

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата **Александра А. Јовановића**, мастер инжењера технологије

Одлуком бр. 35/124 од 30.05.2024. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације кандидата Александра А. Јовановића, под насловом

Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије продуката деградације

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

Кандидат Александар А. Јовановић је уписао докторске академске студије на Технолошко- металуршком факултету Универзитета у Београду, смер Инжењерство заштите животне средине, школске 2020/2021. године.

14.11.2022. године – Кандидат Александар А. Јовановић, мастер инжењер технологије, предложио је тему докторске дисертације под називом: „Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије продуката деградације”, Одлука број 21/18-1.

22.11.2022. године – На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета донета је Одлука број 35/274 о именовању Комисије за оцену подобности теме и кандидата Александра А. Јовановића, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације под називом: „Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије продуката деградације”.

29.12.2022. године – На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета донета је Одлука број 35/330 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата и одобравању израде докторске дисертације Александра А. Јовановића, мастер инжењера технологије, под називом: „Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије продуката деградације”, а за ментора ове докторске дисертације именован је др Владимир Павићевић, ванредни професор Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.

23.01.2023. године – На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата је сагласност на предлог теме докторске дисертације Александра А.

Јовановића, мастер инжењера технологије, под називом: „Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије продуката деградације”, Одлука број: 61206-172/2-23.

30.05.2024. године - На седници Наставно – научног већа Технолошко-металуршког факултета донета је Одлука број 35/124 о именовању чланова Комисије за оцену докторске дисертације Александра А. Јовановића, мастер инжењера технологије, под називом: „Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије продуката деградације”.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Инжењерство заштите животне средине, за коју је матичан Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. Ментор, др Владимир Павићевић, ванредни професор Технолошко- металуршког факултета Универзитета у Београду до сада је објавио 13 радова у међународним часописима (према *Scopus* бази података). Према *Scopus* бази података, Хиршов индекс проф др Владимира Павићевића износи 9. Професор др Владимир Павићевић руководи је изразом десетина одбрањених завршних и мастер радова, као и три докторске дисертације па је на основу објављених публикација и досадашњег наставно-научног искуства, компетентан да руководи изразом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Кандидат Александар (Андрија) Јовановић је рођен 25.12.1996. године у Београду (Република Србија). Основну школу и Девету гимназију завршио је у Београду. Дипломирао је на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду 2019. године (смер: Инжењерство заштите животне средине). Истраживања везана за завршни рад под називом: „Испитивање адсорпционих својстава аминоксидованих микросфера на бази лигнина за уклањање диклофенака и метопролола из водених раствора“, реализована су на Технолошко- металуршком факултету у Београду, под руководством ментора проф. др Александра Маринковића. Завршни мастер рад под називом: „Употреба и оптимизација унапређених оксидационих процеса у пречишћавању отпадних вода из фабрике стрељачке муниције“, одбранио је на Технолошко–металуршком факултету Универзитета у Београду 2020. године (смер: Инжењерство заштите животне средине) под менторством проф. др Владимира Павићевића.

У току 2019. године, као сарадник учествује на изради Иновационог ваучера „Производња еколошки прихватљивијих антикорозивних и других помоћних средстава за производњу антикорозивних премаза, боја и лакова“ ИД 295, добијеног од стране Фонда за иновациону делатност (период реализације 27.12.2018. – 27.06.2019. године). Октобра 2020. године уписао је докторске студије на смеру Инжењерство заштите животне средине, Технолошко-металуршког факултета у Београду. Победник је такмичења за Најбољу технолошку иновацију 2019. (вођа тима) и 2020. (члан тима) године у конкуренцији студентских тимова. Такође, био је учесник Иновационог пројекта: „Improving polymer waste recycling process-1957”, - ИД 644 добијеног од стране Фонда за иновациону делатност (Програм Суфинансирање иновација, период реализације 01.03.2021. – 01.03.2023. године).

Од маја 2022. године запослен је у Институту за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Центру за металуршке технологије, у Београду, као истраживач сарадник. Његов научноистраживачки рад усмерен је на пречишћавање отпадних вода, унапређене оксидационе процесе, фотокатализу и адсорпцију, синтезу и карактеризацију природних и минералних материјала у инжењерству заштите животне средине. Током свог рада, Александар Јовановић је као аутор до сада учествовао у изради и публикацији два рада категорије М21, по један рад М22 и М23 категорије, као и два рада категорије М24. Такође је

коаутор три рада у истакнутим националним часописима (M51 и M52). Коаутор је три техничка решења и две патентне пријаве. Кандидат је аутор и коаутор 35 саопштења приказаних на скуповима међународног и националног значаја (M33 - 11, M34 - 10, M63 - 11, M64 - 3). Добитник је неколико златних медаља и признања са међународних сајмова иновација.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација Александра А. Јовановића, мастер инжењера технологије под називом **„Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије продуката деградације”** је написана на 124 стране и садржи 63 слике и 37 табела. Дисертација обухвата следећа поглавља: Увод, Теоријске основе, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак, Литература. Поред овога, дисертација садржи сажетак на српском и енглеском језику, садржај, захвалницу, биографију кандидата и списак радова проистеклих из докторске дисертације, као и прилоге са Изјавама о ауторству, о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада, о коришћењу, и Оцену извештаја о провери оригиналности докторске дисертације. 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 су научни циљеви. Истакнут је значај пречишћавања воде методама адсорпције и фотокатализе, као и могућност формирања хибридног процеса третмана вода применом ове два процеса. Указано је на трендове коришћења средстава за заштиту биља, и на забринутост о повећању њихових концентрација у животној средини. Указано је на недостатке конвенционалних метода пречишћавања вода у постројењима за третман, те немогућности да се на ефикасан начин изврши уклањање и деградација присутног загађења. Примена напредних оксидационих процеса нуди решење, јер је очекивано да крајњи продукти деградације буду само вода и угљеник(IV)-оксид. Наглашено је да ће бити испитани путеви деградације тиофанат-метила и утврдити еколошка прихватљивост примењених процеса уклањања загађујућих материја из водених раствора.

У оквиру **Теоријских основа** дат је литературни преглед предметне области, изложен кроз пет поглавља. Скренута је пажња на очување природних ресурса и потребе за повећаном бригом о квалитету природних вода. Приказан је утицај развоја привреде и друштва на потрошњу воде, као и генерисању нових отпадних струја које завршавају у њој. Нарочито су наглашене предности адсорбента на бази целулозних материјала и композитних фотокатализатора на бази оксида метала, за уклањање пестицида из загађених вода. Наведене су примене сличних материјала при уклањању различитих полутаната из отпадних вода. Истакнут је значај примене испитиваног фунгицида тиофанат-метила, као и његове негативне последице по животну средину. У првом поглављу Теоријских основа дат је увид у значај, штетност и заступљеност пестицида уз посебан осврт на историјат примене и развоја током последњих 100 година. Приказана је њихова мобилност у животној средини, као и технике које се могу применити за њихово детектовање. Потом је дата њихова подела према главним параметрима класификације. Посебна пажња је посвећена фунгицидима и испитиваном тиофанат-метилу. Приказана су његова најзначајнија физичкохемијска својства и детектоване концентрације у појединим пољопривредним производима. У другом поглављу Теоријских основа приказани су, до сада коришћени процеси за уклањање и деградацију пестицида. Истакнути су главни недостаци стандарних техника и потребе за применом напредних

оксидационих процеса, где посебно место заузима хетерогена фотокатализа. Објашњен је механизам на површини фотокатализатора кроз једначине оксидо-редукције. Побројани су извори зрачења који се могу користити за побуђивање електрона у електронском слоју фотокатализатора. Такође, приказана је и фотолиза, уз дато поређење ова два фотооксидативна процеса. У трећем поглављу Теоријских основа анализиран је титан(IV)-оксид, побројане су и описане његове примене, физичкохемијске карактеристике, минералошка структура основних фаза, као и особине које проистичу из њихове структуре. Потом су представљене методе припреме декорисаних фотокатализатора на бази титан(IV)-оксида коју чине смеша анатас и рутил фазе, депоновањем оксида метала као и њихова примена за уклањање различитих загађујућих материја. Затим су приказани композитни фотокатализатори на бази рутилног титан(IV)-оксида. У четвртном поглављу Теоријских основа детаљно су описане интеракције и феномени процеса адсорпције, тј. предконцентрација уз опис специфичности интеракција према месту где се оне јављају и механизма који их укључују. Затим је приказан значај и могућности целулозних материјала за примену у уклањању загађујућих материја из отпадних вода. Приказани су фенолни деривати лигнин и танинска киселина. Последње, пето поглавље Теоријских основа је посвећено екотоксикологији продуката деградације, методама и мерама праћења токсичности и кратком литературном осврту на праћене фунгициде и примењиване модел организме.

У поглављу **Експериментални део** детаљно су описани поступци припреме две различите мембране и четири различита фотокатализатора. Побројане су све хемикалије, уређаји и апарати коришћени током израде експеримената и пратећих тестова. Група адсорптивних материјала обухвата отпадни целулозни папир хемијски модификован епоксидираним лигнином и епоксидираним лигнином додатно умреженим са танинском киселином. Прва група фотокатализатора обухвата узорке титан(IV)-оксида P25 површински декорисане оксидима сребра и церијума. Друга група фотокатализатора је базирана на титан(IV)-оксиду у рутилној фази, заједно са железом-ванадатом и ванадијум супституисаним гетитом чинећи композитне фотоактивне материјале. У оба случаја, фотокатализатори су добијени уношењем оксида и оксихидроксида методом ко-преципитације кроз танак слој нерастварача. Потом су наведене и описане теоријске основе инструменталних метода и поступци карактеризације добијених материјала. Резимиране су теоријске основе инструменталних метода хемијске анализе које се користе за одређивање концентрација загађујућих материја из водених раствора. Наиме ове методе користе се при одређивању адсорпционих и фотокаталитичких перформанси припремљених материјала. Детаљно су описани поступци извођења адсорпционих експеримената у шаржном систему, затим експерименти адсорпције и десорпције у колони, као и вишециклусне употребе мембрана. Анализирана је методологија праћења адсорпционих процеса, са приказом коришћених модела за праћење кинетике адсорпционих процеса, затим модели адсорпционих изотерми за описивање адсорпције у стању равнотеже као и термодинамика адсорпционог процеса и методе одређивања основних термодинамичких параметара адсорпције. Такође, описана је и метода испитивања биодеградабилности израђених адсорбента у контролисаним условима. Поред тога, извршено је моделовање предконцентрације применом квантно-хемијских прорачуна. Након тога су објашњени поступци фотокатализованих реакција и аналитике процеса деградације пестицида током посматраног процеса. Детаљно су описани утицаји процесних параметара, време озрачивања, количина катализатора, почетна концентрација пестицида и утицај анјонских врста на кинетику. Праћени су квантни приноси свих фотокатализованих реакција и извршени су додатни квантно-хемијски прорачуни. Као последња област, описани су екотоксиколошки тестови на ембрионима *Danio rerio* уз праћење вредности хемијске потрошње кисеоника (ХПК).

У поглављу **Резултати и дискусија** приказани су и дискутовани резултати детаљне карактеризације, адсорпционих својстава мембрана, фотокаталитичких карактеристика катализатора и тестова ембриотоксичности.

Први део резултата односи се на испитивање физичкохемијских и фотокаталитичких карактеристика синтетисаних композита $\text{FeVO}_4/\text{r-TiO}_2$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{OOH}/\text{r-TiO}_2$. Доказано је, применом скенирајуће електронске микроскопије (SEM), да су добијени материјали микровеличина неправилног сферичног изгледа. Мапирањем површине синтетисаних катализатора употребом енергетске дисперзионе спектроскопије (EDS) утврђено је да су количине депонованих честица железно-ванадата и ванадијум супституисаног гетита биле 5,14 мас. % и 4,27 мас. %, редом. Метода дифракције рендгенских зрака на спрашеним узорцима (XRD) показала је да произведени материјали у основи садрже рутилну фазу титан(IV)-оксида. Поред ње, детектоване су и фазе магнетит, магхемит и железно-ванадат у свом минералном саставу. Осим промена у минералашком саставу узорака који у свом саставу имају рутилни титан(IV)-оксид, вредности специфичне површине нису битно промењене након формирања композитних материјала. Током фотокаталитичких тестова утврђено је да је ефикасност синтетисаних катализатора при оптималним условима износила 100% након 150 min озрачивања.

Други део резултата односио се на хибридни процес предконцентрације и фотокатализе.

Узорак отпадног целулозног папира модификованог епоксилгниним и танинском киселином (максимални капацитет износи 96 mg g^{-1}) има нешто већи адсорпциони капацитет у односу на материјал модификован само са епоксилгниним (максимални капацитет износи 85 mg g^{-1}). Оба материјала имају висок адсорпциони капацитет према тиофанат-метилу. Овај резултат објашњен је морфологијом површине узорка, као и високим садржајем слободних хидроксилних и аминок група у површинском слоју, као и високој специфичној површини (СП). Може се закључити да танинска киселина додатно промовише везивање тиофанат-метила на површини композитног адсорбента. Тестирањем адсорбената најбољих адсорпционих перформанси у колони добијене су веома сличне вредности адсорпционих капацитета онима у шаржном систему. Повећање температуре са 25 на 45°C довело је до повећања адсорпционих капацитета у свим експериментима шаржне адсорпције. Овакво понашање указало је да су адсорпциони процеси ендотермни. Брзина адсорпције на свим испитиваним материјалима је најбоље описана моделом псеудо-другог реда, што указује на сложеност везивања адсорбата на површини адсорбента механизмом условљеним силама привлачења кроз интеракцију електронских парова адсорбената и адсорбата, и могућу хемијску природу адсорпције. Вебер-Морисов модел је показао да на брзину адсорпције утичу и унутарчестична дифузија и дифузија кроз гранични слој. Статистички параметри корелације експерименталних података равнотежне адсорпције са Фројндлиховом адсорпционом изотермом указују на изражену хетерогену површину адсорбената. Корелацијом података равнотежне адсорпције на различитим температурама добијени су термодинамички параметри, који показују да се адсорпција полутаната одвија спонтано и да је адсорпциони процес у већини случаја ендотерман. Адсорпционо-десорпциони експерименти на одабраним узорцима показали су да се припремљени адсорбенти могу користити у колони више пута, те да је регенерација адсорбената умерено висока. Механизам предконцентрисања фунгицида на тестираним узорцима највероватније се одвија процесом физисорпције, на шта указују, како термодинамички, тако и кинетички параметри. Последњи корак у тестовима предконцентрације односио се на збрињавање истрошених мембранских адсорбената. Тестови биодеградабилности показали су могућност разградње тестираних материјала у пољопривредном земљишту, показујући да су синтетисани адсорбенти еколошки прихватљиви материјали.

Код друге групе катализатора, измерена СП полазног узорка титан(IV)-оксида *P25* износила је $57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ док је код декорисаних катализатора оксидима сребра и церијума она износила 69,5 и $72,1 \text{ m}^2/\text{g}$, редом. Фотокаталитичка активност ове групе катализатора је знатно порасла након модификације површине почетног титан(IV)-оксида *P25*. Помоћу трансмисионе електронске микроскопије (ТЕМ) у режиму тамног поља добијеним нееластичним расипањем електрона под великим угловима (HAADF-TEM) уочене су

депоноване честице оксида сребра и церијума. Анализа морфологије узорака СЕМ техником је показала да узорци имају сферичну структуру, као што је и очекивано. ЕДС анализа је потврдила да честице депоноване на површини титан(IV)-оксида P25 по свом саставу одговарају примењеним оксидима. Присуство ових оксида метала на почетном титан(IV)- оксиду P25 потврђено је XRD методом. **Ag-P25** и **Ce-P25** су показали значајно побољшање у ефикасности деградације тиофанат-метила у поређењу са титан(IV)-оксидом P25 (смањење времена деградације за 100%). Током фотокаталитичких тестова у присуству додатих соли, утврђено је да натријум-хидрогенфосфат има највећи инхибиторни ефекат, док су натријум-карбонат и натријум-нитрат испољили најмањи инхибиторни ефекат.

Употребом високо резолуционе течне хроматографије купловане са тандем масеном спектрометријом (HPLC-MS/MS) за праћење профила концентрације нуспроизвода, пронађено је десет производа разградње, од којих три нису раније била позната. На основу добијених фрагмената, предложени су путеви деградације полазне супстанце. Користећи модел ембриотоксичности зебрице, показано је смањење токсичности потпуно деградираног узорка фунгицида. Резултати експеримента ембриотоксичности указали су на низ сложених механизма деградације који су резултирали променом токсичности и истакли значај потпуне деградације у циљу очувања животне средине. Доказано је да је тест ембриотоксичности погодан модел за процену резидуалне токсичности. Посматрани тиофанат-метил је испољио токсично и тератогено деловање, те је његова забрана оправдана. Вредности ХПК пре, током и након процесирања (више од 46 пута смањена крајња вредност ХПК, испод законског прага) сугеришу да је предложени хибридни третман био успешан.

У поглављу **Закључак** су сумирани најзначајнији резултати 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 кандидата Александра А. Јовановића које су проистекле из ове дисертације.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Пречишћавање загађених вода представља неопходни чинилац сваког уређеног друштва. Интензивна пољопривредна производња за последицу има повећан садржај средстава за заштиту биља у процедурним водама са ораница које завршавају у водотоковима, а неретко и у подземним водама. Услед повећаних концентрација различитих средстава за заштиту биља наглашен је значај њихове квалитативне и квантитативне детекције. Проблеми потенцијалне токсичности и перзистентности ових једињења захтевају примену напредних техника третмана са циљем уклањања и разградње пестицида.

Оксиди као и оксидрокси метала имају велики потенцијал у области третмана контаминираних вода захваљујући фотокаталитичким својствима, нетоксичности, ниској цени, хемијској и термичкој стабилности, као и могућности њиховог добијања из природних извора. У оквиру докторске дисертације, по први пут су коришћени композитни фотокатализатори за деградацију тиофанат-метила. Као последица синергизма, композити оксида, ванадата и оксидроксида метала и титан(IV)-оксида као носача могу имати повећану фотокаталитичку активност. Да би се ефикасно и равномерно извршило депоновање честица оксида и оксидроксида, у овој докторској дисертацији је коришћена техника таложења кроз танак слој нерастварача.

Оригиналност ове докторске дисертације се огледа у иновативној припреми фотоактивних материјала на бази титан(IV)-оксида и адсорптивних мембрана на бази отпадног целулозног папира. Модификовање целулозног папира дериватима лигнина и танинске киселине додатно је допринело да синтетисане мембране изврше успешно предконцентрисање раствора пестицида. Уз све то утврђен је утицај морфолошких и текстуалних својстава на

адсорпциони капацитет добијених материјала према посматраном пестициду. Такође, обе групе синтетисаних фотокатализатора показале су високоефикасну могућност разградње пестицида под дејством вештачки индукованог Сунчевог зрачења. У литератури до данас није забележен случај примене ових материјала за уклањање и деградацију фунгицида тиофанат- метила. Наведеним хибридни процесом вишеструко је побољшан степен уклањања тиофанат-метила из водених раствора.

Примењене научне методе, заједно са резултатима ове докторске дисертације потврђују значај и оригиналност спроведених истраживања. На основу опсежног прегледа литературе, може се закључити да се истраживања у оквиру ове докторске дисертације уклапају у светске трендове и указују на значај и актуелност проучаване и испитане проблематике.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Током израде докторске дисертације кандидат је детаљно анализирао научну и стручну литературу из предметне области. У докторској дисертацији је цитирано 308 литературних навода, од којих највећи број чине радови из међународних часописа са тематиком значајном за израду докторске дисертације.

Наведене референце садрже преглед резултата истраживања која се односе на минеролошки састав композита титан(IV)-оксида *P25* у смеши рутила и анатаса, као и рутилног титан(IV)-оксида, могуће модификације и синтезу и примену оксида, ванадата и оксихидроксида метала за деградацију органских загађујућих материја у процесу фотокатализе. Прегледана је и обимна литература која се односи на различите инструменталне метода за карактеризацију овог типа узорака. Такође, наведене су и референце које се односе на процес адсорпције из течне фазе, у којима су анализирани механизми интеракција које доводе до адсорпције уз детаљну анализу експерименталних услова. Део коришћених референци односио се на фундаментална истраживања из којих су проистекле законитости које се неизоставно користе у области инжењерства заштите животне средине са посебним освртом на истраживања која се директно тичу адсорпције и фотокатализе, као и екотоксикологије. Највећи број наведених референци је новијег датума. У оквиру литературних навода налазе се и референце кандидата Александра А. Јовановића, 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 кандидат приложио, као и из прегледа литературе коришћене у истраживањима, уочава се адекватно познавање предметне области истраживања и актуелног стања истраживања у овој области.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

У овој докторској дисертацији је за реализацију предложених испитивања, коришћена комбинација анализе претходно објављених литературних података, експерименталних испитивања и детаљна обрада добијених резултата применом статистичких модела и анализа.

Мембрански адсорбенти синтетисани су путем хемијске модификације полазног отпадног папира и даљим обликовањем применом калупа дефинисаног профила.

Композитни фотокатализатори припремљени су методом ко-преципитације у танком слоју нерастварача.

За карактеризацију добијених адсорбената и фотокатализатора примењене су различите структурне методе и поступци. Рендгенска дифракциона анализа на спрашеним узорцима (XRD) коришћена је за идентификацију присутних кристалних фаза. Морфологија узорака је анализирана скенирајућом електронском микроскопијом (SEM). Енергетска дисперзиона спектроскопија X-зрака (EDS) је коришћена за одређивање хемијског састава површине узорака. Помоћу трансмисионе електронске микроскопије (TEM) у режиму тамног

поља добијеним нееластичним расипањем електрона под великим угловима (HAADF-TEM) детектоване су депоноване честице на површини титан(IV)-оксида P25. Врсте веза у свим материјалима, на основу полагаја апсорпционих трака, одређене су инфрацрвеном спектроскопском анализом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR). Текстуралне карактеристике (порозност и специфична површина) одређене су адсорпцијом/десорпцијом гасовитог азота на температури течног азота (ВЕТ анализа). Предконцентрација тиофанат-метила извршена је на обе припремљене мембране. Сви експерименти адсорпције извршени су у шаржним условима при различитим процесним параметрима, а потом и у колони (како у експериментима адсорпције тако и десорпције). Концентрације пестицида у воденом раствору пре и након уравнотежавања су одређене применом течне хроматографије високих перформанси (HPLC) и путем ултраљубичате/видљиве (УЉ/Вид) спектроскопије. Употребом високо резолуционе течне хроматографије купловане са тандем масеном спектрометријом (HPLC-MS/MS) предложени су путеви деградације полазног тиофанат-метила, уз детектовање производа деградације. За обраду резултата адсорпционих експеримената коришћени су кинетички модели (псеудо-први, псеудо-други и други ред), дифузиони модели (*енгл.* Weber-Morris, Dunwald-Wagner и Homogeneous Diffusion Solid Model) и модели адсорпционих изотерми (*енгл.* Langmuir, Freundlich, Temkin и Dubinin-Raduschkevich). Одређени су и основни термодинамички параметри система. Приликом праћења фотокаталитичких процеса и реакција, коришћен је модел псеудо-првог реда за одређивање кинетике свих реакција. Одређивање квантног приноса (Φ) и хемијске потрошње кисеоника (ХПК) помогло је у дефинисању ефикасности примењеног процеса. Употребом тест организама *Danio rerio* одређене су токсичности раствора пестицида пре, током и након третмана.

Примењене методе су омогућиле детаљну карактеризацију припремљених и модификованих материјала и утврђивање зависности адсорпционих и фотокаталитичких својстава од карактеристика адсорбента и фотокатализатора.

3.4. Применљивост остварених резултата

Резултати који су остварени при изради ове дисертације пружају могућност примене материјала на бази отпадног целулозног папира као адсорбента за уклањање пестицида из вода. Модификацијом површине применом деривата лигнина и танинске киселине побољшана су адсорпциона својства према циљном полутанту у значајној мери. Такође, након неколико циклуса адсорпције/десорпције у проточном систему, адсорпциони капацитет примењених композита и даље има високу вредност у односу на први циклус примене ($> 75\%$), што олакшава његову вишеструку примену. Оно што је важно нагласити је и да се, након процеса адсорпције, истрошени адсорбенти могу безбедно депоновати у животну средину без бојазни од негативног утицаја по живи свет.

Поред тога, резултати који се односе на фотокаталитичку разградњу предконцентрисаних раствора пестицида показали су успешну могућност примене синтетисаних катализатора. Добијањем декорисаних и композитних фотокатализатора битно је побољшана кинетика деградационих процеса. Материјали су показали високу ефикасност након 5 циклуса коришћења ($> 80\%$), што пружа могућност њихове примене у третману вода загађених пестицидима.

Тестови ембриотоксичности и вредности ХПК су показали успешност хибридног процеса третмана воде загађене пестицидима.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Кандидат Александар А. Јовановић, мастер инжењер технологије, показао 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 овладао неопходним експерименталним техникама као и великим бројем инструменталних аналитичких метода. На основу досадашњег рада, Комисија је утврдила да кандидат поседује способности за самостални научноистраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Научни доприноси резултата истраживања ове докторске дисертације су:

- Припрема нових адсорпционих материјала на бази отпадног целулозног папира са већим уделом биобазираних компонената употребом деривата лигнина и танинске киселине, прихватљивих са становишта примене и еколошке тачке гледишта, са побољшаним адсорпционим својствима у процесу предконцентрисања раствора у коме је присутан тиофанат-метил;
- Тумачење међусобног утицаја параметара процеса адсорпције и својстава материјала на ефикасност уклањања полутаната из водених раствора;
- Израчунавање кинетичких параметара адсорпције, коришћењем модела псеудо–првог, псеудо–другог и другог реда, као и модела унутарчестичне дифузије;
- Добијање параметара адсорпционих изотерми: Ленгмир, Фројндлих и Дубињин- Радушкевич и Тјомкин;
- Дефинисање термодинамичких параметара адсорпције (стандардне промене Гибсове енергије - ΔG^\ominus , промена енталпије - ΔH^\ominus и промена ентропије - ΔS^\ominus);
- Тумачење механизма адсорпције и утицаја средине, као и моделовање адсорпције;
- Збрињавање истрошених адсорбената у земљишту потврдом њихове биодеградабилности и затварања циклуса примене;
- Синтеза композитних фотокатализатора на бази титан(IV)-оксида модификованих депонованим оксидима сребра и церијума, као и ванадатима железа и ванадијум супституисаним гетитом, у циљу побољшања ефикасности разградње тиофанат-метила из воденог раствора;
- Карактеризација добијених фотокатализатора (елементарни састав, фазни састав, морфологија, специфична површина узорака);
- Одређена је ефикасности микро и нано фотокатализатора за разградњу фунгицида из водених раствора под утицајем УЛ/Вис зрачења, оптимизацијом процеса што ће укључити варирање параметара као што су: време реакције, количина катализатора, почетна концентрација фунгицида у раствору, утицај присутних јона;
- Дефинисање кинетичких параметара реакција фотокатализације, константе брзине (k) и полувремена реакција ($t_{1/2}$);
- Тумачење квантних приноса реакција деградације фунгицида и вредности хемијске потрошње кисеоника раствора фунгицида пре, током и након третмана;
- Потврђена је могућности регенерације и поновне употребе добијених фотокатализатора у више циклуса;
- Објашњење и дефинисање нових путева и продуката деградације фунгицида;
- Дефинисање зависности ембриотоксичности добијених раствора фунгицида пре и након деградације полутанта присутног у воденом раствору, од његове концентрације.
- Примена квантно-хемијских израчунавања у циљу појашњења механизма фотокатализације потпомогнутих експериментално добијеним резултатима;

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Увидом у доступну литературу из предметне области, констатовано је да се добијени резултати не само надовезују, већ и значајно допуњују постојеће резултате. Детаљним прегледом литературе утврђено је да постоји само неколико радова који се односе на уклањање и деградацију тиофанат-метила. Такође, нису пронађени радови где је приказана припрема композита рутилног титан(IV)-оксид и железно-ванадата и ванадијум супституисаних гетита. Такође, детаљним праћењем аналитике деградационих продуката, пронађени су нови деградациони производи који додатно објашњавају путеве разградње тиофанат-метила. Детаљно су анализирани механизми и кинетика преконцентрисања и фотокатализе, као и утицај различитих процесних услова на ефикасност поменутих процеса. Важно је истаћи да су ембриони *Danio rerio* излагани узорцима тиофанат-метила пре, током и након третмана адсорпције и фотокатализе, чиме је истакнут значај утврђивања утицаја пестицида приутих у водама на акватичне организме. На тај начин, ова докторска дисертација представља важан корак ка практичној примени композитних фотокатализатора минералних материјала на бази титан(IV)-оксид у процесима пречишћавања вода којима претходи процес предконцентрисања и отвара могућности за даља истраживања и примену.

4.3. Верификација научних доприноса

Из истраживања у оквиру ове докторске дисертације, Александар А. Јовановић је публикувао један научни рад у врхунском међународном часопису (M21) и један научни рад у међународном часопису (M23). Такође, објавио је једно саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33), један у изводу (M34), два саопштења са националног скупа у целини (M63) и један изводу (M64).

Рад у врхунском међународном часопису (M21)

Aleksandar Jovanović, Marija Stevanović, Tanja Barudžija, Ilija Cvijetić, Slavica Lazarević, Anđelka Tomašević, Aleksandar Marinković, Advanced technology for photocatalytic degradation of thiophanate-methyl: Degradation pathways, DFT calculations and embryotoxic potential, *Process Safety and Environmental Protection*, vol 178, 2023, pp 423-443, ISSN 0957-5820, IF (2023) = 7,8; <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.08.054>.

Међународни часопис (M23)

Aleksandar Jovanović, Mladen Bugarčić, Miroslav Sokić, Tanja Barudžija, Vladimir Pavićević, Aleksandar Marinković. Photodegradation of thiophanate-methyl under simulated sunlight by utilization of novel composite photocatalysts. *HEMIJSKA INDUSTRIJA (Chemical Industry)* (2024), Online First, ISSN 0367-598X, IF (2023) = 0,9; <https://doi.org/10.2298/HEMIND230523004J>.

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33)

Aleksandar Jovanović, Mladen Bugarčić, Nataša Knežević, Jovana Bošnjaković, Jelena Lukić, Antonije Onjia, Aleksandar Marinković, Removal of xenobiotics from wastewaters using photolysis under sun-light irradiation: experimental approach and process design, "XIV Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska", Banja Luka, 21-22 October 2022, pp 206- 210, ISBN: 978-99938-54-90-6.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

Aleksandar Jovanović, Marija Stevanović, Mladen Bugarčić, Miroslav Sokić, Anđelka Tomašević, Aleksandar Marinković, The Removal of Thiophanate-Methyl Using Novelty Synthesized Catalysts CeO₂-P25 Under Simulated Sunlight: Structural Characterisation and Photocatalytic Activity, 22nd European Meeting on Environmental Chemistry, 5 – 8 December 2022, Ljubljana, Slovenia, pp 68, ISBN 978-961-297-034-5.

Саопштења са скупа националног значаја штампано у целини M63

Aleksandar Jovanović, Tijana Adžić, Mladen Bugarčić, Nataša Knežević, Jovana Bošnjaković, Aleksandar Marinković, Fotokatalitička degradacija tiofanat metila, Šesti naučno-stručni skup Politehnika, Beograd, 10. decembar, 2021, strane: 155 – 160, ISBN-978-86-7498-087-3;

Aleksandar Jovanović, Mladen Bugarčić, Marija Stevanović, Maja Đolić, Anđelka Tomašević, Aleksandar Marinković; Primena procesa fotokatalize za razgradnju pesticida u industrijskim otpadnim vodama; IX memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine "Docent dr Milena Dalmacija" 31.03. - 01.04.2022., Novi Sad, str. 37-41, ISBN: 978-86-7031-604-1.

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 кандидата Александра А. Јовановића мастер инжењера технологије, под називом „**Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије продуката деградације**“. Извештај који садржи резултате провере оригиналности ментор из матичне установе је добио дана 31.05.2024. године. Утврђени проценат подударности је 5%. 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 и 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 Александра А. Јовановића, мастер инжењера технологије, под називом **Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије продуката деградације** представља значајан оригинални научни допринос у области Инжењерство заштите животне средине, 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 са задовољством предлаже Наставно–научном већу Технолошко–металуршког факултета да се докторска дисертација под називом **Фотокаталитичка деградација фунгицида употребом композитних катализатора на бази титан(IV)-оксида уз мониторинг екотоксикологије продуката деградације** кандидата Александра А. Јовановића, мастер инжењера технологије, прихвати, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

У Београду, 11.06.2024.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

др Драган Повреновић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Татјана Ђуркић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Мирослав Сокић, научни саветник
Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина

др Марија Стевановић, научни сарадник
Институт за пестициде и заштиту животне средине