

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ**

Одлуком Наставно-научног већа Хемијског факултета, Универзитета у Београду од 16.05.2019. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације кандидата мр Љиљане Суручић, дипломираног хемичара

**„Специјација оксианјона метала из воде на магнетичном
амино-функционализованом полимеру“**

Након прегледа достављене дисертације и пратећег материјала Комисија је сачинила следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Љиљане Суручић написана је на 123 стране куцаног текста формата А4, прореда 1,5 и фонта Times New Roman (величина 12), садржи 61 слику и 42 табеле. Дисертација обухвата следећа поглавља: Увод (2 стране), Теоријски део (29 страна), Експериментални део (7 страна), Резултати и дискусија (71 страна), Закључак (3 стране), Литература (11 страна). Поред тога, дати су захвалница, сажетак рада на српском и енглеском језику (по једна страна), списак слика и табела, садржај, као и биографија кандидата, изјава о ауторству, изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и изјава о коришћењу. По структури и садржају, докторска дисертација Љиљане Суручић задовољава прописане стандарде Универзитета у Београду.

У **Уводу** кандидат је истакао потенцијал магнетичних силанизованих нанокompозита као материјала за ефикасно уклањање неорганских и органских загађујућих супстанци из водених раствора или отпадних вода. Ово поглавље такође садржи предмет и циљ рада истраживања докторске дисертације.

Теоријски део састоји се из седам поглавља: Наноматеријали, Нанокompозити, Магнетна својства материјала, Сорпција у систему чврсто-течно, Својства испитиваних оксианјона и Природа везивања јона за полимер у процесу сорпције. У првом поглављу дати су дефиниција наноматеријала и основни синтетички приступи наноматеријала. У другом поглављу, разматрани су нанокompозити, врсте и разлике у њиховим својствима и њихов утицај на расподелу наночестица магнетита у полимерној матрици. У трећем поглављу приказане су теоријске основе магнетизма. У четвртном поглављу описани су услови синтезе и функционализације магнетичних нанокompозита. У петом поглављу дате су теоријске основе процеса сорпције. Посебна пажња посвећена је моделима адсорпционих изотерми (Ленгмиров, Фројндлихов и Темкинов модел) и кинетичким моделима (реакциони и дифузиони) којима се описује брзина сорпције. У шестом поглављу дат је преглед својстава испитиваних оксианјона пет метала Cr(VI), Mo(VI), Re(VII), V(V), W(VI) као и оксианјона As(V) и Se(VI) и њихов потенцијално негативан утицај на животну средину. На крају Теоријског дела, у седмом поглављу, приказани су теоријски модели које је могуће

применити на моделовање процеса сорпције јона у воденим растворима: Теорија функционала густине (DFT), Анализа кристалних структура екстрахованих из Кембричке базе структурних података (CSD) као и Солватациони модел (SMD).

У **Експерименталном делу** детаљно су описане коришћене хемикалије за силанизацију магнетита, као и за синтезу и функционализацију макропорозног нанокмпозита на бази глицидилметакрилата (GMA) и етиленгликолдиметакрилата (EGDMA) у присуству силанизованог магнетита, суспензионом кополимеризацијом *in situ*. Описане су примењене методе за карактеризацију amino-функционализованог нанокмпозита. Такође, детаљно је описан и начин извођења експеримената којима су испитани утицаји различитих параметара на капацитет сорпције оксианјона Cr(VI), Mo(VI), Re(VII), V(V), W(VI), као и As(V) и Se(VI), помоћу amino-функционализованог нанокмпозита.

У поглављу **Резултати и дискусија** су приказани и дискутовани резултати карактеризације синтетисаног узорка нанокмпозита, тј. приказана су и дискутована структура, термичка, магнетна и морфолошка својства. У овом делу су такође представљени и дискутовани резултати проучавања сорпције оксианјона Cr(VI), Mo(VI), Re(VII), V(V), W(VI), As(V) и Se(VI) помоћу amino-функционализованог нанокмпозита.

Карактеризацијом нефункционализованог и amino-функционализованог нанокмпозита ATR-FTIR спектроскопијом потврђено је присуство наночестица магнетита обложеног (3-аминопропил)триметоксисиланом и успешност amino-функционализације узорка нанокмпозита. На основу резултата живине порозиметрије примећено је да се додатком силанизованих наночестица магнетита у полимерну матрицу повећава удео заступљености пора већег пречника, односно долази до смањења вредности специфичне површине нанокмпозита у односу на одговарајуће несиланизоване магнетичне кополимере. Такође, примећено је да amino-функционализација нема значајан утицај на порозну структуру нанокмпозита. Применом скенирајуће електронске микроскопије потврђена је порозна структура синтетисаних магнетичних нанокмпозита. Применом термогравиметријске анализе уочено је да додатак силанизованих наночестица магнетита у полимерну матрицу и накнадна amino-функционализација нанокмпозита повећава њихову термичку стабилност. Анализом облика DTG криве закључено је да се термичка деградација узорка одвија у три корака. Испитивањем магнетних својстава на температурама од 5 K и 300 K SQUID магнетометром, утврђено је постојање хистерезисне петље, која има високу вредност реманентне индукције, што је карактеристика тврних феромагнетика.

Резултати испитивања сорпције оксианјона Cr(VI), Mo(VI), Re(VII), V(V), W(VI), As(V) и Se(VI) помоћу amino-функционализованог нанокмпозита показали су да капацитет сорпције анализираних јона зависи од почетне рН вредности воденог раствора јона, времена контакта, почетне концентрације јона и температуре. Поређењем добијених експерименталних резултата за примењена три модела адсорпционих изотерми (Ленгмиров, Фројндлихов и Темкинов модел) утврђено је да се процес сорпције оксианјона Cr(VI), Re(VII), V(V), As(V) и Se(VI) на amino-функционализованом нанокмпозиту најбоље описује Фројндлиховим моделом изотерме, док је у случају оксианјона Mo(VI) и W(VI) најбоље слагање са Ленгмировим моделом адсорпционе изотерме. Резултати добијени испитивањем кинетике сорпције обрађени су кинетичким Моделима псеудо-првог, псеудо-другог реда, Јеловичевим моделом, као и Моделом унутар-честичне дифузије. Утврђено је да механизам сорпције свих испитиваних оксианјона прати кинетику псеудо-другог реда, а да

на укупну брзину сорпције утиче унутар-честична дифузија. Термодинамичка испитивања показала су да је сорпција свих испитиваних оксианјона фаворизована на повишеној температури.

Молекулским моделовањем и оптимизацијом модел система за оксианјоне Cr(VI) и W(VI) у воденом раствору, потврђено је да су активна места на површини магнетичног амино-функционализованог полимера амино групе које електростатички везују оксианјоне из воде.

У поглављу **Закључак** сумирани су и прегледно наведени резултати добијени на основу испитивања представљених у претходним поглављима, а затим је наведена **Литература** која обухвата референце цитиране у докторској дисертацији.

Б. Кратак преглед резултата

У оквиру ове докторске дисертације по први пут је, по најбољим сазнањима потписника овог извештаја, описана синтеза макропорозног магнетичног композита на бази GMA суспензионом кополимеризацијом у присуству честица магнетита силанизованих (3-аминопропил)триметоксисиланом. Добијени композит је модификован диетилентриамином, а затим је детаљно описана његова карактеризација и примена. Тежиште рада је било на синтези и карактеризацији макропорозног амино-функционализованог нанокомпозита, као могућег ефикасног сорбента за уклањање и сепарацију оксианјона хрома, ренијума, молибдена, ванадијума, волфрама, арсена и селена из водених раствора. Посебна пажња посвећена је испитивању утицаја почетне рН вредности воденог раствора, времена контакта, почетне концентрације јона и температуре, на капацитет сорпције из водених раствора помоћу магнетичног амино-функционализованог полимера, као и теоријском моделовању процеса сорпције, односно интеракцијама оксианјона и активних места на полимеру, применом квантно хемијских метода.

Добијени резултати су јасно остварен допринос у развоју нових сорбената са побољшаним својствима, а у најзначајније научне доприносе ове дисертације могу се сврстати:

- развој нових полимерних макропорозних нанокомпозитних материјала на бази глицидилметакрилата и силанизованог магнетита са специфичним и побољшаним физичко-хемијским својствима,
- примена амино-функционализованог макропорозног магнетичног нанокомпозита на бази глицидилметакрилата и силанизованог магнетита као сорбента за уклањање оксианјона хрома, молибдена, ренијума, ванадијума, волфрама, арсена и селена из водених раствора,
- објашњење утицаја почетне рН вредности воденог раствора оксианјона, времена контакта, почетне концентрације анализираних оксианјона и температуре на капацитет сорпције амино-функционализованог магнетичног макропорозног нанокомпозита,
- теоријска анализа природе везивања оксианјона за магнетични амино-функционализовани макропорозни нанокомпозит применом квантно хемијских метода.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације конципирана су на основу дефинисаних циљева и детаљне анализе литературе из области синтезе, карактеризације и примене полимерних нанокомпозита. Током израде докторске дисертације кандидат Љиљана Суручић је анализирао научну и стручну литературу из предметне области, а у докторској дисертацији су дата 222 литературна навода, а највећи број референци које су цитиране у овој дисертацији је савремен, и објављен је у претходних петнаест година. На основу прегледане литературе, кандидат је анализирао до сада позната сазнања о методама карактеризације и поступцима синтезе полимерних нанокомпозита, сорпцији оксианјона хрома, молибдена, ренијума, ванадијума, волфрама, арсена и селена из водених раствора, механизмима сорпције као и утицају различитих параметара сорпције на ефикасност уклањања јона метала из водених раствора.

Анализом литературних података утврђено је да су до сада услови синтезе аминокфункционализованих кополимера на бази GMA били предмет истраживања као и њихов утицај на параметре порозне структуре кополимера (1). Претходна истраживања показују да је поли(глицидилметакрилат) (PGMA) добар носач на који се суспензионом полимеризацијом *in situ* могу уградити различите наночестице, као што су бакар или магнетит (2). У радовима је описана синтеза магнетичног нанокомпозита глицидилметакрилата, GMA, и етиленгликолдиметакрилата, EGDMA, методом суспензионе кополимеризације у присуству магнетичних наночестица *in situ* (3). Међутим, према најбољим сазнањима аутора, до сада није пријављена синтеза магнетичног нанокомпозита на бази GMA и EGDMA у присуству силанизованих магнетичних наночестица.

У литератури се такође описују и реакције модификације макропорозних полимера PGMA аминима (4) као и кополимера poli(GMA-co-EGDMA) (5), њихова ефикасна примена у сорпцији јона тешких метала у воденим растворима. Резултати потврђују добру селективност и висок капацитет са добром кинетиком сорпције аминокфункционализованих кополимера poli(GMA-co-EGDMA) (6,7,8,9). Према доступним подацима не постоје истраживања сорпције оксианјона ванадијума, волфрама и селена на овим сорбентима.

Увидом у доступну научну литературу из ове области истраживања, и на основу резултата истраживања добијених у оквиру ове дисертације, може се приметити да добијени резултати представљају значајан допринос у овој области и отварају нове могућности примене синтетисаних полимерних нанокомпозитних материјала.

1. T. Tennikova, D. Horák, F. Švec, M. B. Tennikov, E. E. Kever and B. G. Belenkii, *Journal of Chromatography A*, 1989, 475, 187-194.
2. S. Mohammed Safiullah, K. Abdul Wasi and K. Anver Basha, *Polymer*, 2015, 66, 29-37.
3. B. Marković, V. Spasojević, A. Dapcević, Z. Vuković, V. Pavlović, D. Randjelović and A. Nastasović, *Hemijska industrija*, 2019, 73, 25-35.
4. C. Li, W. Yang, Z. Liang, G. Wu and H. Gao, *Polymer Chemistry*, 2013, 4, 4366-4374.
5. N. Miletić, R. Rohandi, Z. Vuković, A. Nastasović and K. Loos, *Reactive and Functional Polymers*, 2009, 69, 68-75.
6. P. M. Van Berkel, W. L. Driessen, F. J. Parlevliet, J. Reedijk and D. C. Sherrington, *European Polymer Journal*, 1997, 33, 129-135.

7. A. Atia, A. Donia and A. Yousif, *Reactive and Functional Polymers*, 2003, 56, 75-82.
8. A. Nastasović, S. Jovanović, D. Đorđević, A. Onjia, D. Jakovljević and T. Novaković, *Reactive and Functional Polymers*, 2004, 58, 139-147.
9. L. Malović, A. Nastasović, Z. Sandić, J. Marković, D. Đorđević and Z. Vuković, *Journal of Materials Science*, 2007, 42, 3326-3337.

Г. Објављени радови и саопштења који чине део дисертације

Резултати рада на овој докторској дисертацији објављени су до сада у два научна рада (по један у категорији M22 и M23) и представљени у облику четири саопштења на научним скуповима (по два у целини и у изводу).

Рад у истакнутом међународном часопису - M22

- **Lj. Suručić**, G. Janjić, A. Rakić, A. Nastasović, A. Popović, M. Milčić, A. Onjia, Theoretical modeling of sorption of metal ions on amino-functionalized macroporous copolymer in aqueous solution, *Journal of Molecular Modeling* (2019)DOI: 10.1007/s00894-019-4053-0

Рад у међународном часопису - M23

- **Lj. Suručić**, A. Nastasović, A. Onjia, G. Janjić, A. Rakić, Design of amino-functionalized chelated macroporous copolymer [poly(GMA-co-EGDMA)] for the sorption of Cu (II) ions, *Journal of Serbian Chemical Society* (2019)DOI: 10.2298/JSC190125031S

Саопштење са међународног скупа штампано у целини - M33

- **Lj. Suručić**, A. Rakić, A. Nastasović, G. Janjić, Quantum-chemical modeling of sorption Cu(II), Cd(II), Co(II) and Ni(II) ions on amino-functionalized macroporous copolymer poly(GMA-co-EGDMA), *Proceedings of XII Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska*, Teslić (2018) 76-82.
- B. Marković, I. Stefanović, J. Džunuzović, Z. Sandić, **Lj. Suručić**, A. Onjia, A. Nastasović, Kinetics and thermodynamics of Mo(VI) and Re(VII) sorption on amino-functionalized magnetic polymer, *Proceedings of Physical Chemistry 2018, 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Belgrade (2018) 753-756.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу - M34

- **Lj. Suručić**, A. Onjia, Z. Sandić, B. Marković, A. Nastasović, Magnetic macroporous copolymer as oxyanions sorbent, *Proceedings of 5th International Conference on Advances in Chemical and Technology*, London (2018) pp. 72.

Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу – M64

- A. Rakić, **Lj. Suručić**, Z. Sandić, B. Ekmešćić, A. Nastasović, G. Janjić, Crystallographic and quantum-chemical study of metal sorption on copolymer functionalized with triethylenetetramine (teta), *25th Conference of the Serbian Crystallographic Society*, Bajina Bašta (2018) pp. 64-65.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације Љиљане Суручић под насловом „Специјација оксианјона метала из воде на магнетичном аминок-функционализованом полимеру“ проверена је на начин предвиђен Правилником о поступку оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду број 204 од 22-ог јуна 2018. године). Коришћењем програма iThenticate утврђена је подударност текста у квантитативном износу од 7%, при чему у обзир нису узети цитати и списак литературе. Од укупно 38 докумената са којима је утврђена делимична подударност, у случају 37 докумената је утврђена сличност од 1% или мање од 1%, док је у случају једног документа, дисертације одбрањене на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду са темом која је сродна, ово преклапање које се, као и у случају других извора наведених у анализи, односи пре свега на поједине делове експерименталне поставке и устаљене дефиниције, лична имена и општа места и податке, утврђено подударање од 3%.

Стога сматрамо да је докторска дисертације Љиљане Суручић под називом „Специјација оксианјона метала из воде на магнетичном аминок-функционализованом полимеру“ у потпуности оригинална и да су у потпуности поштована академска правила цитирања.

Е. Закључак

У оквиру своје докторске дисертације Љиљана Суручић, магистар хемијских наука је по први пут, по најбољим сазнањима потписника овог извештаја, описала синтезу макропорозног магнетичног композита на бази глицидилметакрилата у присуству честица магнетита силанизованих (3-аминопропил)триметоксисиланом. Добијени композит је модификован диетилентриамином, а затим је детаљно описана његова карактеризација и примена. Постављени циљ рада, синтеза и карактеризација макропорозног аминок-функционализованог нанокомпозита, као могућег ефикасног сорбента за уклањање и сепарацију оксианјона хрома, ренијума, молибдена, ванадијума, волфрама, арсена и селена из водених раствора, је остварен у потпуности, а испитани су и објашњени утицаји почетне рН вредности воденог раствора оксианјона, времена контакта, почетне концентрације анализираних оксианјона и температуре на капацитет сорпције аминок-функционализованог магнетичног макропорозног нанокомпозита.

На основу свега наведеног у овом извештају, његови потписници сматрају да докторска дисертација кандидата Љиљане Суручић, магистра хемијских наука, под насловом **„Специјација оксианјона метала из воде на магнетичном аминок-функционализованом полимеру“**, пријављена и одобрена од стране Наставно-научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду, као и Већа научних области Природних наука Универзитета у Београду, јесте резултат самосталног научног рада, као и оригинално научно дело, и представља научни допринос у области хемијских наука, што је потврђено објављивањем 1 рада М22, 1 рада М23, 2 саопштења са међународних скупова штампана у целини М33 и 2 саопштења штампана у изводу. Поред наведених радова који су део докторске дисертације, магистар Љиљана Суручић је и коаутор монографије међународног значаја, 3 рада категорије М21, 1 рада М22, 1 рада М23 и преко 20 саопштења на скуповима међународног и националног значаја. Комисија стога предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду да се докторска дисертација под насловом **„Специјација оксианјона метала из воде на магнетичном аминок-функционализованом полимеру“** кандидата Љиљане Суручић, магистра хемијских наука изложи на увид јавности у законски предвиђеном року и упуту на коначно усвајање Већу научних области Природних наука Универзитета у Београду.

Предлажемо да састав Комисије за одбрану буде идентичан саставу Комисије за оцену, тј. да њу чине: др Дубравка Релић, доцент Хемијског факултета Универзитета у Београду, др Драган Манојловић, редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду, др Александра Настасовић, научни саветник Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду, др Горан Јањић, виши научни сарадник Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду.

У Београду, 31.5.2019. године

др Дубравка Релић, доцент
Хемијски факултет Универзитета у Београду

др Драган Манојловић, редовни професор
Хемијски факултет Универзитета у Београду

др Александра Настасовић, научни саветник
НУ Институт за хемију, технологију и металургију,
Институт од националног значаја, Универзитет у
Београду

др Горан Јањић, виши научни сарадник
НУ Институт за хемију, технологију и металургију,
Институт од националног значаја, Универзитет у
Београду