

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата **Драгане Л. Милошевић**, мастер инжењера технологије

Одлуком бр. 35/142 од 2.6.2022. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Драгане Л. Милошевић, под насловом

Модификација, карактеризација и примена адсорбената на бази гљиве *Handkea utriformis* за уклањање јона метала из воде

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

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

1.10.2018. године – Кандидат Драгана Л. Милошевић, мастер инжењер технологије, предложила је тему докторске дисертације под називом: „Модификација, карактеризација и примена адсорбената на бази хитина за уклањање јона метала из воде”.

1.11.2018. године – На седници Наставно – научног већа Технолошко – металуршког факултета донета је Одлука број 35/397 о именовању Комисије за оцену подобности теме и кандидата Драгане Л. Милошевић, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације под називом: „Модификација, карактеризација и примена адсорбената на бази хитина за уклањање јона метала из воде”.

31.1.2019. године – На седници Наставно – научног већа Технолошко – металуршког факултета донета је Одлука број 35/28 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата и одобравању израде докторске дисертације Драгане Л. Милошевић, мастер инжењера технологије, под називом: „Модификација, карактеризација и примена адсорбената на бази хитина за уклањање јона метала из воде”, а за менторе ове докторске дисертације су именовани др Рада Петровић, редовни професор Технолошко – металуршког факултета Универзитета у Београду и др Александар Маринковић, ванредни професор Технолошко – металуршког факултета Универзитета у Београду.

25.2.2019. године – На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата је сагласност на предлог теме докторске дисертације Драгане Л. Милошевић, мастер инжењера технологије, под називом: „Модификација, карактеризација и примена адсорбената на бази хитина за уклањање јона метала из воде”, Одлука број 61206-771/2-19.

22.10.2019. године – На већу Катедре за неорганску хемијску технологију прихваћен је предлог о промени ментора докторске дисертације кандидата Драгане Л. Милошевић, мастер

инжењера технологије, са насловом „Модификација, карактеризација и примена адсорбената на бази хитина за уклањање јона метала из воде“. На већу катедре је дата сагласност да због преоптерећености др Александра Маринковића, др Рада Петровић буде самостални ментор.

24.12.2019. године – На седници Наставно – научног већа Технолошко – металуршког факултета усвојена је Молба за корекцију наслова докторске дисертације и донета је Одлука број 35/414 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата и одобравању израде докторске дисертације Драгане Ј. Милошевић, мастер инжењера технологије под називом: „Модификација, карактеризација и примена адсорбената на бази гљиве *Handkea utriformis* за уклањање јона метала из воде”, а за ментора ове докторске дисертације је именована др Рада Петровић, редовни професор Технолошко – металуршког факултета Универзитета у Београду.

23.1.2020. године – На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата је сагласност на предлог теме докторске дисертације Драгане Ј. Милошевић, мастер инжењера технологије, под називом: „Модификација, карактеризација и примена адсорбената на бази гљиве *Handkea utriformis* за уклањање јона метала из воде”, Одлука број 61206-171-2-20.

2.6.2022. године – На седници Наставно – научног већа Технолошко – металуршког факултета донета је Одлука број 35/142 о именовању чланова комисије за оцену и одбрану докторске дисертације Драгане Ј. Милошевић, мастер инжењера технологије, под називом: „Модификација, карактеризација и примена адсорбената на бази гљиве *Handkea utriformis* за уклањање јона метала из воде”.

Кандидат Драгана Ј. Милошевић, уписала је докторске академске студије на Технолошко – металуршком факултету Универзитета у Београду, смер Хемијско инжењерство, школске 2014/2015. године.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство, ужа област Хемијско инжењерство, за коју је матичан Технолошко – металуршки факултет Универзитета у Београду. Ментор, др Рада Петровић, редовни професор Технолошко – металуршког факултета Универзитета у Београду је до сада публиковала 100 радова у научним часописима који имају импакт фактор, руководила израдом 17 одбрањених докторских дисертација, па је на основу великог научно – истраживачког искуства, компетентна да руководи израдом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Драгана Ј. Милошевић је рођена 28.12.1986. године у Београду где је завршила основну и средњу Хемијско – прехранбену технолошку школу. Основне академске студије уписала је школске 2005/2006. године на Технолошко – металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство, смер Неорганска хемијска технологија. Дипломирала је 2013. године одбраном дипломског рада на тему „Одређивање кристализационих карактеристика германатнофосфатног стакла диференцијално – термијском анализом”. Школске 2013/2014. године уписала је мастер академске студије на Технолошко – металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство, које је завршила са просечном оценом 9,38. Мастер рад под називом: „Примена сепиолита модификованог наночестицама гвожђа за уклањање хрома(VI) из водених раствора“ одбранила је септембра 2014. године. Школске 2014/2015. године уписала је докторске академске студије на Технолошко – металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство. На докторским студијама успешно је положила све испите предвиђене планом и програмом, са просечном оценом 9,91.

Од фебруара 2017. године до данас запослена је на Институту за хемију технологију и металургију – Институт од националног значаја за Републику Србију, у Центру за екологију и техноекономику. У мају 2019. године изабрана је у звање истраживач сарадник. Драгана Милошевић је од 2017. до 2019. године била ангажована на пројекту основних истраживања ОИ 176018 под називом „Геолошка и екотоксиколошка истраживања у идентификацији геопатогених зона токсичних елемената у акумулацијама воде за пиће – истраживање метода и поступака смањивања утицаја биогеохемијских аномалија“, финансираног од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. Од јануара 2022. године ангажована је на пројекту Идеје, финансираног од стране Фонда за науку, број 7739802, под називом „Advanced Catalysts for Low Temperature Fuel Cells: From Model System to Sustainable Catalysts“.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација Драгане Ј. Милошевић, мастер инжењера технологије под називом „**Модификација, карактеризација и примена адсорбената на бази гљиве *Handkea utriformis* за уклањање јона метала из воде**“ је написана на 117 страна и садржи 72 слика и 24 табеле. Дисертација обухвата следећа поглавља: Увод (2 стране), Теоријски део (20 страна), Експериментални део (9 страна), Резултате и дискусију (62 стране) и Закључак (3 стране). Поред тога, садржи резиме на српском и енглеском језику, садржај, захвалницу, као и биографију кандидата и списак радова проистеклих из докторске дисертације и додатке прописане правилима Универзитета у Београду о подношењу докторских дисертација на одобравање. По структури и садржају дисертација задовољава прописане стандарде Универзитета у Београду.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У Уводу докторске дисертације образложен је предмет истраживања и дефинисани научни циљеви. Истакнут је значај природних адсорбената на бази субглебе гљиве *Handkea utriformis* (трбушаста пухара), а посебно композитних адсорбената на бази субглебе и алуминијум–оксида, односно хидроксиапатита за уклањање јона метала из воде. Указано је на важност смањења степена агрегације честица на бази алуминијум–оксида и хидроксиапатита њиховим депоновањем на природне материјале одговарајуће порозности, као што је субглеба гљиве *Handkea utriformis*. Претпостављено да се својства субглебе као носача могу побољшати алкалним третманом који омогућава повећање порозности и броја површинских функционалних група (амино и хидроксилних), а тиме и побољшање адсорпционог капацитета према јонима метала. Наведено је да ће адсорбенти на бази алуминијум–оксида бити синтетисани допирањем алуминијум–оксида гвожђе(III)–оксидом, а затим и површински модификовани аminosиланом. Истакнуто је да ће композитни адсорбент за уклањање катјона метала (Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+}) из воде бити добијен повезивањем субглебе и алуминијум–оксида допираног гвожђе(III)–оксидом површински модификованог аminosиланом преко 3–(карбометокси) пропаноил хлорида, док ће композитни адсорбент на бази субглебе и хидроксиапатита бити синтетисан методом наизменичне јонске адсорпције и реакције.

У оквиру Теоријског дела дат је литературни преглед предметне области, изложен кроз четири поглавља: Гљиве као потенцијални адсорбенти јона метала, Материјали на бази хидроксиапатита, Тродимензионални макропорозни материјали и Методе наношења танких филмова на носаче. У првом поглављу Теоријског дела анализиран је хемијски састав гљива, њихова структура и својства, способност биоакмулације, биоадсорпције, механизам биоадсорпције јона метала, као и могућности модификације гљива и њихова примена као

адсорбента за уклањање јона метала, посебно Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} , чија је адсорпција испитивана у експерименталном делу. У другом поглављу Теоријског дела анализирани су врсте, структура и својства хидроксиапатита, дат је литерарни преглед поступака синтезе хидроксиапатита, као и могућности модификације и примене хидроксиапатита као адсорбента за уклањање јона метала из воде. У трећем поглављу Теоријског дела представљени су принципи синтезе тродимензионалних макропорозних материјала и њихова синтеза сол–гел методом. У овом поглављу су анализирана и својства алуминијум–оксида и досадашња истраживања синтезе тродимензионалних макропорозних оксида метала на бази алуминијум–оксида. У последњем поглављу Теоријског дела представљена је синтеза материјала методом наизменичне јонске адсорпције и реакције (SILAR) и дат је литературни преглед радова о синтези, својствима и примени хидроксиапатита и алуминијум–оксида депонованих на различитим носачима.

У поглављу Експериментална процедура описан је поступак алкалног третмана субглебе коришћењем раствора натријум хидроксида, поступци синтезе адсорбента на бази алкално третиране субглебе и хидроксиапатита SILAR методом наизменичним урањањем носача у одговарајуће прекурсоре и синтезе алуминијум–оксида допираног гвожђе(III)–оксидом и модификованог аminosиланом, као и поступак синтезе у којој је модификовани алуминијум–оксид повезан са субглебом употребом 3–(карбометокси) пропаноил хлорида. Наведене су и описане методе и поступци карактеризације добијених адсорбената, модели који се користе за описивање адсорпционе равнотеже и кинетике процеса адсорпције, као и једначине за одређивање термодинамичких параметара адсорпције. Детаљно су описани поступци извођења адсорпционих експеримената при одређивању адсорпционих изотерми и при испитивању утицаја времена контакта и температуре на адсорпцију, као и експерименти при испитивању могућности десорпције и поновне употребе адсорбената. Такође, наведена је и метода одређивања концентрације јона Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} .

У поглављу Резултати и дискусија приказани су и дискутовани резултати карактеризације и адсорпционих својстава: субглебе и алкално активирани субглебе, алкално активирани субглебе модификоване хидроксиапатитом, материјала на бази алуминијум–оксида и материјала на бази алуминијум–оксида и субглебе. Резултати испитивања адсорпције су анализирани узимајући у обзир резултате карактеризације адсорбената.

Хемијска анализа је показала да субглеба садржи најмање 40,5 % угљених хидрата. HPLC–RI анализа хидролизата субглебе, добијеног помоћу трифлуоросирћетне киселине, је показала да хидролизат садржи 7 % глукозе која је заправо мономер глукана, који пак представља један од главних структурних полисахарида ћелијског зида гљива. HPLC–RI анализом није потврђено очекивано присуство мономера хитина (*N*–ацетилглукозамин), јер трифлуоросирћетна киселина није довољно ефикасна за његову хидролизу. Међутим, FTIR спектар остатка након узастопних екстракција (водене, алкалне и киселе), указује на присуство хитина у зрелој субглеби, упркос аутолитичким процесима, који укључују и хитинолизу. Укупни протеини, анализирани методом по Брадфорду, чине 7,2 % ткива субглебе. Постоји велика вероватноћа да одређене фракције протеина које су меланизоване и/или комплексиране нису квантификоване јер метода по Брадфорду служи за одређивање растворних, хемијски неизмењених протеина. Тамносмеђа боја зрелог плодносног тела указује на то да се са процесом аутолизе паралелно одиграва и процес меланизације/пигментације. Резултати хемијске анализе су показали да се субглеба углавном састоји од полисахарида, протеина и вероватно меланина/пигментата везаних за полимере, али за детаљнију хемијску анализу субглебе су потребни нови приступи. Споменути макромолекули поседују различите функционалне групе које су погодне за адсорпцију јонских врста из водених раствора, али и за даљу модификацију у циљу добијања материјала са бољим адсорпционим својствима.

Алкалним третманом субглебе уклоњене су механичке нечистоће, споре, неорганске соли и друга слабије везана једињења, што је обезбедило повећање порозности материјала, а тиме и броја површинских функционалних група, претежно аминок и хидроксилних. Након

алкалног третмана садржај базних група у алкално активираној субглеби је био ~ 4 пута већи него у субглеби. Анализа морфологије субглебе скенирајућом електронском микроскопијом (SEM) је показала да су хифе разгранате и замршене, наумично распоређене и оријентисане, са јасно уочљивом глатком нитастом структуром, што овај материјал чини погодним за даље модификације. SILAR методом је формиран релативно униформан и хомоген филм хидроксиапатита на површини алкално активиране субглебе, састављен од агрегата финих честица, што је резултирало храпавом површином и порозном структуром. Енергетска дисперзиона спектроскопска анализа (EDS) је потврдила присуство калцијума и фосфора у узорку. Резултати адсорпције су показали да материјал алкално активирана субглеба/хидроксиапатит има знатно већи капацитет адсорпције за катјоне у односу на субглебу и алкално активирану субглебу. Могући механизам уклањања јона метала на алкално активираној субглеби је њихово координационо комплексирање са електрон–донорским атомом азота из аминок групе која, претпоставља се, потиче од хитозана и протеина на површини материјала, као и електростатичке интеракције између јона метала и атома кисеоника из хидроксилних и фенолних група које потичу од полисахарида и меланина и атома азота из аминок групе. Хидроксилне групе, које потичу од хидроксиапатита, уведене SILAR методом на површину алкално активиране субглебе су одговорне за уклањање катјона, док додатан допринос укупном механизму адсорпције дају споменуте функционалне групе алкално активиране субглебе.

Тродимензионална структура алуминијум–оксида допираног гвожђе(III)–оксидом је синтисана употребом соли алуминијума и гвожђа ($Al_2Cl(OH)_5$ и $FeCl_3$), а као колоидни кристални шаблон коришћене су монодисперзне микросфере поли(метилметакрилата). Алуминијум–оксид допиран гвожђе(III)–оксидом модификован агенсом на бази силана је даље коришћен за везивање са алкално активираним субглебом преко 3–(карбометокси)пропионил хлорида. Алуминијум–оксид је допиран гвожђе(III)–оксидом, затим модификован аminosиланом и повезан са алкално активираним субглебом како би се добили материјали са бољим адсорпционим својствима у односу на чист алуминијум–оксид и нетретирану субглебу. Термијском анализом је одређена температура на којој се завршава губитак масе, као и температуре на којима се уклањају органске материје коришћене током синтезе. Рендгенска дифракциона анализа (XRD) је потврдила присуство γ –алуминијум–оксида у узорцима, као и то да допирање гвожђе(III)–оксидом и модификација аminosиланом не узрокују промене у основној структури алуминијум–оксида. XRD анализа није потврдила присуство кристалних фаза гвожђа у узорцима, али је EDS анализа потврдила очекивано присуство гвожђа. Анализа SEM–ом је потврдила да је структура тродимензионална макропорозна и да модификација аminosиланом не доводи до значајнијих промена у морфологији материјала у односу на немодификовани материјал. Облик адсорпционо/десорпционих изотерми је указао да су материјали мезопорозни. Резултати адсорпције на узорцима алуминијум–оксид/гвожђе(III)–оксид, алуминијум–оксид/гвожђе(III)–оксид/аминосилан и алкално активирана субглеба/алуминијум–оксид/гвожђе(III)–оксид/аминосилан су показали добро слагање са Фројндлиховим моделом, што указује да долази до вишеслојне адсорпције и да је расподела активних центара на површини материјала хетерогена. Адсорпциони капацитети алкално активирана субглеба/алуминијум–оксид/гвожђе(III)–оксид/аминосилан при свим испитиваним температурама су били већи у односу на адсорпциони капацитет полазних материјала. Повећање вредности максималних адсорпционих капацитета за све јоне са повишењем температуре од 25 до 45 °C показало је да је процес адсорпције ендотерман.

Брзина адсорпције на свим испитиваним материјалима је најбоље описана моделом псеудо–другог реда, што указује да се између адсорбата и слободних места на површини адсорбената успостављају хемијске интеракције. Вебер–Морисов модел је показао да на брзину адсорпције утичу и интрачестицна дифузија и дифузија кроз гранични слој.

У поглављу Закључак су сумирани најзначајнији закључци произашли из рада на овој дисертацији, а који су у потпуности сагласни са постављеним циљевима дисертације. На

крају рада, у поглављу Литература, наведена је литература коришћена током писања дисертације, као и референце кандидаткиње Драгане Л. Милошевић које су проистекле из ове дисертације.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

γ -алуминијум-оксид и хидроксиапатит у различитим облицима имају велики потенцијал у области третмана вода захваљујући адсорпционим својствима, нетоксичности, ниској цени, хемијској и термичкој стабилности, као и могућности добијања из природних извора и отпада. Капацитет адсорпције се, са једне стране, повећава смањењем величине честица, док се са друге стране може смањити услед склоности ка агрегацији веома финих честица. Агрегација доводи до стварања агрегата у воденим растворима, што смањује површину доступну за адсорпцију, па самим тим и адсорпционе способности материјала. Да би се смањила склоност ка агрегацији, честице γ -алуминијум-оксида и хидроксиапатита се наносе на одговарајуће носаче, најчешће тако што се синтетишу у присуству одговарајућег носача таложењем, али је повезивање са носачем могуће употребом одговарајућих органских молекула преко којих се остварују хемијске везе са носачем. Последњих година су за имобилизацију γ -алуминијум-оксида и хидроксиапатита коришћени различити природни носачи, али би од посебног интереса могли бити носачи на бази гљива због велике површине за депоновање ових честица, али и због доступности у природи и ниске цене. Да би се површина доступна за депоновање честица γ -алуминијум-оксида и хидроксиапатита повећала, у овој докторској дисертацији је поред субглебе гљиве *Handkea utriformis* коришћена и алкално третирана субглеба ове гљиве.

Синтеза тродимензионалног макропорозног γ -алуминијум-оксида допираног гвожђе(III)-оксидом је остварена коришћењем колоидног кристалног шаблона – поли(метил метакрилата). γ -алуминијум-оксид допиран гвожђе(III)-оксидом је затим површински модификован аminosиланом.

Хидроксиапатит је депонован на алкално третирану субглебу методом наизменичне јонске адсорпције и реакције (SILAR метода), којом је постигнута контролисана брзина раста кристала. Број циклуса потапања субглебе у одговарајуће растворе је оптимизован да би се добио униформан, танак слој апатита.

Оригиналност истраживања у оквиру ове докторске дисертације се огледа у синтези тродимензионалног макропорозног γ -алуминијум-оксида допираног гвожђе(III)-оксидом и његовој површинској модификацији аminosиланом, као и утврђивању утицаја морфолошких и текстуалних својстава на адсорпциони капацитет добијених материјала према катјонима метала. Површинском модификацијом су уведене аминок функционалне групе, чиме је извршен додан утицај на побољшање адсорпционих својстава према испитиваним катјонима, али и остварена могућност ковалентног везивања на алкално активирану површину субглебе преко 3-(карбометокси) пропаноил хлорида. Такође, у литератури до данас није забележено коришћење SILAR методе за директно депоновање хидроксиапатита на алкално третирану субглебу. Модификација алкално третиране субглебе хидроксиапатитом и материјалом на бази алуминијум-оксида није до сада забележена у литератури. Наведеним модификацијама вишеструко је побољшан адсорпциони капацитет алкално третиране субглебе за уклањање Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} из воде у односу на полазне материјале.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Током израде докторске дисертације кандидаткиња је детаљно анализирала научну и стручну литературу из предметне области. У докторској дисертацији је дато 246 литературних навода, од којих највећи број чине радови из међународних часописа са

тематиком значајном за израду докторске дисертације. Наведене референце садрже експерименталне резултате истраживања многих аутора посвећене хемијској анализи гљива, биоадсорпцији загађујућих материја из воде, механизмима биоадсорпције и модификацијама гљива, али и синтези и примени хидроксиапатита и материјала на бази алуминијум–оксида и њихово депоновање на различитим носачима. Такође, наведене су и референце које се односе на процес адсорпције из течне фазе, у којима су анализирани механизми адсорпције катјона, утицај различитих фактора на ефикасност уклањања катјона из раствора, као и модели за обраду резултата адсорпције. Највећи број наведених референци је новијег датума. На основу прегледане литературе, кандидаткиња је анализирала до сада позната сазнања о методама хемијске анализе гљива, њихових модификација, али и синтезама и карактеризацији хидроксиапатита и материјала на бази алуминијум–оксида, као и о примени ових материјала за уклањање јона метала из воде. У оквиру литературних навода налазе се и референце кандидаткиње Драгане Л. Милошевић, мастер инжењера технологије, проистекле из спроведених истраживања у области докторске дисертације, а које су објављене у часописима међународног значаја.

Из образложења предложене теме докторске дисертације и објављених радова које је кандидаткиња приложила, као и из прегледа литературе која је коришћена у истраживању, уочава се адекватно познавање предметне области истраживања и актуелног стања истраживања у овој области.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

Алуминијум–оксид допиран гвожђе(III)–оксидом је синтетисан сол–гел методом, уз коришћење соли алуминијума и гвожђа ($\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$ и FeCl_3). Површинска модификација алуминијум–оксида допираног гвожђе(III)–оксидом је извршена органосиланом ((3–аминопропил)триетоксисилан). Субглеба је подвргнута алкалној активацији како би се повећала порозност и број површинских функционалних група (амино и хидроксилних). Хемијска анализа субглебе је потврдила присуство полисахарида и протеина, односно функционалних група погодних за адсорпцију катјона метала из воде, али и за даљу модификацију у циљу добијања материјала са бољим адсорпционим својствима. Субглеба је модификована ковалентним везивањем честица на бази алуминијум–оксида, као и хидроксиапатитом таложном методом са циљем да се спречи стварање агрегата и повећа капацитет адсорпције алкално активираних субглебе. За карактеризацију добијених адсорбента примењене су различите класичне и савремене методе и поступци. Морфологија узорака је анализирана скенирајућом електронском микроскопијом (SEM). Енергетска дисперзиона спектроскопија x –зрака (EDS) је коришћена за одређивање хемијског састава узорака. Рендгенска дифракциона анализа (XRD) коришћена је за идентификацију присутних кристалних фаза. Врсте веза у свим материјалима, на основу полагања апсорпционих трака, одређене су инфрацрвеном спектроскопском анализом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR). Термогравиметријском и диференцијално–термогравиметријском анализом (TGA и DTG) у атмосфери азота испитана су термичка својства узорака. Текстуралне карактеристике су одређене адсорпцијом/десорпцијом гасовитог азота на температури течног азота. Укупан садржај базних, киселих и карбоксилних група у узорцима је одређен потенциометријски. За одређивање тачке нултог наелектрисања коришћена је метода уравнотежавања посебних проба. Адсорпција јона Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} је испитана у шаржним условима при различитим параметрима процеса. Концентрације јона метала у воденом раствору пре и након уравнотежавања су одређене применом атомске апсорпционе спектроскопије (AAS). За обраду резултата адсорпционих експеримената коришћени су кинетички модели (псеудо–први ред, псеудо–други и други ред), дифузиони модели (eng. *Elovich*, *Weber – Morris* и *Dunwald – Wagner*) и модели адсорпционих изотерми (eng. *Langmuir* и *Freundlich*).

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

3.4. Применљивост остварених резултата

Резултати који су остварени при изради ове дисертације пружају могућност примене материјала на бази субглебе гљиве *Handkea utriformis* као адсорбента за уклањање јона метала из воде. Примењеним модификацијама алкално активираних субглеба материјалима на бази алуминијум-оксида и хидроксиапатита значајно су побољшана адсорпциона својства субглебе. Такође, након процеса адсорпције искоришћени адсорбент може се поново користити.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

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

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Научни доприноси резултата истраживања ове докторске дисертације су:

- Утврђивање хемијског састава субглебе гљиве *Handkea utriformis*;
- Синтеза нових адсорпционих материјала на бази субглебе гљиве *Handkea utriformis*, прихватљивих са становишта примене и еколошке тачке гледишта, са побољшаним адсорпционим својствима у процесу уклањања јона Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} из водених раствора;
- Утврђивање утицаја алкалне активације субглебе на адсорпциона својства у односу на немодификовану субглебу;
- Утврђивање утицаја допирања гвожђе(III)–оксидом и функционализације аминсиланом на адсорпциона својства алуминијум–оксида и композитног материјала алкално активираних субглеба /алуминијум–оксид;
- Оптимизација SILAR методе за депоновање хидроксиапатита на алкално активираних субглебу и утврђивање утицаја депонованог хидроксиапатита на адсорпциона својства добијеног композитног материјала;
- Тумачење међусобног утицаја параметара процеса адсорпције и својства материјала на ефикасност уклањања јона метала из водених раствора;
- Објашњење механизма адсорпције токсичних јона метала на субглеби, алкално активираној субглеби и материјалима на бази алуминијум оксида, хидроксиапатита и алкално активираних субглебе;
- Оптимизација процеса десорпције у циљу поновног коришћења адсорбената (алкално активираних субглеба и алкално активираних субглеба/хидроксиапатит);
- Одређивање кинетичких параметара адсорпције, на основу резултата добијених у експерименталним испитивањима утицаја контактне времена, коришћењем линеаризованих модела псеудо–првог, псеудо–другог и другог реда, као и модела

интрачестичне дифузије: Еловичев (eng. *Elovich*), Вебер – Морисов (eng. *Weber – Morris*) и Данвалд – Вагнеров (eng. *Dunwald – Wagner*);

- Одређивање термодинамичких параметара адсорпције (стандардне промене Гибсове енергије (ΔG^\ominus), енталпије (ΔH^\ominus) и ентропије (ΔS^\ominus)).

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Увидом у доступну литературу из ове области, констатовано је да се добијени резултати надовезују и значајно допуњују постојеће резултате. Детаљним прегледом литературе утврђено је да постоји само неколико радова посвећених хемијској анализи трбушасте пухаре и да у тим радовима није анализиран хемијски састав субглебе, већ само глебе. За разлику од глебе која се процесом сазревања претвара у тамни прах, субглеба не пролази кроз исте структурне промене већ постаје сунђераста и хидрофобна. Зрело плодно тело субглебе је веома отпорно на различите физичке, хемијске и биохемијске третмане у односу на субглебу младог плодносног тела, што указује на њену дуготрајну стабилност у природи. Такође, до сада није рађена синтеза тродимензионалног макропорозног γ -алуминијум-оксида допираног гвожђе(III)-оксидом модификованог аminosиланом, а ни SILAR метода није до сада коришћена за депоновање хидроксиапатита на субглеби. Значајно је истаћи и да у литератури није до сада забележена употреба субглебе, алкално третиране субглебе, као ни субглебе коришћене као носача за депоновање хидроксиапатита или материјала на бази γ -алуминијум-оксида у сврху испитивања адсорпције било којих загађујућих материја. Детаљно су анализирани механизми и кинетика адсорпције, као и утицај температуре на адсорпциони капацитет. На тај начин, ова докторска дисертација представља важан корак ка практичној примени хибридних материјала на бази субглебе у процесима прераде вода које садрже катјоне метала и отвара могућности за даља истраживања и примену.

4.3. Верификација научних доприноса

Рад у врхунском међународном часопису (M21)

1. Milošević, D., Lević, S., Lazarević, S., Veličković, Z., Marinković, A., Petrović, R., Petrović, P.: Hybrid material based on subgleba of mosaic puffball mushroom (*Handkea utriformis*) as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous solutions, – *Journal of Environmental Management*, vol. 297, 2021, pp. 113358 (**IF=6,789**) (ISSN 0301–4797).

Рад у међународном часопису (M23)

1. Milošević, L. D., Tomić, Z. N., Đokić, R. V., Vidović, M. M., Veličković, S. Z., Jančić-Heinemann, R., Marinković, D. A.: Structural and surface modification of highly ordered alumina for enhanced removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution –*Desalination and Water Treatment*, vol. 178, 2020, pp. 220–239 (**IF=1,254**) (ISSN 1944–3994).

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33):

1. Milošević, D., Milovanović, Ž., Popović, S., Petrović, P., Pjanović, R., Petrović, R.: „Hemijska i strukturna karakterizacija subglebe trbušaste puhare (*Handkea utriformis*) kao adsorbenta za uklanjanje metala iz vodenih rastvora,“ –*41. Međunarodna konferencija Vodovod i kanalizacija 2020*, Kraljevo, Srbija, 2020, str. 50–55.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

1. Milošević, D., Kovačina, J., Bugarčić, M., Simović, A., Petrović, P., Marinković, A., Petrović, R.: „Efficient removal of Cd^{2+} from aqueous solution using subgleba of mushroom *Handkea utriformis*,“ –*VII International Congress Engineering, Environment and Materials in Process Industry*, Jahorina – Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, 2021, p. 73.

2. Milošević, D., Milošević, M., Perendija, J., Milovanović, Ž., Petrović, P., Marinković, A., Petrović, R.: „Structurally modified three–dimensionally ordered (3DOM) alumina linked to subgleba of *Handkea utriformis* for Pb^{2+} removal,“ –*14th Symposium Novel Technologies and Economic Development*, Leskovac, Serbia, 2021, p. 110.

3. Milošević, D., Perendija, J., Milošević, M., Tomić, N., Veličković, Z., Marinković, A.: „Removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution using amino functionalized three–dimensionally ordered (3DOM) alumina,“ –*5th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials*, Belgrade, Serbia, 2019, p. 119.

4. Milošević, D., Milošević, M., Popović, M., Perendija, J., Simović, A., Tomić, N., Marinković, A.: „Equilibrium, mechanism and kinetic of Pb^{2+} and Cd^{2+} adsorption using amino functionalized three–dimensionally ordered (3DOM) alumina,“ –*13th Symposium Novel Technologies and Economic Development*, Leskovac, Serbia, 2019, p. 155.

Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу (M64):

1. Milošević, L. D., Petrović M. P., Marinković D. A., Petrović D. R.: „Efficient removal of Pb^{2+} from aqueous solution using hybrid material based on chitin and hydroxyapatite,“ –*7th Conference of the Young Chemists of Serbia*, Belgrade, Serbia, 2019, p. 145.

2. Milošević, D., Tomić, N., Milošević, M., Marinković A.: „Removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution using structurally modified three–dimensionally ordered (3DOM) alumina,“ –*6th Conference of the Young Chemists of Serbia*, Belgrade, Serbia, 2018, p. 97.

5. ПРОВЕРА ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, коришћењем програма iThenticate извршена је провера оригиналности докторске дисертације кандидаткиње Драгане Л. Милошевић мастер инжењера технологије, под називом „**Модификација, карактеризација и примена адсорбента на бази гљиве *Handkea utriformis* за уклањање јона метала из воде**“. Извештај који садржи резултате провере оригиналности ментор је добио дана 3.6.2022. Утврђени проценат подударности је 10 %. Овај проценат је последица употребе стручних термина и назива коришћених метода и њихових скраћеница, личних имена, цитата и инструмената који се налазе у наведеној тези. Део подударности се односи на претходно публиковане резултате истраживања, који су проистекли из дисертације докторанда, што је у складу са чланом 9. Правилника. На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити (позитивна оцена).

6. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу наведеног, Комисија сматра да докторска дисертација Драгане Л. Милошевић, мастер инжењера технологије, под називом **Модификација, карактеризација и примена адсорбената на бази гљиве *Handkea utriformis* за уклањање јона метала из воде** представља значајан оригинални научни допринос у области Технолошко инжењерство, што је потврђено објављивањем радова у релевантним часописима међународног значаја. Комисија сматра да су постављени циљеви у потпуности остварени. Имајући у виду квалитет, обим и научни допринос постигнутих резултата, Комисија предлаже Наставно–научном већу Технолошко–металуршког факултета да се докторска дисертација под називом **Модификација, карактеризација и примена адсорбената на бази гљиве *Handkea utriformis* за уклањање јона метала из воде** кандидаткиње Драгане Л. Милошевић, мастер инжењера технологије, прихвати, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

У Београду, 23.06.2022.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
Др Рада Петровић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко–металуршки факултет

.....
Др Александар Маринковић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Технолошко–металуршки факултет

.....
Др Милан Миливојевић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Технолошко–металуршки факултет

.....
Др Злате Величковић, ванредни професор
Универзитет одбране у Београду, Војна академија

.....
Др Предраг Петровић, научни сарадник
Иновациони центар Технолошко–металуршки факултет д.о.о.