

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Предмет: Извештај комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње Марије Марковић, дипломираног физикохемичара

На VIII редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 12.05.2022. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње Марије Марковић, дипломираног физикохемичара, под насловом: „**Функционализација филипсита цетилпиридинијум-хлоридом и хексадецилтриметиламонијум-бромидом и његова потенцијална примена**“. Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију на VII редовној седници, одржаној 13.04.2017. године. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду на седници одржаној 27.04.2017. године, дало је сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације.

На основу прегледа и анализе докторске дисертације подносимо Наставно-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Марије Марковић написана је на 83 стране куцаног текста према Упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду и садржи 7 главних делова: **Увод** (1 страна), **Теоријски део** (18 страна), **Предмет и циљ рада** (1 страна), **Експериментални део** (6 страна), **Резултати и дискусија** (44 стране), **Закључак** (3 стране), **Литература** (155 литературних навода, 10 страна). Поред наведеног, дисертација садржи и Насловну страну на српском (1 страна) и енглеском (1 страна) језику, Страну са информацијама о менторима и члановима комисије (1 страна), Захвалницу (1 страна), Сажетак на српском (2 стране) и енглеском (2 стране) језику, Садржај (2 стране). Кандидаткиња је уз текст дисертације приложила Биографију и Изјаве прописане од стране Универзитета.

Дисертација садржи укупно 29 слика и 22 табеле, од којих 19 слика и 18 табела представљају оригиналне резултате истраживања кандидаткиње.

У поглављу **Увод** је дат осврт на област истраживања и циљ ове докторске дисертације који подразумева добијање новог функционалног материјала на бази природног зеолита – филипсита. Овај материјал би се могао користити у исхрани животиња као адитив сточној храни за уклањање микотоксина и у области фармације као носач активне фармацеутске супстанце.

У поглављу **Теоријски део** су наведена општа својства зеолита и описано је како се постиже функционализација зеолита коришћењем површински активних супстанци као што су дуголанчани органски катјони. Дат је преглед литературе где је природни зеолит модификован различитим органским катјонима испитиван као адсорбент слабо поларних молекула. Такође су наведена основна физичко-хемијска својства слабо поларних молекула

који су коришћени у овој дисертацији, микотоксина: зеараленон, охратоксин А, афлатоксин Б₁ и лековите супстанце натријум диклофенак. Поред зеолита, дати су литературни подаци и за друге природне минерале који су у свом природном или органо-модификованом облику испитивани као адсорбенти микотоксина (зеараленон, охратоксин А, афлатоксин Б₁) и носачи модел лековите супстанце (натријум диклофенак).

У поглављу **Предмет и циљ рада** истакнути су предмет и циљеви ове докторске дисертације, а то су: модификација природног зеолита – филипсита из лежишта Напуљски жути туф у Италији површински активним супстанцама цетилпиридинијум-хлоридом и хексадецилтриметиламонијум-бромидом, карактеризација добијених материјала и њихова потенцијална примена као адсорбената микотоксина (зеараленон, охратоксин А, афлатоксин Б₁) и лековите супстанце (натријум диклофенак). Укратко циљеви тезе су: (а) да се утврди ефикасност добијених материјала за адсорпцију наведених једињења, (б) да се њихова адсорпциона својства упореде са клиноптилолитом модификованим цетилпиридинијум-хлоридом и (в) да се резултати адсорпције афлатоксина Б₁ на природном филипситу и клиноптилолиту упореде са резултатима адсорпције на монтморилониту, за који је познато да има висок степен адсорпције овог микотоксина. Специфични циљеви овог истраживања се односе и на утврђивање максималног адсорпционог капацитета микотоксина и натријум диклофенака као и на утврђивање стабилности награђених адсорпционих комплекса модификовани филипсит/натријум диклофенак.

У поглављу **Експериментални део** наведени су полазни материјали који су коришћени у испитивањима адсорпције микотоксина и лековите супстанце, као и поступак добијања органо-зеолита (органо-филипсита и органо-клиноптилолита). Описане су физичкохемијске методе које су коришћене за карактеризацију узорака полазног филипсита и органо-филипсита и то: рендгенска дифракциона анализа (XRD), одређивање хемијског састава, скенирајућа електронска микроскопија са енергетски-дисперзивном рендгенском анализом (СЕМ-ЕДС), одређивање специфичне површине, одређивање укупног и спољашњег капацитета катјонске измене, инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (ФТИЦ), симултана термогравиметријска и диференцијална термијска анализа (ТГ/ДТА), одређивање зета потенцијала и одређивање тачке нултог наелектрисања. Такође су описане методе које су коришћене за одређивање концентрације микотоксина и лековите супстанце: течна хроматографија високих перформанси (HPLC) и УВ-Вид спектрофотометрија. Наведене су и процедуре испитивања адсорпције микотоксина и лековите супстанце при различитим условима (рН раствора, садржаја чврсте фазе, почетне концентрације зеараленона, охратоксина А, афлатоксина Б₁ и натријум диклофенака).

Поглавље **Резултати и дискусија** подељено је у неколико целина, а у складу са задатим циљевима тезе. То су Карактеризација полазног узорка зеолита и узорака органо-зеолита која је обухватила резултате добијене следећим методама: XRD, одређивање хемијског састава (класична силикатна анализа), СЕМ-ЕДС, одређивање специфичне површине, одређивање укупног и спољашњег капацитета катјонске измене, ФТИЦ, ТГ/ДТА, одређивање зета потенцијала и одређивање тачке нултог наелектрисања, затим целине Адсорпција микотоксина и Адсорпција лековите супстанце. Адсорпција микотоксина укључује адсорпцију зеараленона, охратоксина А и афлатоксина Б₁ на органо-зеолитима (органо-филипситима и органо-клиноптилолитима) као и на полазном филипситу и клиноптилолиту, а такође и адсорпцију афлатоксина Б₁ на монтморилониту. Адсорпција лековите супстанце укључује адсорпционе изотерме натријум диклофенака на органо-филипситима као и карактеризацију органо-филипсита након адсорпције натријум диклофенака коришћењем ФТИЦ, ТГ/ДТА и одређивањем зета потенцијала.

У поглављу **Закључак** сумирани су резултати и закључци који су проистекли из ове докторске дисертације.

У поглављу **Литература** дат је преглед коришћених референци по редоследу њиховог појављивања.

Б. Опис резултата дисертације

У оквиру ове докторске дисертације као полазни материјал коришћен је природни зеолит - филипсит из лежишта у околини Напуља у Италији. Природни зеолит – филипсит је модификован површински активним супстанцама цетилпиридинијум-хлоридом (СР) и хексадецилтриметиламонијум-бромидом (НДТМА) у количинама испод и/или изнад спољашњег капацитета катјонске измене зеолита (енг. ЕСЕС вредности), а затим је испитана потенцијална примена органо-филипсита као адсорбената слабо поларних молекула – микотоксина (зеараленон, охратоксин А, афлатоксин Б₁) и лековите супстанце (натријум диклофенак).

Резултати испитивања адсорпције микотоксина и лековите супстанце на органо-филипситима су упоређени са резултатима адсорпције ових молекула на клиноптилолиту (природни зеолит из лежишта Златокоп које се налази у околини Врањске Бање, Србија) модификованом са цетилпиридинијум-хлоридом. Такође су резултати адсорпције афлатоксина Б₁ на природном филипситу и клиноптилолиту упоређени са резултатима адсорпције на монтморилониту (природни бентонит из лежишта Шипово, Република Српска), за који је познато да је ефикасан адсорбент овог токсина.

Да би се повећао садржај зеолита - филипсита у полазном материјалу коришћене су технике припреме минералних сировина и издвојена је класа <43 μm, која представља полазни узорак за даља испитивања. Рендгенска анализа добијеног полазног узорка је показала да је у узорку доминантан минерал филипсит, док су као пратећи минерали присутни шабазит, аналцим, пироксен и фелдспат. Одређивањем садржаја измењивих катјона утврђено је да је доминантан јон калијума.

Одређивање текстуралних својстава рађено је на филипситу и органо-филипситима. Резултати су показали да модификација филипсита дуголанчаним органским катјонима доводи до смањења вредности свих текстуралних параметара. Запажено је да са повећањем садржаја органске фазе долази до смањења специфичне површине и код НДТМА и код СР модификованих филипсита, као и осталих испитиваних параметара (укупне запремине пора, запремине мезопора и запремине микропора).

Инфрацрвена спектроскопска анализа је урађена на филипситу и органо-филипситима са различитим количинама СР и НДТМА јона. Резултати су показали да се модификацијом филипсита органским катјонима уочавају, поред трака карактеристичних за филипсит, и траке које одговарају асиметричним истежућим, симетричним истежућим и савијајућим вибрацијама метиленске групе алкилних ланаца органских катјона. Код НДТМА и СР модификованих филипсита примећен је пораст интензитета трака карактеристичних за органске катјоне са порастом њихове количине на површини минерала, као и да нема промена у положају и интензитету трака које се односе на филипсит.

Термијска анализа филипсита и органо-филипсита је показала да се у првој температурној области, на ДТА кривама, промене које потичу од губитка физисорбованих молекула воде уочавају у виду два широка ендотермна пика на око 120 и 220 °C. Интензитети ових пикова се смањују са порастом садржаја органске фазе у филипситу и последица су повећања хидрофобности органо-филипсита. У другој температурној области (од 250-700 °C), филипсит на ДТА дијаграму не показује егзотермне пикове, док се на ДТА дијаграмима органо-филипсита уочавају два егзотермна пика који потврђују присуство органске фазе у органо-филипситима, као и да се интензитети ових пикова повећавају са повећањем количине СР односно НДТМА на површини филипсита.

Резултати одређивања зета потенцијала филипсита и органо-филипсита су показали да је вредност зета потенцијала полазног филипсита негативна (-36,2 mV) и карактеристична је за зеолит који има негативно наелектрисану површину. Код органо-филипсита је примећено да је при ниском садржају органске фазе (<ЕСЕС) зета потенцијал и даље прилично негативан. Вредности зета потенцијала органо-филипсита са количином органских катјона еквивалентној ЕСЕС вредности зеолита, су и даље негативне, што је указало да није дошло

до формирања комплетног монослоја на површини, док је са порастом количине CP јона, зета потенцијал близак нули, што је указало да, иако је количина CP јона изнад ЕСЕС вредности, поред монослоја постоји формиран двослој у неким деловима површине филипсита. При истој количини НДТМА јона на површини филипсита, вредност зета потенцијала је позитивна и указује да су НДТМА молекули униформније адсорбовани на површини формирајући хомоген двослој. Уочене разлике у вредностима зета потенцијала код филипсита модификованих различитим органским катјонима указују на то да разлике у молекулској структури органских катјона узрокују њихову различиту оријентацију на површини филипсита.

Одређивање тачке нултог наелектрисања (pH_{pzc}) природног филипсита и филипсита модификованих са различитим количинама CP јона (50 и 100 % ЕСЕС вредности) је показало да се вредност тачке нултог наелектрисања не мења модификацијом са органским катјоном. Такође, тачке нултог наелектрисања филипсита и органо-филипсита се не мењају са променом концентрације електролита KNO_3 , што значи да је pH_{pzc} филипсита и органо-филипсита независна од јонске јачине раствора KNO_3 .

Испитивања адсорпције микотоксина су рађена при различитим садржајима чврсте фазе у суспензији, различитим полазним концентрацијама токсина, као и на различитим pH вредностима. Експерименти адсорпције зеараленона и охратоксина А су рађени на филипситу, органо-филипситима (са различитим количинама CP и НДТМА јона), као и на клиноптилолиту модификованом са различитим количинама CP јона.

Резултати адсорпције зеараленона при различитим садржајима чврсте фазе су показали низак индекс адсорпције зеараленона на филипситу и клиноптилолиту, на pH 3 и 7. Код оба типа зеолита, присуство органског катјона довело је до знатног повећања адсорпције зеараленона, што је указало да органски катјони играју важну улогу у адсорпцији овог микотоксина. Одређено је да код сваког органо-зеолита са порастом садржаја органске фазе, као и са порастом садржаја чврсте фазе у суспензији долази до пораста индекса адсорпције зеараленона, што је указало да су органски катјони активни центри одговорни за његову адсорпцију. Упоређивање резултата адсорпције зеараленона на органо-филипситима и органо-клиноптилолитима, показало је да су при истим садржајима чврсте фазе у суспензији, виши индекси адсорпције токсина постигнути на органо-филипситима, како на pH 3, тако и на pH 7, што је последица веће количине CP јона на површини органо-филипсита.

Резултати одређивања адсорпционих изотерми су показали да и код органо-филипсита и код органо-клиноптилолита адсорпција зеараленона расте са порастом почетне концентрације микотоксина, као и са порастом садржаја органског катјона на површинама минерала на pH 3 и pH 7. Адсорпција зеараленона на органо-клиноптилолитима је описана линеарном изотермом, док код органо-филипсита одговара нелинеарном типу изотерми. Различити облици адсорпционих изотерми за испитиване органо-зеолите су указали на различит механизам адсорпције зеараленона. За разлику од органо-клиноптилолита где доминира процес партиције, односно хидрофобне интеракције хидрофобног дела молекула зеараленона са хидрофобним ланцима CP јона, код органо-филипсита је комплекснији механизам адсорпције који се састоји од хидрофобних интеракција као и електростатичких интеракција између поларних „глава“ CP јона и ањонског облика молекула зеараленона. Такође, за све органо-зеолите нешто виша адсорпција зеараленона је постигнута на pH 7, на којем зеараленон постоји у раствору и у ањонском облику, што је указало да и ањонска измена Cl^- или Br^- јона из локалних двослоја органске фазе са ањонским обликом зеараленона доприноси повећању адсорпције.

Резултати адсорпције охратоксина А на филипситу и органо-филипситима са различитим количинама CP и НДТМА јона су показали да је адсорпција охратоксина А на филипситу ниска, док су органски катјони CP или НДТМА на површини филипсита довели до значајног повећања адсорпције овог микотоксина. Запажено је да адсорпција охратоксина А расте са порастом садржаја чврсте фазе у суспензији као и са порастом количине органског катјона у органо-филипситима. Резултати су указали да су органски катјони у органо-

филипситима активни центри одговорни за адсорпцију охратоксина А. Одређено је да су слични индекси адсорпције охратоксина А добијени на органо-филипситима који садрже СР и НДТМА јоне, како на рН 3, тако и на рН 7, што је указало да је адсорпција овог микотоксина независна од типа органског катјона коришћеног за модификацију површине филипсита. За разлику од филипсита, клиноптилолит има одређен афинитет према охратоксину А на рН 3, док је модификација са СР јонима значајно повећала адсорпцију овог микотоксина. Адсорпција охратоксина А расте са порастом садржаја чврсте фазе у суспензији, као и са порастом садржаја СР јона на површини органо-клиноптилолита на обе испитиване рН вредности. Уочено је и да су виши индекси адсорпције добијени за органо-клиноптилолите него за органо-филипсите, на рН 3 и 7.

Испитивање адсорпције охратоксина А при различитим полазним концентрацијама микотоксина је показало да његова адсорпција расте са порастом полазне концентрације микотоксина, као и са порастом садржаја органске фазе на површинама филипсита и клиноптилолита, на обе испитиване рН вредности. У свим случајевима адсорпција је описана нелинеарним изотермама и виша адсорпција охратоксина А је постигнута на рН 3 где је охратоксин А присутан у неутралном и делом у анјонском облику у односу на рН 7 где је охратоксин А присутан само у анјонском облику. Нелинеарне изотерме су указале на комплексан механизам адсорпције охратоксина А. На рН 3, адсорпција охратоксина А на органо-зеолитима укључује хидрофобне (партиција) и хидрофилне (електростатичке интеракције анјонског облика охратоксина А са поларним „главама“ органских катјона, као и анјонску измену између Cl^- или Br^- јона из локалног двослоја органских катјона и анјонског облика охратоксина А) интеракције. Смањење адсорпције охратоксина А на рН 7 код органо-зеолита са нижим садржајем органске фазе је објашњено присуством одбојних интеракција између анјонског облика микотоксина и негативне непокривене површине минерала.

Резултати добијени испитивањем адсорпције афлатоксина B_1 на филипситу и органо-филипситима при различитим садржајима чврсте фазе у суспензији, су показали висок индекс адсорпције овог микотоксина на филипситу на рН 3 и нешто нижи на рН 7. Запажено је и да модификација површине филипсита различитим количинама СР као и НДТМА јона није имала већи утицај на адсорпцију афлатоксина B_1 . Закључено је да за адсорпцију афлатоксина B_1 на филипситу и органо-филипситима нису одговорни исти центри адсорпције. Могуће је да код филипсита адсорпционе центре представљају неоргански катјони присутни на површини минерала док код органо-филипсита, органски катјони стварају нове адсорпционе центре.

Адсорпционе изотерме за афлатоксин B_1 су урађене на филипситу, и упоређене са изотермама за клиноптилолит на рН 3 и рН 7. Паралелно су одређене и адсорпционе изотерме за монтморилонит на рН 3, с обзиром да рН средине није значајно утицао на адсорпцију афлатоксина B_1 на монтморилониту. Одређено је да адсорпција афлатоксина B_1 на филипситу, клиноптилолиту и монтморилониту расте са порастом полазне концентрације микотоксина. Запажено је и да је адсорпција овог микотоксина код оба зеолита, значајно нижа на рН 7. Адсорпција афлатоксина B_1 на свим минералима је показала добро слагање са нелинеарним типом адсорпционе изотерме, и највиши капацитет адсорпције микотоксина је добијен за монтморилонит. Резултати су и очекивани јер су сви неоргански катјони (углавном калцијум) у монтморилониту у међуслојном простору и на површини доступни за адсорпција афлатоксина B_1 . Код зеолита адсорпција овог микотоксина се одвија на спољашњим површинама и одређено је да клиноптилолит (код којег су Ca^{2+} јони присутни на површини) има виши капацитет адсорпције у односу на филипсит (код којег су доминантни Na^+ и K^+ на површини).

У испитивањима адсорпције натријум диклофенака коришћен је филипсит модификован са различитим количинама органских катјона СР и НДТМА и то испод, једнако и изнад (50, 100, 150 и 200 %) ЕСЕС вредности филипсита. Адсорпција натријум диклофенака на свим органо-филипситима одговара нелинеарном типу изотерме и адсорпција расте како са порастом полазне концентрације лековите супстанце, тако и са

порастом садржаја органске фазе у орвано-филипситима. Запажено је да када је количина органског катјона изнад ЕСЕС вредности филипсита, виша адсорпција натријум диклофенака је постигнута са НДТМА модификованим филипситима у односу на СР модификоване филипсите. Како су експерименти адсорпције рађени на рН 7,4 на којем натријум диклофенак постоји углавном у ањонском облику, нелинеарне изотерме добијене за орвано-филипсите су указале на комплексан механизам адсорпције ове лековите супстанце. Могући механизам адсорпције укључује електростатичке интеракције између ањонског облика натријум диклофенака и позитивно наелектрисане „главе“ НДТМА или СР у двослоју или локалном двослоју као и партициони процес између хидрофобног дела натријум диклофенака и алкилних ланаца.

Да би се боље разјаснио механизам адсорпције натријум диклофенака на орвано-филипситима урађена је карактеризација орвано-филипсита након адсорпције натријум диклофенака. Инфрацрвена спектроскопска анализа, термијска анализа, као и одређивање зета потенцијала су потврдиле присуство натријум диклофенака на површини орвано-филипсита.

Добијени резултати су показали да природни филипсит ефикасно адсорбује микотоксин – афлатоксин Б₁ док орвано-филипсити значајно побољшавају ефикасност адсорпције других слабо поларних молекула микотоксина (зеараленона и охратоксина А), а погодни су и као носачи активне фармацеутске супстанце – натријум диклофенак. Резултати су омогућили и дефинисање механизма адсорпције ових молекула. Детаљна карактеризација узорака орвано-филипсита је показала до каквих промена долази услед модификације природног филипсита, док је карактеризација узорака након адсорпције лековите супстанце дала додатно објашњење о стабилности комплекса орвано-филипсит/натријум диклофенак. Резултати су дали индикацију да су се орвано-филипсити показали као материјали који би могли да нађу и практичну примену у исхрани животиња и као носачи активних фармацеутских супстанци.

В. Упоредна анализа резултата дисертације са подацима из литературе

Тематика којом се бави ова докторска дисертација - синтеза, карактеризација и примена нових материјала на бази природног зеолита – филипсита као адсорбената слабо поларних молекула, веома је актуелна у науци о материјалима.

У овом поглављу дата је упоредна анализа литературних података, који се односе на природне минерале, модификоване дуголанчаним органским катјонима, који су испитивани као адсорбенти микотоксина (зеараленон, охратоксин А и афлатоксин Б₁) и носачи модел лековите супстанце (натријум диклофенак), са резултатима из тезе.

Постоји велики број радова у којима је приказана висока ефикасност природног монтморилонита за адсорпцију афлатоксина Б₁ у *in vitro*, као и у *in vivo* условима [1,2], док су различити орвано-модификовани монтморилонити испитивани као адсорбенти не само афлатоксина Б₁, већ и зеараленона и деоксиниваленола [3,4]. Што се тиче осталих адсорбената микотоксина, у литератури су дати подаци о уклањању зеараленона, охратоксина А и/или афлатоксина Б₁ на орвано-зеолитима (орвано-клиноптилолиту) [5] и орвано-каолиниту [6]. Показано је да присуство органских катјона на површинама минерала значајно повећава адсорпцију слабо поларних микотоксина - зеараленона и охратоксина А. Други природни зеолити иако су широко распрострањени и могу се економски експлоатисати нису довољно испитани.

У новије време, као носачи активних фармацеутских супстанци, интензивно проучавани минерали су природни зеолити. Један број радова је посвећен испитивању филипсита, шабазита и клиноптилолита модификованих са органским катјонима, као ексципијенаса за контролисано ослобађање активних фармацеутских супстанци (нпр. натријум диклофенака) [7–10]. Резултати испитивања кинетике адсорпције су показали да се

адсорпција лековите супстанце на сва три узорка одвија брзо и да се већ након 5 минута постиже равнотежа. Код органо-клиноптилолита [8,9] је примећено да са повећањем количине органског катјона на површини зеолита долази до повећања адсорпције натријум диклофенака што указује да је органска фаза на површини минерала одговорна за адсорпцију лековите супстанце. Поред тога уочене су и разлике између адсорбованих количина лековите супстанце у зависности од типа органског катјона употребљеног за модификацију зеолита.

Међутим, у литератури нема података да ли је модификацијом природног зеолита – филипсита дуголанчаним органским катјонима могуће добити материјал који ће ефикасно адсорбовати слабо поларне молекуле микотоксина, и бити ефикасан носач активне фармацеутске супстанце, што је и основни циљ ове докторске дисертације. Такође, у литератури нема података да ли тип органског катјона утиче на модификацију филипсита и адсорпцију микотоксина: зearаленон, охратоксин А и афлатоксин Б₁, као и лековите супстанце натријум диклофенак. Како је адсорпција ових молекула зависна од више фактора, посебно је од интереса испитивање утицаја почетне концентрације микотоксина или лековите супстанце, утицаја садржаја чврсте фазе у суспензији, као и утицаја рН средине на процесе адсорпције ових молекула. У литератури нису пронађени подаци о стабилности органо-филипсита након адсорпције лековите супстанце, па је у оквиру дисертације урађена и карактеризација комплекса органо-филипсит/натријум диклофенак.

- [1] E. Vekiru, S. Fruhauf, I. Rodrigues, F. Ottner, R. Krska, G. Schatzmayr, D.R. Ledoux, G.E. Rottinghaus, A.J. Bermudez, *In vitro* binding assessment and *in vivo* efficacy of several adsorbents against aflatoxin B₁, *World Mycotoxin J.* 8 (2015) 477–488. <https://doi.org/10.3920/WMJ2014.1800>.
- [2] A.C. Pappas, E. Tsiplakou, M. Georgiadou, C. Anagnostopoulos, A.N. Markoglou, K. Liapis, G. Zervas, Bentonite binders in the presence of mycotoxins: Results of *in vitro* preliminary tests and an *in vivo* broiler trial, *Appl. Clay Sci.* 99 (2014) 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.009>.
- [3] G. Wang, Y. Miao, Z. Sun, S. Zheng, Simultaneous adsorption of aflatoxin B₁ and zearalenone by mono- and di-alkyl cationic surfactants modified montmorillonites, *J. Colloid Interface Sci.* 511 (2018) 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.074>.
- [4] W. Zhang, L. Zhang, X. Jiang, X. Liu, Y. Li, Y. Zhang, Enhanced adsorption removal of aflatoxin B₁, zearalenone and deoxynivalenol from dairy cow rumen fluid by modified nano-montmorillonite and evaluation of its mechanism, *Anim. Feed Sci. Technol.* 259 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2019.114366>.
- [5] A. Daković, M. Tomašević-Čanović, V. Dondur, G.E. Rottinghaus, V. Medaković, S. Zarić, Adsorption of mycotoxins by organozeolites, *Colloids Surf. B.* 46 (2005) 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.08.013>.
- [6] M. Spasojević, A. Daković, G.E. Rottinghaus, M. Obradović, D. Krajišnik, M. Marković, J. Krstić, Influence of surface coverage of kaolin with surfactant ions on adsorption of ochratoxin A and zearalenone, *Appl. Clay Sci.* 205 (2021) 106040. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106040>.
- [7] C. Serri, B. De Gennaro, L. Catalanotti, P. Cappelletti, A. Langella, M. Mercurio, L. Mayol, M. Biondi, Surfactant-modified phillipsite and chabazite as novel excipients for pharmaceutical applications?, *Microporous Mesoporous Mater.* 224 (2016) 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.023>.

- [8] D. Krajišnik, M. Milojević, A. Malenović, A. Daković, S. Ibrić, S. Savić, V. Dondur, S. Matijasević, A. Radulović, R. Daniels, J. Milić, Cationic surfactants-modified natural zeolites: improvement of the excipients functionality., *Drug Dev. Ind. Pharm.* 36 (2010) 1215–24. <https://doi.org/10.3109/03639041003695121>.
- [9] D. Krajišnik, A. Daković, A. Malenović, L. Djekić, M. Kragović, V. Dobričić, J. Milić, An investigation of diclofenac sodium release from cetylpyridinium chloride-modified natural zeolite as a pharmaceutical excipient, *Microporous Mesoporous Mater.* 167 (2013) 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.033>.
- [10] A.M. Vargas, C.C. Cipagauta-Ardila, D.R. Molina-Velasco, C.A. Ríos-Reyes, Surfactant-modified natural zeolites as carriers for diclofenac sodium release: A preliminary feasibility study for pharmaceutical applications, *Mater. Chem. Phys.* 256 (2020) 123644. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123644>.

Г. Научни радови и саопштења објављени из резултата докторске дисертације

Из резултата докторске дисертације кандидаткиње Марије Марковић су објављена 4 научна рада и 4 саопштења са научних скупова, при чему је на 2 рада категорије M21 кандидаткиња први аутор.

Рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a)

1. T.A. Shannon, D.R. Ledoux, G.E. Rottinghaus, D.P. Shaw, A. Daković, **M. Marković**, The efficacy of raw and concentrated bentonite clay in reducing the toxic effects of aflatoxin in broiler chicks, *Poultry Science*, 96 (6), 2017, 1651-1658. <https://doi.org/10.3382/ps/pew408>

Радови у врхунским међународним часописима (M21)

1. **M. Marković**, A. Daković, G.E. Rottinghaus, M. Kragović, A. Petković, D. Krajišnik, J. Milić, M. Mercurio, B. de Gennaro, Adsorption of the mycotoxin zearalenone by clinoptilolite and phillipsite zeolites treated with cetylpyridinium surfactant, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 151, 2017, 324-332. <http://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.12.033>
2. **M. Marković**, A. Daković, D. Krajišnik, M. Kragović, J. Milić, A. Langella, B. de Gennaro, P. Cappelletti, M. Mercurio, Evaluation of the surfactant/phillipsite composites as carriers for diclofenac sodium, *Journal of Molecular Liquids*, 222, 2016, 711-716. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.127>

Рад у међународном часопису (M23)

1. **M. Marković**, A. Daković, G.E. Rottinghaus, M. Stojanović, V. Dondur, M. Kragović, Z. Gulišija, Adsorpcija aflatoksina B₁ na prirodnim alumosilikatima - koncentratu montmorilonita i zeolitu, *Hemijska industrija*, 70 (5), 2016, 519-524. <https://doi.org/10.2298/HEMIND150515058M>

Саопштења са међународних скупова штампана у целини (M33)

1. **M. Marković**, A. Daković, G.E. Rottinghaus, A. Petković, M. Mercurio, B. de Gennaro, A. Langella, Adsorption of ochratoxin A by surfactant modified phillipsite, 7th Slovenian-Serbian-Croatian Symposium on Zeolites, Ljubljana, Slovenia, May 25-27, 2017, Proceedings, pp. 103-106. ISBN: 2584-3176.
2. **M. Marković**, A. Daković, G.E. Rottinghaus, M. Kragović, M. Mercurio, B. de Gennaro, Lj. Damjanović, Adsorption of zearalenone on surface modified zeolites – clinoptilolite and phillipsite, 6th Croatian-Slovenian-Serbian Symposium on Zeolites, Šibenik, Croatia, October 1-3, 2015, Proceedings, pp. 81-84. ISBN: 978-953-55373-4-2.

Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34)

1. **M. Marković**, A. Daković, G.E. Rottinghaus, D. Krajišnik, J. Milić, M. Mercurio, Adsorption of mycotoxins by unmodified and modified phillipsite, 10th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Cracow, Poland, June 24-29, 2018, Book of Abstracts, pp. 61-62.
2. **M. Marković**, A. Daković, G.E. Rottinghaus, M. Mercurio, P. Cappelletti, L. Catalanotti, A. Langella, M. Kragović, B. de Gennaro, Aflatoxin B₁ adsorption by phillipsite- and chabazite-rich tuffs, 9th International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Belgrade, Serbia, June 8-13, 2014, Book of Abstracts pp. 139-140. ISBN: 978-86-82867-26-5.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације је проверена на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду („Гласник Универзитета у Београду“ број 201/18 од 22.06.2018).

Помоћу програма iThenticate утврђено је да количина подударана текста износи 16 %. Овај степен подударности последица је коришћења уобичајених термина и кратких фраза типичних за област у коју спада ова дисертација, затим навођења библиографских података, личних имена и претходно публикованих резултата кандидата, који су проистекли из њене докторске дисертације, што је све у складу са чланом 9. поменутог Правилника.

На основу свега изнетог, Комисија сматра да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидаткиње Марије Марковић представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у области физичке хемије материјала. Из резултата ове дисертације проистекла су четири рада објављена у научним часописима од међународног значаја (један рад у међународном часопису изузетних вредности (M_{21a}), два рада у врхунским међународним часописима (M₂₁) и један рад у међународном часопису (M₂₃)), као и четири саопштења са скупова међународног значаја од којих су два штампана у целини (M₃₃) и два штампана у изводу (M₃₄). У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидаткиња испуњава услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за

физичку хемију, Универзитета у Београду.

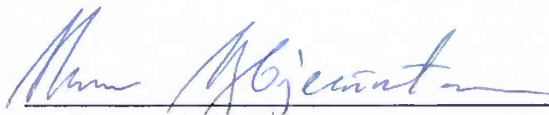
На основу изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду да рад Марије Марковић, под насловом:

„Функционализација филипсита цетилпиридијум-хлоридом и хексадецилтриметиламонијум-бромидом и његова потенцијална примена“

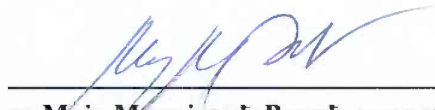
прихвати као дисертацију за стицање научног степена доктора физичкохемијских наука и одобри њену јавну одбрану.

У Београду, 20.06.2022. године.

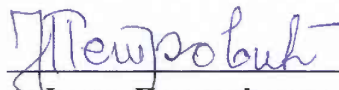
Комисија:



др Никола Цвјетићанин, редовни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију



др Маја Милојевић-Ракић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију



др Јелена Петровић, научни сарадник
Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина