

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ			
1. Датум и орган који је именовано комисију: 18. 5. 2023. године, Наставно-научно веће Природно-математичког факултета у Новом Саду			
2. Састав комисије у складу са <i>Правилима докторских студија Универзитета у Новом Саду</i> :			
1.	др Рончевић Срђан	редовни професор	Хемијска технологија, 17. 10. 2017.
	презиме и име	звање	ужа научна област и датум избора
	Природно-математички факултет у Новом Саду		председник
	установа у којој је запослен		функција у комисији
2.	др Малетић Снежана	редовни професор	Заштита животне средине, 1. 3. 2021.
	презиме и име	звање	ужа научна област и датум избора
	Природно-математички факултет у Новом Саду		ментор
	установа у којој је запослена		функција у комисији
3.	др Крагуљ Исаковски Маријана	ванредни професор	Заштита животне средине, 1. 11. 2018.
	презиме и име	звање	ужа научна област и датум избора
	Природно-математички факултет у Новом Саду		члан
	установа у којој је запослена		функција у комисији
4.	др Милановић Марија	ванредни професор	Инжењерство и заштита материјала, 1. 10. 2020.
	презиме и име	звање	ужа научна област и датум избора
	Технолошки факултет у Новом Саду		члан
	установа у којој је запослена		функција у комисији
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ			
1. Име, име једног родитеља, презиме: Марко, Дражан, Шолић			
2. Датум рођења, општина, држава: 30. 8. 1990, Шибеник, Република Хрватска			
3. Назив факултета, назив претходно завршеног нивоа студија и стечени академски назив: Природно-математички факултет у Новом Саду, Мастер академске студије заштите животне средине, Мастер аналитичар заштите животне средине			
4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија: 2014. година, Докторске академске студије заштите животне средине			
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:			
Адсорпционо понашање одабраних тешких метала на оксидованим вишеслојним угљеничним наноцевима			
IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:			
Ова дисертација припада научној области заштите животне средине. Предмет истраживања исте			

обухватао је следеће:

1. Одређивање адсорпционе учинковитости оксидованих вишеслојних угљеничних наноцеви, (оxMWCNT3h и оxMWCNT6h), приликом обраде водених медијума обогаћених релативно ниским концентрацијама одабраних тешких метала (Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) или Cr(VI); $\leq 5 \text{ mg L}^{-1}$);
2. Испитивање учешћа и нивоа евентуалне зависности адсорпционе ефикасности оxMWCNT од трајања реализованог поступка оксидације;
3. Спознају механизма одговорних за појаву евидентираних образаца понашања посматраних адсорпционих система.

У сврху остваривања претходно предочених циљева, два типа анализираних оxMWCNT најпре су подвргавани различитим карактеризационим техникама, да би потом били примењивани у оквиру кинетичких и равнотежних адсорпционих експеримената, везаних за идентификовање одговора праћених система на промене контактнoг периода интерреагујућих фаза, почетне концентрације адсорбата, температуре, рН вредности и јонске јачине течних дисперзија.

Дисертација је написана на српском језику, латиничним писмом, са кључном документацијом и резимеом написаним на српском и енглеском језику. Дисертација је написана на 114 страна и садржи 17 табела, 32 слике и 187 референци. Текст је организован у 6 поглавља: Увод (3 стране), Теоријски део (45 страна), Експериментални део (6 страна), Резултати и дискусија (39 страна), Закључак (3 стране), Литература (18 страна).

Испред основног текста дисертације налазе се насловна страна и пратећи уводни материјал који садржи: кључну документацијску информацију, и то на српском и енглеском језику, захвалницу, листу скраћеница, садржај, и најзад резиме рада на српском и енглеском језику. Након основног текста дисертације следе биографија кандидата и План третмана података.

V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:

Комисија је вредновала сваки део докторске дисертације како је доле наведено:

- **Резиме** - Резиме рада обухвата концизан преглед проблематике истраживања, постављених циљева и најзад главних закључака изведених на основу резултата испитивања. Написан је на српском и енглеском језику.

Комисија сматра да је Резиме написан јасно и у сагласности са приказаним резултатима.

- **Увод** - Унутар овог поглавља најпре је предочен значај одржавања садржаја тешких метала у различитим воденим срединама на законски задатим нивоима, стављајући притом акценат на свеprisутност и уопште високу токсичност чиниоца наведене групе полутаната. Затим је изнет кратак преглед најчешће практикованих поступака у сврху превазилажења претходно поменутог проблема, да би од истих као посебно обећавајући били издвојени они засновани на процесу адсорпције. Даље је размотрена условљеност ефикасности овако конципираних приступа расположивошћу и одабиром адекватног адсорбента, а у вези са тиме оформљена и хипотеза по питању потентности двају оxMWCNT у области од интереса. У служби њеног преиспитивања дефинисани су циљеви ове докторске дисертације.

Комисија оцењује да Увод садржи јасан преглед проблематике, значаја и циљева истраживања.

- **Теоријски део** - Овај сегмент докторске дисертације отвара концизан приказ проблематике загађивања водених средина тешким металима, сажимајући најважнија сазнања на пољима њихове токсичности, извора доспевања у акватичне медијуме, као и зависности понашања и судбине од карактеристика обухватајуће околине. У оквиру наредних потпоглавља најпре је приступљено описивању појединих структуралних својстава, а потом и релевантних метода синтезе, пречишћавања и унапређивања дисперзибилности угљеничних наноцеви. Следећа целина текста посвећена је поимању феномена адсорпције, сагледавању положаја поступака утемељених на истом, и то у поређењу са конкурентним процесима намењеним обради вода онечишћених тешким металима, и најзад, стицању јасније слике у смислу погодности, али и недостатака које примена угљеничних наноцеви унутар дате области доноси. Напоследку су протумачени различити аспекти адсорпционе кинетике и равнотежних изотерми (теоријска

позадина, значај познавања и одговарајући математички модели), уз које су представљени и рачунски поступци, осмишљени у сврху поузданог одређивања основних термодинамичких параметара адсорпције.

У Теоријском делу докторске дисертације, а кроз обимну употребу савремене литературе, јасно су изнети кључни фактори који тешке метале чине полутантима водених средина од примарног значаја, предочена су суштинска сазнања везана за структуралне особине, производњу, накнадну обраду и примену угљеничних наноцеви на пољу од интереса, док су у последњој фази студиозно размотрени сви појмови адсорпције, неопходни за разумевање овог рада. Отуда, Комисија долази до закључка да је кандидат добро упознат са текућим истраживањима и теоријом у наведеним областима.

- **Експериментални део** - У оквиру експерименталног дела ове докторске дисертације најпре је дат осврт на поступке синтезе, пречишћавања и пратеће функционализације оригиналних угљеничних наноцеви, као полазног материјала за добијање, овде искључиво анализираних, охMWCNT3h и охMWCNT6h. Потом су прецизиране улоге и укратко приказане процедуре спровођења физичко-хемијских техника коришћених за потребе испитивања морфолошких, текстуалних и термалних својстава, као и хемијских карактеристика површина два облика охMWCNT. Након тога, детаљно је описана општа методологија према којој су реализовани шаржни адсорпциони експерименти, да би затим на концизан начин биле представљене све специфичности усвајане приликом проучавања утицаја одређених оперативних параметара (контактног времена, почетне концентрације адсорбата, температуре, рН вредности и јонске јачине течних дисперзија) на понашање посматраних адсорпционих система.

Комисија закључује да Експериментални део садржи детаљно описане процедуре и аналитичке технике, примењиване током израде ове докторске дисертације. Додатно, Комисија констатује да су употребљиване експерименталне методе савремене и прикладне за добијање квалитетних научних резултата, као и да пружају одговарајућу основу за испуњење циљева постављених овом студијом.

- **Резултати и дискусија** - Ово поглавље започето је кроз тумачење података стечених путем техника имплементираних у сврху карактеризације охMWCNT3h и охMWCNT6h, у оквиру којег је сагледано следеће: морфолошке особине, елементарна композиција, квалитативни и квантитативни профил функционалних група, термичка стабилност, електрично понашање површина и текстуална својства. У наредној целини текста продискутована је адсорпциона кинетика, и то најпре за обухваћене М(II) представнике, а потом и за Cr(VI), у чијем случају је изведена и обрада расположивих вредности посредством четири математичка модела. На основу забележених кинетичких образаца установљена су времена неопходна за достизање стања равнотеже, идентификован је тренд афинитета испитиваних охMWCNT према Cd(II), Cu(II), Ni(II) и Pb(II), а делимично су расветљени и механизми адсорпције праћених тешких метала, што је, када се ради о Cr(VI), такође било потпомогнуто и остваривошћу смисленог моделовања. Потом је, у циљу добијања додатних информација по питању природе процеса одговорних за уклањање посматраних врста посредством охMWCNT3h и охMWCNT6h, као и зарад прецизног одређивања адсорпционих капацитета и афинитета двају наноматеријала, приступљено образлагању „сирових“ податка утицаја почетне концентрације адсорбата, али и оних третираних употребом четири модела намењена обради конструисаних равнотежних адсорпционих изотерми. Након тога, а у вези са претходним потпоглављем, интерпретиран је утицај температуре на одговарајуће показатеље и, за ограничен број система, израчунати су основни термодинамички параметри. Напослетку, размотрени су утицаји рН вредности и јонске јачине течне фазе на учинковитост примењиваних охMWCNT ка Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) и Cr(VI), чиме је уједно и комплетирана слика о адсорпционим механизмима процеса од интереса.

Комисија оцењује да је поглавље Резултати и дискусија разумљиво и прегледно написано, да су резултати истраживања оригинални, јасно приказани у виду слика и табела, и најзад адекватно интерпретирани. Кандидат је систематично, објективно и са критичким освртом на актуелне литературне изворе, служећи се савременим и прикладним математичким алатима, анализирао

добијене резултате и изложио их на свеобухватан и исцрпан начин.

- **Закључак** - У оквиру овог поглавља сажети су најважнији резултати докторске дисертације и концизно формулисани закључци образовани на основу резултата стечених спровођењем дате студије.

Комисија усваја да је **Закључак** рада јасно написан, као и да су сви постављени циљеви у целости испуњени.

- **Литература** - Ово поглавље обухвата 187 библиографских јединица, наведених абecedним редом. Примењивана литература је адекватна и указује на значај и актуелност реализованих истраживања.

Комисија сматра да је **Литература** цитирана унутар ове докторске дисертације релевантна и у складу са проблематиком истраживања и пројектованим циљевима.

Водећи се управо предоченим вредновањем, комисија позитивно оцењује све делове докторске дисертације.

Напомена: Дисертација је у библиотеци Природно-математичког факултета подвргнута провери на плагијаризам употребом софтвера iThenticate, а том приликом је установљен индекс сличности („Similarity Index“) од 6%, на основу чега се дати научни рад може сматрати оригиналним (према упутству произвођача све студије за које је вредност наведеног индекса мања од 15% испуњавају критеријум од интереса).

VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ:

1. **Šolić, M.**, Maletić, S., Kragulj Isakovski, M., Nikić, J., Watson, M., Kónya, Z., & Rončević, S. (2021). Removing low levels of Cd(II) and Pb(II) by adsorption on two types of oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105402. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105402> (M21);
2. **Šolić, M.**, Maletić, S., Kragulj Isakovsk, M., Nikić, J., Watson, M., Kónya, Z., & Tričković, J. (2020). Comparing the Adsorption Performance of Multiwalled Carbon Nanotubes Oxidized by Varying Degrees for Removal of Low Levels of Copper, Nickel and Chromium(VI) from Aqueous Solutions. *Water*, 12(3), 723. <https://doi.org/10.3390/w12030723> (M22);
3. **Šolić, M.**, Maletić, S., Apostolović, T., Tričković, J., Rončević, S., Kragulj Isakovsk, M., & Dalmacija, B. (2017). Adsorpciono ponašanje Cr(VI) na oksidovanim višeslojnim ugljeničnim nanocevima. *Knjiga radova i apstrakata, V Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine „DOCENT DR MILENA DALMACIJA“*, V-9, Novi Sad, 31. 3. - 1. 4. 2017, ISBN 978-86-7031-420-7 (M63);
4. Šolić, M., Maletić, S., Watson, M., Nikić, J., Kragulj Isakovsk, M., Rončević, S., & Dalmacija, B. (2018). Adsorpciona kinetika Cr(VI) na oksidovanim višeslojnim ugljeničnim nanocevima. *Kratki izvodi radova, 55. savetovanje Srpskog hemijskog društva*, 54, Novi Sad, 8. 6. - 9. 6. 2018, ISBN 978-86-7132-069-6 (M64).

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА:

На основу резултата добијених извођењем ове студије, кандидат долази до следећих закључака:

- Испитивани наноматеријали преобладајуће егзистирају у виду димензионално упоредивих и приближно сферно организованих агломерата, које граде неуниформно дуге, произвољно оријентисане, цилиндричне, шупље, закривљене, међусобно уплетене, нискослојне и према пречницима врло компаративне наноцеви;
- Анализирани охMWCNT спадају у мезопорозне и у датој области полидисперзне творевине, одликоване, за стандарде MWCNT, веома великим специфичним површинама, ослобођеним од уобичајено заостајалих нечистоћа, а уједно прожетим бројним оштећењима, превасходно у потпуњеним киселим, кисеоничним функционалним групама;

- Коришћени адсорбенти, судећи на основу морфологије, елементарне композиције, термалне стабилности, профила и степена дериватизованости, електричног стања, као и текстуралних својстава, могу се држати за адекватно пречишћене, успешно функционализоване и уопште доста сличне, уз напомену да се пролонгирање трајања секвенце оксидације са 3 на 6 h ипак донекле одражава на укупан садржај кисеоником богатих места;
- Равнотежни периоди унутар М(II) система, независно о којем од сучељаваних парова је реч, наступају изразито брзо, већ по истеку првих 5 min, што указује да је за усвајање одабраних двовалентних метала првенствено задужено деловање физисорпције;
- Кинетички посматрано, охMWCNT3h и охMWCNT6h далеко су неучинковитији када улогу уклањане врсте игра Cr(VI), будући да за превазилажење неравнотежног стања у наведеним околностима изискују чак 72, односно 96 h. Брзина адсорпције кроз прецизиране временске интервале трпи извесан пад, упућујући тако да активност двају охMWCNT ка Cr(VI), осим успостављања интеракција физичког порекла, укључује и учешће још неке појаве;
- Адсорпциону кинетику Cr(VI) на проучаваним наноматеријалима најбоље описује функција Еловичевог типа, индикујући да се на енергетски хетерогеним површинама охMWCNT3h и охMWCNT6h одиграва и одређени хемијски феномен, надлежан за одгађање стабилизације процеса од интереса. Вршење смисленог моделовања q/t зависности у свим осталим, М(II), случајевима спречено је сведеношћу добијених кривих искључиво на равнотежне области;
- Раст C_0 праћених тешких метала готово по правилу води скоку q_e и смањењу RE_e вредности, и то услед редуције отпора транспорту масе унутар граничног слоја конфронтираних фаза, одговорној за повећање степена zasiћености, а отуда и слабење ефикасности испитиваних охMWCNT;
- Адсорпционе изотерме разматраних система налазе се у високој сагласности са једначинама Фројндлиховог, Ленгмировог, Дубинин-Радускевичевог и Темкиновог формата. Параметри датих израза обухваћени су опсезима подесним фаворизабилној, електростатички вођеној и егзотермној адсорпцији, одвијаној на творевинама хетерогено конципираних површина;
- Адсорпциони капацитети и афинитети охMWCNT у односу на чиниоце анализираних М(II) скупа оснују наредне, идентичне трендове: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Ni(II) и охMWCNT6h > охMWCNT3h. Када се ради о Cr(VI), продужавање реализованог поступка модификације са 3 на 6 h одражава се у значајној мери само на последњу од претходно поменутих величина, конкретно по принципу: охMWCNT6h > охMWCNT3h;
- Промена температуре, уколико се занемари свега неколико изузетка, не ремети горе изнете обрасце, нити узрокује, ни у једној од сагледаваних алтернатива, транзицију већ утврђених својстава процеса од интереса. Идући од 25 ка 65°C, адсорпциони капацитети охMWCNT3h и охMWCNT6h, у преовлађујућем броју варијетета, бивају унапређени;
- Поуздано идентификовање релевантних термодинамичких показатеља онемогућено је због неприхватљиво ниских R^2 фактора линеарних регресија, прочитаних за конструисане релације ван'т Хофовог типа. Чинећи извесан компромис по управо наведеном питању, три система ипак су подвргнута тумачењу, али како је и овога пута зебележен низ неусаглашености при супростављању експериментално стечених и теоријски обрађених података, констатацијама заснованим на ΔG_{ads} , ΔH_{ads} и ΔS_{ads} треба приступати са високом дозом опреза;
- Киселост средине, у случају свих одабраних метала, преузима изузетно велику одговорност за испољавање активност охMWCNT3h и охMWCNT6h. Наиме, раст pH вредности, кроз цео покривени опсег дотичне скале, под условом да њихово одсуство то не спречава, позитивно се манифестује на степене уклањања елемената из М(II) категорије. Са друге стране, нивои издвајања Cr(VI) показују истакнути шаблон понашања искључиво до pH ~3,00, након чега сведоче у прилог континуалног пада обима адсорпције;
- Забележени профили q_e/pH зависности испитиваних М(II) поставки сагласни су са тврдњом да се усвајање датих врста примарно одиграва захваљујући дејству физисорпције, указујући притом и да је наступање исте доминантно последица развоја привлачних електростатичких интеракција између компатибилних облика циљних адсорбата и јонизованих или постојано поларизованих кисеоничних функционалних група, смештених на површинама охMWCNT;
- Говорећи из угла Cr(VI) система, установљени q_e/pH односи упућују на профилисање нешто сложенијег адсорпционог механизма, одликованог не само присуством директног, физички подстакнутог „везивања“ $HCrO_4^-$ оксианјона на протонованим и електрофилним позицијама

оxMWCNT3h и оxMWCNT6h, већ карактерисаног и појавом врло спорог корака редукционе конверзије, финализираног акумулацијом новонасталих Cr(III) јона на киселим, реактивним центрима, као и на одговарајућим сегментима коњугованих графенских мрежа нанопрови од интереса;

- Повећање јонске јачине позадинског раствора, без обзира на који од разматраних метала се делује, негативно се одражава на учинковитост примењиваних оxMWCNT. Овакав одговор анализираних материјала на скок поменутог фактора средине, узрокован интензивизацијом успостављања неколицине непожељних процеса, додатно даје на снази претходно наведеној претпоставци о преовлађујућем учешћу физисорпције, првенствено оствариване, судећи на основу управо резимираних и података стечених при одређивању утицаја pH вредности, по принципу спољно-сферног комплексирања;
- Употребљивани оxMWCNT3h и оxMWCNT6h поседују висок потенцијал за пречишћавање акватичних медијума оптерећених релативно ниским концентрацијама Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) или Cr(VI), условљен, а утолико и унапредив избором адекватног временског трајања спровођеног поступка оксидације.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА:

Кандидат је на исцрпан и студиозан начин приступио обради, као и анализи вредности добијених у оквиру експерименталног сегмента ове докторске дисертације. Резултати истраживања су јасно представљени, математички прикладно третирани, графички и табеларно добро интерпретирани, систематично продискутовани и критички упоређени са подацима обухваћене литературе. Отуда проистекли закључци пружају конкретне одговоре на питања постављена датом студијом.

У складу са претходно наведеним, Комисија даје позитивну оцену када је реч о начину приказа и тумачења резултата истраживања.

IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:

1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме?

Докторска дисертација јесте написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме.

2. Да ли дисертација садржи све битне елементе?

Докторска дисертација садржи све битне елементе научно-истраживачког рада.

3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци?

Ова докторска дисертација представља оригинални научни допринос у области заштите животне средине будући да сагледава питање адсорпционе ефикасности два савремена, неконвенционална наноматеријала, оxMWCNT3h и оxMWCNT6h, приликом обраде водених медијума онечишћених релативно ниским концентрацијама Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) или Cr(VI) ($\leq 5 \text{ mg L}^{-1}$). Претходно наведени критеријум, везан за иницијални садржај циљних адсорбата, иако веома значајан када је реч о контроли квалитета водених ресурса намењених људској употреби или пак оних сматраних отпадним, готово да уопште није разматран унутар до данас расположивих истраживања на тему од интереса. Такође, спровођењем дате студије установљено је да учинковитост двају оxMWCNT бива условљена временским трајањем реализованог поступка оксидације, а поврх тога, праћењем утицаја кључних оперативних параметара, идентификовани су и механизми одговорни за њихово деловање ка групи одабраних тешких метала. Поменута сазнања обезбеђују полазни оријентир за постепено подизање примене праћених оxMWCNT на ниво приближнији индустријском, али и за модификовање метода синтезе истих у правцу развоја чврстих фаза супериорнијих адсорпционих својстава.

Комисија сматра да ова докторска дисертација има све елементе оригиналног научног рада.

4. Који су недостаци дисертације и какав је њихов утицај на резултат истраживања?

Комисија није приметила недостатке дисертације који би утицали на резултате истраживања и мишљења је да су постављени циљеви у потпуности испуњени.

X ПРЕДЛОГ:

На основу горе изнетог, комисија предлаже да се усвоји позитивна оцена докторске дисертације

под насловом: „Адсорпционо понашање одабраних тешких метала на оксидованим вишеслојним угљеничним наноцевима“, као и да се кандидату Марку Шолићу одобри одбрана исте.

- а) да се докторска дисертација прихвати, а кандидату одобри одбрана;
б) да се докторска дисертација врати кандидату на дораду (да се допуни односно измени);
в) да се докторска дисертација одбије.

Место и датум: Нови Сад, 29. 05. 2023.

1. др Срђан Рончевић, редовни професор
Срђан Рончевић, председник

2. др Снежана Малетић, редовни професор
Снежана Малетић, члан

3. др Маријана Крагуљ Исаковски, ванредни професор
Маријана Крагуљ Исаковски, члан

4. др Марија Милановић, ванредни професор
Марија Милановић, члан

НАПОМЕНА: Члан комисије који не жели да потпише извештај јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извештај образложење односно разлоге због којих не жели да потпише извештај и да исти потпише.