење у грађевинарству.

Многи научници су се у својим радовима бавили испитивањим кинетике сорпције полутаната на природним зеолитима, па је група аутора R. Cortés-Martínez, M.T. Olguín, M. Solache-Ríos у раду под називом „*Cesium sorption by clinoptilolite-rich tuffs in batch and fixed-bed systems*“ закључила да ови зеолитни материјали имају добра својства за сорпцију цезијума из водених раствора, да модел псевдо-другог реда описује кинетику сорпције и да ову сорпцију најбоље описује Ленгмیر-Фројндлих адсорпциони тип изотерме.

Могућност употребе зеолита у различitim процесима навела је многе научнике да врше модификације ових природних материјала како би побољшали њихове физичко-хемијске особине. Cheng Wang, Shaozheng Leng, Huidong Guo, Liyun Cao, Jianfeng Huang су у раду под називом „*Acid and alkali treatments for regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of natural zeolite*“ из 2019. године испитивали утицај киселих и базних третмана природних зеолита на хидрофобност и хидрофилност. Резултати су показали да је третман киселином уклонио 5,05-23,26 теж% алуминијума из оквира клиноптилолита употребом азотне киселине ($c = 0,1\text{--}3 \text{ mol/dm}^3$), док је алкалном обрадом уклоњено 0,49-7,64 теж.% силицијума из оквира клиноптилолита употребом натријум хидроксида ($c = 0,05\text{--}0,8 \text{ mol/dm}^3$). Уклањањем Si и Al, алкалним и киселинским третманом смањена је кристалност клиноптилолита и увећано промијењена специфична површина и структура пора зеолита. Повећањем односа $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ у структури зеолита киселим третманом довело је до смањења сорпције водене паре, односно до повећања хидрофобности испитиваних узорака.

Да модификовање природног зеолита повећава ефикасност адсорпције зеолита према неким катјонима (бакар, манган, цинк) показује и докторска дисертација *Краговић (2014)* у којој је модификација природног зеолита извршена комбинацијом метода за добијање гетита и гвожђе прекривеног зеолита у базној средини. Доказано је да добијени композит природног зеолита и гетита има видљиво бољу адсорpcionу способност према јонима олова из воденог раствора. Природни и Fe(III)- модификовани зеолити су кориштени за адсорцију јона олова из киселих раствора ($\text{pH} = 4.2$) што је приближно условима у којим се олово налази у отпадним водама. Мијењајућу услове као што су почетна pH -вриједност, концентрација јона олова, величина честица адсорбата, температура и остало доказано је да се, иако природни зеолит везује значајну количину јона олова (64 meq/100g), модификацијом јонима гвожђа у јако базној средини адсорpcionи капацитет знатно повећава (128 meq/100g).

У раду *Томашевић - Чановић (2001)* испитивано ин витро, види се да дјелимичном модификацијом површине зеолита са органским катјоном, долази до стварања активних центара на којима долази до адсорпције слабо поларних микротоксина. Добри ефекти су добијени за алфатоксин Б1, зеараленон, охратоксин А и ергот алкалоиде. Т- 2 токсин се адсорбовао преко 80%, а ДАС заједно са њим око 50%.

J.L. Cerrillo, A.E. Palomares, F. Rey, S. Valencia, L. Palou, M.B. Pérez-Gago су у раду под називом „*Ag-zeolites as fungicidal material: Control of citrus green mold caused by Penicillium digitatum*“ из 2017. године испитивали антифунгално дејство сребро модификованих зеолита. Антифунгална активност сребрних зеолита зависила је од количине сребра, тј Si/Al односа и топологије зеолита. Најбољи резултати добијени су са зеолитом са највећим порама и највећим односом Si/Al. Обје карактеристике олакшала су ослобађање Ag^+ антифунгалног агенса и његов контакт са ћелијама гљивица.

3)Испитивање природних зеолита са подручја Републике Српске која су проведена у овој дисертацији су дала допринос у карактеризацији испитиваних материјала, те на основу тога олакшала даља истраживања у пољу примјене ових сировина.

4) Сазнања добијена овим радом биће потенцијално примјењива на различитим подручјима људске дјелатности као што су: пољопривреда, екологија, индустрија, медицина итд.

- 1) Укратко истаћи разлог због којих су истраживања предузета и представити проблем, предмет, циљеве и хипотезе;
- 2) На основу прегледа литературе сажето приказати резултате претходних истраживања у вези проблема који је истраживан (водити рачуна да обухвата најновија и најзначајнија сазнања из те области код нас и у свијету);
- 3) Навести допринос тезе у рјешавању изучаваног предмета истраживања;
- 4) Навести очекivanе научне и прагматичне доприносе дисертације.

V МАТЕРИЈАЛ И МЕТОД РАДА

- 1) Од природних материјала, са ових локалитета, вршена су истраживања на узорцима:
 узорак 1 (Горња Шњеготина налазиште Пиплићи, локалитет 1),
 узорак 2 (Горња Шњеготина налазиште Пиплићи, локалитет 2),
 узорак 3 (Горња Шњеготина налазиште Новаковићи, локалитет 1),
 узорак 4 (Горња Шњеготина налазиште Новаковићи, локалитет 1),
 узорак 5 (Горња Шњеготина налазиште Новаковићи, локалитет 1),
 узорак 6 (Горња Шњеготина налазиште туф Новаковићи, локалитет 2),
 узорак 7 (Горња Шњеготина налазиште Новаковићи, локалитет 1),

узорак 8 (Горња Шњеготина налазиште Новаковићи, локалитет 2).

2)Методе кориштene у овој дисертацији кандидат је подијелио у двије групе:

1. Методе карактеризације

2. Адсорpcione методе

Својства узорака окарактерисана су:

Текстуралне особине узорака (специфична површина, средњи пречник пора, дистрибуција пора по величини, укупна запремина пора) одређивање су методом нискотемпературне адсорпције N₂ (-196 °C) у струји He као носећег гаса (LTNA). За мјерење је коришћен инструмент Micromeritics ASAP-2000.

Термогравиметријска анализа, TG/DTG изведена је с циљем одређивања топлотне стабилности узорака зеолита. TG/DTG -анализа је изведена загријевањем у струји азота или ваздуха при протоку од 100 cm³ min⁻¹, брзином од 10 °C min⁻¹. За термичку анализу коришћен је инструмент SDT Q600, TA Instruments. TG/DTG инструмент је повезан са масеним спектрометром Perkin Elmer Hiden 300 (HPR-20 QIC EGA).

Капацитетом катјонске јоноизмјене утврђено је који је јон у доминантном положају и доступност измјењивих катјона на површини и у каналима минерала (KKI). Вриједност KKI је одређена тако што је узорак зеолита чија је маса износила 1,0 g суспендован у 100 cm³ раствора амонијум-ацетата концентрације 1,0 moldm⁻³. Суспензија је мијешана у воденом купатилу, при брзини 105 обрт min⁻¹ на 25 °C током 24 h.

Инфрацрвеном спектроскопијом, уврђено је присуство функционалних група у структури (FTIR). Инфрацрвена спектроскопија природних узорака рађена је на спектрофотометру FTIR-BRUKER, Tensor 27 (SAD), у подручју 4000-400 cm⁻¹, примјеном ATR PLATINUM модула са резолуцијом од 4 cm⁻¹ и 16 скенова. Узорци су прије анализе сушени на 100 °C 24 h.

Скенирајућом електронском микроскопијом са енергетским дисперзивним системом испитана је морфологија добијених узорака (SEM), (EDS). За елементарну анализу, кристалохемијска испитивања и добијање микрофотографија полазних узорака коришћен је скенирајући електронски микроскоп типа JEOL-JSM-5300 (Јапан) повезан са енергетским дисперзивним системом (EDS).

Методом рендгенске дифракције праха у циљу идентификације, утврђивања кристалиничности (XRD). Дифракциона мјерења су извршена на дифрактометру за прах марке Bruker D8 Endeavor који ради на принципу Brag-Brentanove геометрије, са Ni-филтером коришћењем рендгенске цијеви са кобалтном антикатодом односно употребом CoK_α зрачења таласне дужине $\lambda=1.78897 \text{ \AA}$. Напон на рендгенској цијеви био је 35 kV, а струја 40 mA. За биљежење дифрактованог рендгенског зрачења употребијењен је сцинтилациони детектор. Мјерење је извршено у опсегу дифракционих углова 2θ од 10° до 90° са коракомугла од 0,02° и експозицијом од 0,50 s по кораку. Уз помоћ програмског пакета Difrac. EVA v 4.2.2 је извршена обрада узорака. То подразумијева позиционирање и фитовање добијених пикова и корекција background -a.

У циљу што шире примјене туфова истраживан је њихов адсорpcionи афинитет према различитим адсорбатима. Рађена је: адсорпција киселина, адсорпција NO₃⁻ - јона, утицај масе адсорбенса на адсорпцију тешких метала, утицај врсте туфа на адсорпцију диклофенака, утицај масе адсорбенса на адсорпцију диклофенака, утицај контактног времена на адсорпцију диклофенака, утицај различитих концентрација раствора диклофенака на адсорпцију.

Све набројане методе су биле дате и у пријави теме ове дисертације, тако да није дошло до одступања приликом израде дисертације у односу на пријаву. Ове методе користе и други истраживачи приликом испитивања алуминосиликатних материјала и оне спадају у стандардне методе анализе у овој области.

- 1) Објаснити материјал који је обрађиван, критеријуме који су узети у обзир за избор материјала;
- 2) Дати кратак увид у примијењени метод истраживања при чему је важно оцијенити следеће:
1. Да ли су примијењене методе истраживања адекватне, довољно тачне и савремене, имајући у виду достигнућа на том пољу у свјетским нивоима;
 2. Да ли је дошло до промјене у односу на план истраживања који је дат приликом пријаве докторске тезе, ако јесте зашто;
 3. Да ли испитивани параметри дају довољно елемената или је требало испитивати још неке, за поуздано истраживање;
 4. Да ли је статистичка обрада података адекватна.

VI РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИ ДОПРИНОС ИСТРАЖИВАЊА

1) Текстуралне особине природних узорака са локалитета Пиплићи и Новаковићи (узорци 1-8) одређени су на основу адсорпционо-десорпционих изотерми N₂ на температури -197 °C. Из резултата ових анализа се види да се углавном ради о мезопорозним материјалима који имају релативно мале специфичне површине које су се кретале у интервалу од S_{PBET} = 10,8 m²g⁻¹ за узорак 1 до S_{PBET} = 113,27 m²g⁻¹ за узорак 7 што је карактеристично за природне алуминосиликате.

Термијском анализом природних узорака са локалитета Пиплићи и Новаковићи (узорци 1-8) добијене су значајне информације о процесима дехидратације, дехидроксилације и термичке стабилности алуминосиликатних узорака са ових локалитета. Код свих узорака је дошло до губитка масе, од 7,4% код узорака 1 и 2 до 16 % код узорка 5. Дехидратација се одвијала у два корака. У првом кораку (од 50 – 150 °C) дошло је до губитка површински везане воде, док се у другом кораку (170 – 800 °C) губила вода из канала и шупљина. Код узорка 5, 6 и 7 је дошло до издвајања OH-група на температури већој од 700 °C. Овом анализом је утврђено да се сви узорци понашају стабилно на високим температурама и да изузев дехидратације не долази до већих промјена у структури ових сировина са повећањем температуре, то јест да су ови узорци термостабилни.

На основу резултата за катјонски капацитет јоноизмене види се да сви узорци садрже измењиве катјоне (Na⁺, Mg²⁺, K⁺ i Ca²⁺) у својој структури које у различитом omjeru могу или да отпусте или да их замјене са неким другим елементима из околине.

FTIR -анализом свих узорака је на основу вибрационих пикова у подручју од 2300 cm⁻¹ до 3000 cm⁻¹ потврђено да се ради о природним узорцима, јер су те асигнације карактеристичне за присуство С -атома и органских једињења. Остали вибрациони пикови показују присуство: TO₄ тетраедара (T= Si или Al -атом); Si-O-Si и Al-O-Al веза; зеолитске воде, измењивих катјона у каналима зеолита и OH -група.

Скенирајућом електронском микроскопијом са енергетско-дисперзионом рендгенском анализом су добијене микрографије испитиваних узорака где се тачно могу видjetи поре, канали, шупљине у самој структури, као и површински хемијски сastav, што даје потврду да се ради о порозним алуминосиликатним материјалима.

Минеролошком анализом узорака, на основу добијених дифрактограма утврђено је да се узорак 1 састоји од кристалних структура кварца (SiO₂) и минерала, који према међународној класификацији припада групи фелдспара, анортита (CaAl₂Si₂O₈).

Узорак 2 се састоји од кристалних структура кварца (SiO₂) и минерала, који према међународној класификацији припада групи фелдспатоида, нефелина (Na₂K(Al₄Si₄O₁₆)).

Анализа узорка 3 показује да се овај узорак састоји од кристалних структура

минерала, који према међународној класификацији припада групи зеолита, клиноптилолита ($(\text{Na},\text{K})_{3-6}(\text{Si}_{30}\text{Al}_6)\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$). Рендгенском анализом узорка 4 утврђено је да се овај узорак састоји од кристалних структура минерала, који према међународној класификацији припада групи зеолита морденит ($(\text{Na}_2,\text{Ca},\text{K}_2)_4(\text{Al}_8\text{Si}_{40})\text{O}_{96} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$).

Рендгенском анализом узорка 5 утврђено је да се овај узорак састоји од кристалних структура кварца (SiO_2), калцита (CaCO_3) и минерала, који према међународној класификацији припада групи лискуна, мусковит ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$).

Дифрактограм узорака 6 и 7 доказује да се ови узорци састоје од кристалних структура кварца (SiO_2), калцита (CaCO_3) и минерала који према међународној класификацији припада групи зеолита, хојландит ($(\text{Na},\text{K})\text{Ca}_4(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$).

Рендгенском анализом узорка 8 утврђено је да се овај узорак састоји од кристалних структура минерала, који према међународној класификацији припада групи зеолита, хојландит ($(\text{Na},\text{K})\text{Ca}_4(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})24\text{H}_2\text{O}$).

У прелиминарним радовима тестирани су природни (изворни) узорци, након чега је на основу њиховог афинитета, према различitim адсорбатима (органске киселине, NO_3^- -јон, тешки метали, медикамент-диклофенак), односно на основу добијеног адсорpcionог капацитета вршен одабир узорка/узорака.

Као први полутант адсорбоване су органске киселине. Прелиминарним испитивањем узорака према сирћетној киселини (као модел киселини), одабран је узорак 7, који је имао највећи афинитет, односно адсорpcionи капацитет према сирћетној киселини. Адсорpcione изотерме мравље, сирћетне, пропионске, бутерне и лимунске киселине на овом узорку су Ленгмировог типа и према Giles-овој класификацији спадају у изотерме L2-типа које описују монослојну адсорпцију.

Адсорпција карбоксилних киселина на узорку 7, опада према слиједећем редослиједу:

бутерна киселина > пропионска киселина \geq лимунска киселина > сирћетна киселина > мравља киселина.

Кинетичко моделовање је показало да се кинетички резултати адсорпције свих киселина најбоље слажу са кинетичким моделом псеудо-другог реда. Добијено је добро слагање теоријске и експерименталне вриједности за q_e .

Рађена је адсорпција NO_3^- -јона на узорку 1 из налазишта Пиплићи и узорку 3 из налазишта Новаковићи. Ови узорци су означени са (T_0).

Адсорpcione изотерме NO_3^- -јона на узорцима 1 и 3 и њиховим модификацијама спадају у изотерме Лмк-типа (тип Л, подгрупа мк) сагласно Giles-овој класификацији. Овај тип изотерми јавља се када су привлачне сile између самих молекула адсорбата веће од привлачних сила између адсорбата и адсорбенса. Жарењем основног узорка, због дехидратације су се отворили канали и поре у унутрашњости узорка, те су NO_3^- -јони дифундовали у унутрашњост узорка и са повећањем концентрације NO_3^- -јона дошло је до повећања адсорбоване масе јона.

Жарени узорак ($T_{\text{ж}}$) је модификован са Fe^{3+} -јонима и означен са ($T_{\text{ж}}\text{-Fe}$). Праћењем адсорпције NO_3^- -јона на $T_{\text{ж}}\text{-Fe}$ узорку из адсорpcione изотерме је видљив пад масе адсорбата при већим концентрацијама, али мање него код T_0 , што упућује на закључак да је модификованијем добијена повољнија адсорpciona површина.

Резултати адсорпције NO_3^- -јона на овим узорцима говоре да је увођењем Fe^{3+} -јона у структуру туфова дошло до позитивног наелектрисања површине узорака, због чега је она постала боља за адсорпцију негативно наелектрисаних NO_3^- -јона, али не у мјери у којој се очекивало.

Узорак 1 се због отварања пора, након жарења показао као нешто бољи адсорбенс за

NO_3^- -јоне у односу на узорак 3.

Алуминосиликатни материјали добро адсорбују тешке метале, те су у овом раду испитана адсорпциона капацитет узорака према Pb^{2+} и Hg^{2+} -јонима. Истраживања су рађена са узорцима 1, 3 и 8 због њиховог састава и кристалографске структуре.

Резултати адсорпције тешких метала говоре да се узорци 3 и 8 скоро идентично понашају при адсорпцији Pb^{2+} и Hg^{2+} -јона што даје потврду да се ради о сличним узорцима клиноптилолита.

Они су се показали као бољи адсорбенси за Pb^{2+} -јоне, него за Hg^{2+} -јоне.

Треба поменути и то да су се они показали као бољи адсорбенси у односу на узорак 1.

Адсорпција диклофенака (ДКФ) рађена је из два разлога: први разлог је због уклањања овог полутанта из отпадних вода фармацеутске индустрије, а други разлог је могућност медицинске и фармацеутске апликације испитиваних узорака.

Након прелиминарних радова, резултати су показали да узорци 1 и 2 имају највећи афинитет према ДКФ. Пошто се ради о два узорка са истог локалитета (Пиплићи), рад је настављен на узорку 1 и 3 (локалитет Новаковићи).

Адсорпционе изотерме диклофенака (ДКФ) на узорку 1 и узорку 3 према Гилес-овој класификацији спадају у изотерме С4-типа које описују вишеслојну адсорпцију. Изотерме С4-типа су резултат кооперативне адсорпције и јаке компетиције за

адсорпциона мјеста између молекула растварача и молекула растворене супстанце. 2) Сви резултати добијени приликом израде ове дисертације су јасно табеларно и графички представљени, на основу чега је правилно написана дискусија и логично извучени закључци.

3) Приликом израде дисертације дошло се до сазнања о квалитету минералне сировине која се налази на територији Републике Српске и истражене су неке од могућности њене примјене. Допринос ове дисертације је што се на основу добијених резултата истраживања могу наћи начини употребе ових сировина, а самим тим и њихове експлоатације.

На основу добијених резултата анализа отварају се нова поља истраживања као што су примјена ових сировина у различитим процесима катализе због своје термичке и механичке стабилности. Такође, могућност везивања различитих врста метала и лијекова отвара ново поље истраживања антимикробног и антибактеријског дејства ових модификација. Праћење везивања и других врста лијекова и њихово постепено отпуштање са површине ових материјала у околину могло би у будућности произвести низ нових истраживања која би дала допринос примјени ових материјала у фармацији и медицини.

- 1) Укратко навести резултате до којих је кандидат дошао;
- 2) Оцијенити да ли су добијени резултати јасно приказани, правилно, логично и јасно тумачени, упоређујући са резултатима других аутора и да ли је кандидат при томе испољавао довољно критичности;
- 3) Посебно је важно истаћи до којих нових сазнања се дошло у истраживању, који је њихов теоријски и практични допринос, као и који нови истраживачки задаци се на основу њих могу утврдити или назирати.

VII ЗАКЉУЧАК И ПРИЈЕДЛОГ

- 1) Докторска дисертација мр Дарка Бодроже под називом „Каррактеризација туфова са локалитета Републике Српске и могућност њихове апликације“, урађена је према правилима научноистраживачког рада и резултат је оригиналног

научног рада кандидата. Поред тога, кандидат је прецизно и логички анализирао предложену тему истраживања коју је започео на локалитетима Пиплићи и Новаковићи, а завршио у лабораторији. Сагледавши све резултате истраживања, може се констатовати да је кандидат својим експерименталним радом дошао до поузданних података, које је обрадио научним методама, те на основу њих потврдио тачност хипотеза постављених приликом планирања својих истраживања. Додатна вриједност ових истраживања је у могућности веће експлоатације и апликације туфова са локалитета Републике Српске.

Урађена докторска дисертација указује на способност кандидата да истраживању приступи логично, свеобухватно и цјеловито.

2) У складу са претходно наведеним Комисија за преглед, оцјену и одбрану докторске дисертације под називом „Каректеријација туфова са локалитета Републике Српске и могућност њихове апликације“ mr Дарка Бодроже, констатује да рад испуњава све претпоставке оригиналног научног рада, па са задовољством предлаже Научно-наставном вијећу Природно-математичког факултета и Сенату Универзитета у Бањој Луци да прихвати **позитиван извјештај и кандидату омогући јавну одбрану.**

- 1) Навести најзначајније чињенице што тези даје научну вриједност, ако исте постоје дати позитивну вриједност самој тези;
- 2) На основу укупне оцјене дисертације комисија предлаже:
 - да се докторска дисертација прихвати, а кандидату одобри одбрана,
 - да се докторска дисертација враћа кандидату на дораду (да се допуни или измијени) или
 - да се докторска дисертација одбија.

ПОТПИС ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ

Датум: 13.07.2022. године

1.

Др Звјездана Санџић, доцент, ужа научна област
Неорганска хемија, Природно-математички
факултет Универзитет у Бањалуци, предсједник

2.

Др Зора Леви, редовни професор, ужа научна
област Неорганска хемија, Технолошки факултет
Универзитет у Бањалуци, ментор - члан

3.

Др Рада Петровић, редовни професор, ужа
научна област Физичка хемија, Технолошки
факултет Универзитет у Бањалуци, ментор -
члан

4.

Др Славица Сладојевић, редовни професор, ужа
научна област Аналитичка хемија, Технолошки
факултет Универзитет у Бањалуци, члан

5.

Др Сања Јевтић, доцент, ужа научна област
Неорганска хемија, Технолошко-металуршки
факултет, Универзитет у Београду, члан

ИЗДВОЈЕНО МИШЉЕЊЕ: Члан комисије који не жели да потпише извјештај јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извјештај образложение, односно разлог због којих не жели да потпише извјештај.