

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата **Наташе Ђ. Кнежевић**, мастер инжењера технологије

Одлуком бр. 35/330 од 26.12.2024. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације кандидата Наташе Ђ. Кнежевић, под насловом

Одржива технологија производње лигноцелулозних мембрана за уклањање анјонских и катјонских загађујућих материја из воде

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

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

Кандидат Наташа Ђ. Кнежевић је уписала докторске академске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, смер Инжењерство заштите животне средине, школске 2019/2020. године.

18.09.2023 – Кандидат Наташа Ђ. Кнежевић, мастер инжењер технологије, предложио је тему докторске дисертације под називом: „Одржива технологија производње лигноцелулозних мембрана за уклањање анјонских и катјонских загађујућих материја из воде”, Одлука број 35/229.

21.09.2023. године – На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета донета је Одлука број 35/229 о именовању Комисије за оцену подобности теме и кандидата Наташе Ђ. Кнежевић мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације под називом: „Одржива технологија производње лигноцелулозних мембрана за уклањање анјонских и катјонских загађујућих материја из воде”.

09.11.2023. године – На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета донета је Одлука број 35/262 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата и одобравању израде докторске дисертације Наташе Ђ. Кнежевић, мастер инжењера технологије, под називом: „Одржива технологија производње лигноцелулозних мембрана за уклањање анјонских и катјонских загађујућих материја из воде”, а за ментора ове докторске дисертације именовани су др Александар Маринковић и др Милена Милошевић.

20.11.2023. године – На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата је сагласност на предлог теме докторске дисертације Наташе Ђ.

Кнежевић, мастер инжењера технологије, под називом: „Одржива технологија производње лигноцелулозних мембрана за уклањање анјонских и катјонских загађујућих материја из воде”, Одлука 02 број: 61206-4235/2-23.

26.12.2024. године - На седници Наставно – научног већа Технолошко-металуршког факултета донета је Одлука број 35/330 о именовану чланова Комисије за оцену докторске дисертације Наташе Ђ. Кнежевић, мастер инжењера технологије, под називом: „Одржива технологија производње лигноцелулозних мембрана за уклањање анјонских и катјонских загађујућих материја из воде”.

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. Ментори за израду ове докторске дисертације су др Александар Маринковић и др Милена Милошевић. Ментор, др Александар Маринковић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду до сада је објавио 248 радова у међународним часописима (према *Scopus* бази података). Према *Scopus* бази података, Хиршов индекс проф. др Александра Маринковића износи 32. Професор др Александар Маринковић руководио је израдом десетина одбрањених завршних и мастер радова, као и 14 докторских дисертација па је на основу објављених публикација и досадашњег наставно-научног искуства, компетентан да руководи израдом ове докторске дисертације.

Ментор, др Милена Милошевић, научни сарадник Института за хемију, технологију и металургију, Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду до сада је објавила 31 рад у међународним часописима (према *Scopus* бази података). Према *Scopus* бази података, Хиршов индекс др Милене Милошевић износи 8.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Наташа (Ђуро) Кнежевић је рођена 16. 12. 1994. године у Глини, Република Хрватска. Основну школу завршила је у Београду, а након ње и Земунску гимназију. Године 2013. уписала је основне академске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду (студијски програм: Биохемијско инжењерство и биотехнологија). У октобру 2017. године, уписала је мастер академске студије на истом студијском програму, изборно подручје Биохемијско инжењерство. Мастер студије је завршила у року са просечном оценом 9,50, са темом „Имобилизација целулаза на полиметакрилатне носаче”, под менторством професора др Дејана Безбрадице. Како је увек интересовала заштитом животне средине и њена веза са биотехнологијом, у октобру 2018. године је уписала друге мастер академске студије на истом факултету, студијски програм Инжењерство заштите животне средине које је завршила под менторством професора др Душана Антоновића. Наташа је због оствареног успеха током основних, првих мастер и докторских академских студија, била корисник студентске стипендије коју додељује Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. Као и добитница награде Технолошко-металуршког факултета за успех у студирању, Панта С. Тутунџић.

Докторске академске студије уписала је школске 2019/2020. године на Технолошко-металуршком факултету, студијски програм Инжењерство заштите животне средине, под менторством проф. др Александра Маринковића. Положила је све испите предвиђене планом

и програмом докторских студија са просечном оценом 10,00. Од фебруара до октобра 2021. године као члан тима учествовала је на такмичењу које организује Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије под називом „Најбоља технолошка иновација 2021”, где се пласирала у финале.

У априлу 2021. године стекла је истраживачко звање истраживач приправник на Технолошко-металуршком факултету у Београду, а у јануару 2024. године звање истраживач сарадник одлуком Научног већа Института за нуклеарне науке „Винча”- Институт од националног значаја за Републику Србију.

Наташа је 01. новембра 2022. године засновала радни однос са Институтом за нуклеарне науке „Винча”- Институт од националног значаја за Републику Србију, у Лабораторији за хемијску динамику и перманентно образовање. Од исте године учествује на истраживачкој теми „Синтеза и функционализација наноструктурних угњеничних и неорганских материјала”.

Током свог рада, Наташа Кнежевић је као аутор до сад учествовала у изради четири рада у врхунском међународном часопису категорије М21. Такође је коаутор два рада у истакнутим националним часописима (М52). Коаутор је два техничка решења (М80). Кандидат је аутор и коаутор 36 саопштења приказаних на скуповима међународног и националног значаја (М33 - 13, М34 - 6, М63 - 6). Добитник је златне медаље на изложби од међународног значаја (М104).

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација Наташе Ђ. Кнежевић, мастер инжењера технологије под називом „**Одржива технологија производње лигноцелулозних мембрана за уклањање анјонских и катјонских загађујућих материја из воде**” је написана на 111 страна (укупно 122 са насловном) и садржи 49 слика и 29 табела. Дисертација обухвата следећа поглавља: **Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак, и 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 оцени извештаја о провери оригиналности докторске дисертације. По структури и садржају дисертација задовољава прописане стандарде Универзитета у Београду.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У поглављу **Увод** представљени су предмет и циљ докторске дисертације. Овај део садржи кратак преглед актуелности истраживања, тока рада од почетне идеје до значаја примењених хемијских модификација у добијању нових врста адсорбената на бази целулозе у форми мембране. Наглашена је важност коришћења еколошки прихватљивих и економичних сировина, као и примењене методе карактеризације и дефинисања својстава ових адсорбената.

У **Теоријском делу** детаљно је описана проблематика присуства токсичних метала и текстилних боја у воденој средини, њихове последице по људско здравље, као и актуелне законске регулативе. Ово поглавље наглашава потребу за проналаском нових адсорпционих

материјала побољшаних својстава. Представљене су постојеће методе за издвајање анијонских и катјонских загађујућих материја из воде, са посебним освртом на предности примене методе адсорпције.

Прегледана је релевантна литература и анализирани адсорбенти који су базирани на целулозним материјалима различитог порекла. Посебна пажња је посвећена значају примене целулозних материјала у процесима адсорпције токсичних јона и ефикасности досадашњих познатих адсорбената на бази целулозе. Такође, приказане су методе збрињавања десорбованих загађујућих материја и њихова поновна еколошки прихватљива употреба. У овом контексту, разматрани су композитни материјали на бази полимера као један од начина стабилизације десорбованих загађујућих материја. Описани су полазни отпадни материјали на бази целулозе, попут памучних линтера и влакана добијених из конопље, како би се боље разумеле њихове карактеристике и развили ефикасни поступци модификације овог биоразградивог полимера. Приказане су методе активације површине био-адсорбента и инструменталне методе које се користе за карактеризацију добијених материјала. Посебна пажња је посвећена директним модификацијама површине целулозе које су значајне за постизање одговарајуће структурне стабилности и побољшаног адсорпционог капацитета у процесима уклањања загађујућих материја из воде.

У **Експерименталном делу** дисертације наведени су материјали и хемикалије коришћени током синтеза и производње адсорбената, приказани поступци модификације, као и поступци производње адсорбената у облику мембране. Дат је детаљан опис услова и поступака за припрему, предтретман и модификацију полазних материјала на бази линтера и влакана конопље, као и добијање крајње форме адсорпционих материјала у облику мембрана. Описани су експериментални поступци функционализације памучног линтера помоћу 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил радикалом (ТЕМПО) у циљу увођења функционалних група које садрже кисеоник. Влакна добијена из конопље су коришћеним диметилсулфооксида/тетра-*n*-бутиламонијум-хидроксида (ДМСО/ТБАОХ) у првом кораку, и у следећем кораку третманом са природном дубоком еутектичком смешом растварача, систем хлорхолин хлорид/уреа (НАДЕС, engl. *Natural deep eutectic solvents*) уведене су катјонске групе на површину влакана које имају велики афинитет према анијонским загађујућим материјама. Такође, приказана је функционализација модификованих влакана на бази конопље увођењем амино група у циљу имобилизације ензима лаказе. Добијени имобилисани препарат је коришћен за деградацију десорбованих боја у циљу безбедног збрињавања добијених раствора након регенерације мембране на бази влакана конопље. Осим тога, приказана је синтеза незасићене полиестарске смоле (НПСМ) на бази отпадног полиетилен терефталата (ПЕТ) и функционализација крафт лигнина који су коришћени као компоненте за добијање композита у циљу стабилизације загађујућих материја добијених у процесима десорпције. Након тога, дате су методе које су се користиле за карактеризацију нових композита направљених на бази НПСМ (UL-94, ASTM D882). Детаљно су описани експерименти адсорпције и услови под којима је изведен процес уклањања јона метала (Pb^{2+}), оксианјона (As(V) и Cr(VI)), и текстилних боја (кристал виолет - CV, метиленско плаво - MB, конго црвена - CR, кисело зелена 25 – AG25, кисело жута 36 – AY36 и кисело плава 92 – AV92) из водених раствора у шаржном и проточном систему. Приказани су кинетички и адсорпциони модели коришћени за обраду резултата добијених у шаржном систему. Методологија одређивања термодинамичких параметара адсорпције се базира на адсорпционим резултатима одређеним на три температуре. Описани су услови под којима је испитана регенерација мембрана након

адсорпционих експеримената. Приказане су зелене методе збрињавања десорбованих ефлуената, као што су припрема композитних материјала од синтетисане смоле и десорбованог метала олова (стабилизованог у облику соли олово-фталат), преципитација оксианјона, фотокаталитичка метода за разградњу органских боја, ензиматска деколоризација са имобилисаним ензимом лаказом и биодеградација искоришћених мембрана.

Поглавље **Резултати и дискусија** обухвата приказ и анализу резултата оптимизације поступка модификације материјала, праћених применом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR), Рамановом спектроскопијом, рендгенском фотоелектронском спектроскопијом (XPS), као и морфолошке анализе површине на основу резултата скенирајуће електронске микроскопије (SEM). Представљени су резултати оптимизације поступка модификације линтера ТЕМПО радикалом до формирања у облику мембране, коришћењем лимунске киселине као умреживача. Оптимизација поступка фокусира се на постизање добијања вишка карбоксилних група као катјон измењивачких група (у облику карбоксилатних анјона) у циљу постизања високог капацитета уклањања катјонских загађивача. Такође, оптимизацијом технологије добијања мембране тежило се добијању задовољавајуће порозности, као и механичких својстава и димензионалне стабилности мембране. Праћењем промене садржаја карбоксилних група током хемијских модификација потврђена је успешност примењене технологије.

Приказани су и анализирани резултати синтезе друге мембране добијене од модификованих влакана на бази конопље у неколико корака, укључујући дефибрилизацију по систему ДМСО/ТБАОХ, а затим модификацију са НАДЕС растварачима у циљу увођења катјонских група. На аналоган начин као код прве мембране циљ оптимизације је био усмерен на остваривању високог степена уклањања анјонских загађујућих материја из воде, као и задовољавајуће порозности, механичких својстава и димензионалне стабилности мембране. Приказана је метода увођења амино група уведених функционализацијом влакана на бази конопље са (3-Аминопропил)триметоксисиланом (АПТМС) које су се показале ефикасним у процесима ковалентне имобилизације ензима. Добијени материјал је коришћен за имобилизацију ензима лаказе (енгл. *Laccase*), а имобилисани препарат је успешно примењен у процесима деколоризације десорпционих ефлуената које садрже боје. Резултати истичу значај поступка оптимизације за постизање жељених својстава адсорбената уз минималан број експеримената.

Такође су приказани резултати карактеризације целулозних влакана, функционализованих материјала и мембрана. Примена наведених метода карактеризације потврдила је успешност модификације материјала. На основу студије о рН зависној адсорпцији катјона и анјона, одређена је оптимална рН вредност за извођење процеса адсорпције испитиваних јона/молекула, што је омогућило постизање високог капацитета уз стабилност адсорбената. Резултати адсорпције јона метала Pb^{2+} , оксианјона $As(V)$ и $Cr(VI)$, катјонских боја (MB и CV) и анјонских боја (AY36, CR, AG25 и AB92) на синтетисане мембране на бази влакана памука и конопље показали су да су ове мембране врло ефикасни адсорбенти са високим адсорпционим капацитетима. Утврђено је да кинетика везивања загађивача прати Лагергренов модел псеудо-другог реда, док се адсорпциони резултати најбоље описују Ленгмировом адсорпционом изотермом. Резултати примене Вебер-Морисовог модела указују на то да унутарчестична дифузија контролише укупну брзину процеса адсорпције. Термодинамички параметри адсорпције указали су на спонтаност процеса и ендотермни карактер адсорпције. Подаци добијени коришћењем модела за предвиђање

динамичког понашања мембрана у колони добро су се слагали са добијеним експерименталним резултатима. Кинетички параметри процеса у вишекомпонентним системима показали су да произведене мембране поседују високу ефикасност у уклањању катјона и оксианјона из водених раствора, иако немају високу селективност. Резултати десорпције показали су успешност у побољшању ефикасности регенерације оптимизацијом десорпционих параметара као што су тип агенса, концентрација и време трајања процеса. Осим могућности вишеструке употребе мембрана у адсорпционо-десорпционим циклусима, применом одговарајућег третмана десорпционих раствора добијена је вода са физичко-хемијским својствима која су у складу са националним прописима. Тестовима десорпције загађујућих материја а затим биодеградације показано је да се мембране након регенерације могу безбедно одложити на еколошки прихватљив начин.

Резултати испитивања механичких својстава и теста горивости композита направљених на бази синтетисане смоле (НПСМ) као матрице, модификованог лигнина и олова-фталата као пунилаца показали су да добијени нови ватроотпорни материјал могу применити у индустрији.

У поглављу **Закључак** су сажето и јасно сумирани сви добијени резултати, са посебним освртом на њихов научни значај и потенцијалну примену.

Поглавље **Литература** обухвата релевантне изворе који су коришћени у истраживањима приказаним у овој тези.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Истраживања приказана у докторској дисертацији Наташе Ћ. Кнежевић су оригинална и у потпуности усклађена са савременим потребама и истраживањима. Присуство загађујућих супстанци у води представља глобални проблем чије решење је велики изазов за научнике. Ефикасност издвајања загађујућих јона из водених раствора зависи од њихове мобилности и хемијског облика у коме се налазе. Услед континуираног погоршања квалитета вода и сталног нивоа контаминације, бројна истраживања усмерена су ка проналажењу ефикасних и еколошки прихватљивих решења за смањење концентрације токсичних јона у води или њихово концентрисање ради аналитичких одређивања. Адсорпција је једна од метода која се користи за издвајање токсичних јона из водених раствора, са предностима као што су добра реверзибилност и селективност процеса. У новијој пракси, адсорпција се најчешће повезује са употребом природно доступних материјала који захваљујући својој специфичној површини, порозности и великом броју функционалних група, доприносе постизању значајних адсорпционих капацитета. Поред тога, бројна истраживања су усмерена на развој нових, технолошки одрживих материјала. Последњих година, значајан обим истраживања посвећен је процесима биосорпције применом адсорбената природног порекла. Међу овим адсорбентима, целулозни материјали и лигнин су изузетно атрактивни као алтернатива конвенционалним материјалима за уклањање загађујућих материја из водених раствора. Ови материјали имају добре адсорпционе карактеристике, доступни су у великим количинама, јефтине су и често се јављају као отпадни материјал. Њиховом употребом значајно се доприноси очувању животне средине. Целулоза је посебно пожељна сировина захваљујући својој биоразградивости, обновљивости и биокомпатибилности. Поред својих карактеристичних својстава као што су хидрофилност, добра механичка својства и

нетоксичност, целулоза након спровођења адекватних хемијских модификација може имати висок адсорпциони потенцијал. Након употребе се може безбедно одложити или подвргнути поступцима биодеградације. Из тих разлога, пожељно је користити велике количине целулозне сировине доступне из различитих извора, заједно са другим природним материјалима, за добијање адсорбента који ће омогућити издвајање супстанци на нивоу трагова из водених раствора, укључујући и различите токсичне јоне.

Истраживања у оквиру ове тезе била су усмерена ка оптимизацији модификације лигноцелулозних материјала и добијања мембрана уз коришћење лимунске киселине као умреживача у циљу постизања високих адсорпционих капацитета и добрих перформанси у условима примене. Резултати проистекли из ове тезе показују значај употребе памучних линтера и отпадних влакана конопље, заједно са другим природним материјалима. Ови резултати сведоче о уложеном напору да се развије ефикасна метода десорпције и безбедног одлагања употребљених адсорбента. Оригиналноост ове дисертације се огледа у синтези нових адсорбента са већим адсорпционим капацитетом и могућношћу употребе у више циклуса, као и збрињавању настале истрошене мембране и десорпционих раствора што значајно доприноси очувању животне средине. Примењене научне методе и резултати потврђују значај и оригиналноост 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 проблематике.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Током израде докторске дисертације, кандидат је темељно истражио научну и стручну литературу у предметној области. У дисертацији је цитирано 269 референци, од којих већина потиче из међународних часописа релевантних за тему рада.

Наведене референце обухватају преглед истраживања о хемијској модификацији отпадног лигноцелулозног материјала, као што су памучни линтери и влакна конопље, коришћењем ТЕМПО радикала као оксидационог агенса и НАДЕС растварача. Велики број радова се односи на уклањање анјонских и катјонских загађујућих материја из отпадних вода, укључујући текстилне боје и јоне тешких метала. Референце такође покривају процес адсорпције из течне фазе, анализирајући механизме интеракција које доводе до адсорпције, уз детаљну анализу експерименталних услова. Прегледана је и обимна литература која се односи на инструменталне методе које се користе за карактеризацију синтетисаних адсорбента. Део референци се односи на фундаментална истраживања која су довела до применљивих законитости у области инжењерства заштите животне средине, са посебним акцентом на адсорпцију и стабилизацију еколошки небезбедних ефлуената. Највећи број навода је новијег датума и односи се на одрживи развој. Међу референцама су и радови кандидата Наташе Ђ. Кнежевић, мастер инжењера технологије, настали из истраживања у оквиру докторске дисертације и објављени у међународним часописима.

Из образложења теме дисертације, објављених радова и прегледа коришћене литературе, видљиво је да кандидат поседује адекватно знање о предметној области и актуелном стању 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.

У циљу добијања материјала примењивих у шаржном и проточном систему примениле су се одговарајуће технологије добијања адсорпционих материјала у облику мембрана. Адсорбенти у форми мембране су синтетисани поступцима хемијске модификације полазних отпадних памучних линтера или отпадних влакана конопље и даљим умрежавањем са лимунском киселином формирањем у калуку према оригиналним или модификованим поступцима из литературе. Сви добијени адсорбенти су окарактерисани и испитан је њихов адсорпциони потенцијал.

Структурна и морфолошка карактеризација добијених адсорбената извршена је применом скенирајуће електронске микроскопије (SEM), инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR), и тачке нултог наелектрисања (pH_{PZC}). Док је адсорбент на бази отпадних влакана конопље додатно окарактерисан и применом Раман и XPS спектроскопије. Концентрација карбоксилних и алдехидних група на површини модификованих памучних линтера и из њих добијене мембране је одређена стандардним методама титрације. Порозност добијених мембрана одређена је гравиметријском методом и софтверском анализом слике (Image-Pro Plus 6.0).

Концентрације јона метала и оксианјона у раствору одређене су применом атомско апсорпционе спектроскопије (AAS). На основу ових мерења израчунате су вредности промене концентрације, адсорпционог капацитета и степена уклањања јона метала у зависности од времена трајања адсорпције. Концентрације органских загађујућих материја (боја) у раствору пре и након третмана одређене су применом ултраљубичасте-видљиве апсорпционе спектроскопије (UV-Vis) и течне хроматографије високих перформанси на високом притиску (HPLC). Статистичка обрада експериментално добијених резултата спроведена је коришћењем математичке функције грешке. Резултати добијени коришћењем програмског пакета Visual MINTEQ коришћени су за анализу утицаја различитих параметара и присутних јона у води на процес адсорпције, као и поређење са експерименталним резултатима. Применом адсорпционих изотерми описана је интеракција између адсорбата и адсорбента у стању равнотеже испитиваног система и извршено је одређивање максималних адсорпционих капацитета. У описивању процеса адсорпције за добијене материјале коришћени су следећи модели: Ленгмир (енгл. *Langmuir*), Фројндлих (енгл. *Freundlich*), Дубинин-Радушкевич (енгл. *Dubinin-Radushkevich*) и Темкин (енгл. *Temkin*). Квалитет регресије експерименталних података и параметара различитих модела, за добијене материјале, је оцењен на основу вредности функција: R^2 и χ^2 . У обзир је узет и број параметара који фигуришу у једначини адсорпционе изотерме и разлика између линеарног и нелинеарног извођења регресионе анализе. Да би се боље анализирао механизам адсорпције, одређена је брзина адсорпције и кораци који контролишу целокупни процес. У том циљу коришћене су различите једначине кинетичких модела за описивање процеса адсорпције: модел псеудо-првог реда (енгл. *Lagergren*), модел псеудо-другог реда (енгл. *Ho-McKay*) и једначина другог реда. Подешавање кинетичких резултата је урађено коришћењем Вебер-Морисовог (енгл. *Weber-Morris*) модела, Дунвалд-Вагнеровог (енгл. *Dunwald-Wagner*) и модела дифузије на хомогеној површини (енгл. *HSDM*). Поред наведених модела, коришћен је и Еловичев модел (енгл. *Elovich*) за описивање хемисорпције адсорбата на површини адсорбента која искључује процесе десорпције. Добијени резултати су указали да материјали поседују висок афинитет у погледу катјонских и ањонских загађујућих материја. Поред тога, разматран је утицај својстава материјала на

ефикасност адсорпције поређењем кинетичких параметара адсорпције са литературним подацима који се односе на резултате адсорпције применом различитих целулозних/лигноцелулозних материјала. Процена ефикасности адсорбената, на основу два критеријума, кинетике процеса и адсорпционих капацитета је показала да су се постигнуте оптималне карактеристике материјала рефлектовале у оствареним високим степену уклањања загађујућих материја од интереса. Анализа термодинамичког аспекта процеса адсорпције је урађена на основу резултата добијених израчунавањем параметара добијених применом Вант-Хофових (енгл. *Van't Hoff*) једначина, тј. израчунавањем Гибсове слободне енергије (ΔG^\ominus), енталпије (ΔH^\ominus) и ентропије (ΔS^\ominus), на бази резултата адсорпционих експеримената добијених на температурама 25, 35 и 45 °C. Ефикасност адсорпције добијених мембрана је испитана и у проточном систему. Да би се предвидела природа транспорта и адсорпције загађивача кроз адсорбент, коришћени су Јун-Нелсонов (енгл. *Yoon-Nelson*), Бохарт-Адамсов (енгл. *Bohart-Adams*) и Томасов (енгл. *Thomas*) модел. Резултати адсорпције добијени у колони са фиксним слојем потврдили су на могућност примене синтетисаних мембрана у реалним процесима пречишћавања отпадних вода.

За разјашњавање природе процеса адсорпције и могућности регенерацију адсорбената извршени су десорпциони експерименти како би се дефинисао адсорпционо-десорпциони потенцијал адсорбената. Такође, разматрана је могућност одлагања истрошеног адсорбента у природу у циљу испитивања њихове биоразградивости. С тим у вези, мембране су подвргнуте тестовима биоразградљивости како би се доказала еколошка прихватљивост произведених материјала. Тестови су се спровели стављањем узорака у земљиште у контролисаним лабораторијским условима. Након тестирања десорпционе ефикасности различитих раствора за регенерацију, освојене су технологије за стабилизацију десорбованих јона и деградацију боја које су дале као резултат смањење негативног утицаја примењених процеса на животну средину. Из тог разлога примењен је процес фотодеградације боја у присуству комерцијалног фотокатализатора ZnO или ензимска деколоризација боја и процес стабилизација катјона и оксианјона преципитацијом у виду нерастворних соли. Стабилизовани Pb²⁺ јони у облику олово-фталата коришћен је као пунилац у процесима добијања композитних материјала на бази незасићених полиестарских смола (НПСМ) који могу бити применљиви грађевинској индустрији. Синтеза НПСМ је базирана на сировинама из обновљивих и рециклираних материјала, а карактеризација добијене смоле је урађена применом FTIR методе и нуклеарне магнетне резонанце (NMR). Поред тога, додаток акрил модификованог крафт лигнина (А-КЛ) у композитне материјале довео је до побољшања отпорности на горење добијеног материјала. Композитни материјали су тестирани према стандардним методама истезања и испитивање запаљивости пластичних материјала (UL-94) чиме је показано да су испитивани композитни материјали са побољшаним механичким и ватроотпорним својствима. Осим тога, добијени композитни материјали су подвргнути стандардном тесту испирања (енгл. *Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP*) у циљу одређивања њихове потенцијалне опасности по животну средину.

3.4. Применљивост остварених резултата

Резултати добијени током израде ове дисертације указују на могућност примене целулозних материјала на бази отпадног памука и конопље као адсорбената за уклањање текстилних боја и тешких метала из воде. Модификацијом површине коришћењем ТЕМПО

радикала и НАДЕС растварача значајно су побољшана адсорпциона својства према циљаним загађивачима. Такође, након неколико циклуса адсорпције-десорпције у проточном систему, адсорпциони капацитет тестираних адсорбената задржава високу вредност у односу на први циклус примене, што омогућава њихову вишеструку употребу. Важно је нагласити да се, након процеса адсорпције, истрошени адсорбенти могу безбедно депоновати у животну средину без ризика по живи свет.

Поред тога, резултати везани за фотокаталитичку и ензиматску разградњу ефлуената који садрже анјонске и катјонске боје показали су успешну примену катализатора ZnO и имобилисаног ензима лаказе на новосинтетисани материјал са АПТМС реагенсом. Експерименти безбедног одлагања оксианјона, тј. преципитације јона As(V) и Cr(VI), довели су до стабилизације токсичних јона у стабилне материјале који су еколошки прихватљиви. Стабилизација јона олова у облику олово-фталата и добијање композита на бази новосинтетисане смоле (НПСМ) и функционализованим лигнином пружа могућност производње материјала побољшаних механичких својстава и ватроотпорности. Тестови биодеградабилности у истрошених адсорбената, конкретно мембрана на бази модификованих памучних и конопљиних влакана, показали су висок степен биодеградабилности у лабораторијским условима.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

На основу досадашњег рада и постигнутих резултата током докторских студија, комисија оцењује да је Наташа Кнежевић показала спретност и опредељеност ка научно-истраживачком раду и стручним усавршавањима. У току експерименталног рада, показала је велику одговорност, педантност и самосталност у реализацији истраживања као и обради добијених резултата. У области истраживања предложене теме, резултати се огледају кроз више објављених радова и саопштења међународног и националног карактера (M21, M33, M34, M52, M63). Комисија из свега наведеног сматра да кандидат Наташа Кнежевић испуњава услове за рад на предложеној теми докторске дисертације.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Резултати истраживања у оквиру ове докторске дисертације дали су вишеструки научни допринос који се огледа у следећем:

- Функционализацији природних целулозних материјала памучног линтера поступком ТЕМПО оксидације и производњом мембране са побољшаним адсорпционим својствима за ефикасно уклањање катјонских загађујућих материја из воде;
- Функционализацији природних лигноцелулозних материјала добијених из конопље поступком модификације са НАДЕС реагенсима у циљу добијања адсорбента са побољшаним адсорпционим својствима за ефикасно уклањање анјонских загађујућих материја из воде;
- Карактеризацији немодификованих и модификованих материјала пре и после процеса адсорпције применом различитих инструменталних техника у циљу дефинисања адсорпционог механизма;

- Испитивању процеса адсорпције у шаржном и проточном систему;
- Тумачењу и дефинисању адсорпционих резултата применом одговарајућих адсорпционих модела и израчунавању термодинамичких параметара, као и кинетичких модела;
- Испитивању могућности регенерације адсорбената и стабилизације адсорбата у циљу освајања технологија које дају као производ еколошки прихватљиве материјале;
- Потврди еколошке прихватљивости примењених процеса третмана са становишта биодеградације искоришћених мембрана;
- Одређивању механизма деградације десорбованих катјонских и анјонских боја применом поступка фотокаталитичке деградације и ензиматске деколоризације;
- Употреби синтетисане НПСМ смоле као матрице за производњу композита са десорбованим оловом у облику олово-фталата и хемијски модификованим лигнином с циљем добијања нових материјала побољшаних механичких својстава и отпорности на горење.

Поред тога ново добијени сорбенти су допринели бољем и ефикаснијем решавању проблематике уклањања катјонских и анјонских загађујућих материја из воде.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Увидом у доступну литературу из предметне области, констатовано је да добијени резултати не само да се надовезују, већ и значајно допуњују постојеће резултате. Детаљним прегледом литературе утврђено је да постоји само неколико радова који се односе на хемијску модификацију лигноцелулозних материјала (памучни лантери и влакна конопље) и њихову примену у облику синтетисаних мембрана са лимунском киселином за уклањање анјонских и катјонских загађујућих материја из отпадних вода. Синтетисани адсорбенти на бази целулозе су не само ефикасни, већ и еколошки прихватљиви и економски исплативи, јер се заснивају на обновљивом ресурсу као што је целулоза. Детаљно су анализирани кинетика и термодинамика адсорпционо-десорпционих процеса, као и методе збрињавања ефлуената, и утицај различитих процесних услова на ефикасност поменутих процеса. Такође, нису пронађени радови где је приказан затворен циклус уклањања полутаната из вода, а затим њихово безбедно збрњавање, што укључује и примену десорбованог полутанта олова у облику пунилаца олово-фталата за производњу нових материјала који се могу применити у индустрији, као и деколоризацију ефлуената боја применом имобилисаног ензима лаказе на новосинтетисани материјал са АПТМС реагенсом. Методе коришћене у изради ове докторске дисертације у складу су са савременим методама.

4.3. Верификација научних доприноса

Из истраживања у оквиру ове докторске дисертације, Наташа Ђ. Кнежевић је публиковала два научна рада у врхунском међународном часопису (M21). Такође, објавила је седам саопштења са међународног скупа штампано у целини (M33), један у изводу (M34), два

саопштења са националног скупа у целини (M63) и једно у истакнутом националном часопису (M52).

Рад у врхунском међународном часопису (M21)

- **Knežević N.**, Milanović J., Veličković Z., Milošević M., Vuksanović M. M., Onjia A., Marinković A.: *A closed cycle of sustainable development: Effective removal and desorption of lead and dyes using an oxidized cellulose membrane*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol 126, 2023, pp. 520-536, Online ISSN: 1876-794X, Print ISSN: 1226-086X, IF (2022): 6.1, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.06.041>.
- **Knežević N.**, Vuksanović M. M., Banjanac K., Pantić K., Veličković Z., Cvijetić I., Marinković A., Milošević M.: *Cationic waste hemp fibers-based membrane: Case study of anionic pollutants removal through environmentally friendly processes*, Journal of Environmental Management, Volume 371, 2024, Online: ISSN 0301-4797, IF (2024): 8, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123174>

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33)

- **Knežević N.**, Jovanović A., Salih R., Veličković Z., Popović A., Batinić P., Marinković A., Gržetić J.: *Modified lignin-based microspheres as a green sorbent for the removal of chromium ions*, Zbornik radova sa konferencije 29th International Conference of Ecological Truth and Environmental Research 2022, Sokobanja, Srbija, 2022, pp. 180-185, ISBN 978-86-6305-123-2.
- **Knežević N.**, Bošnjaković J., Jovanović A., Bugarčić M., Manasijević S., Marinković A.: *Utilization of construction material and unsaturated resin from waste pet as a stabilizer for desorbed metal ion Pb^{2+}* , Zbornik radova sa konferencije 14th Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, Banja Luka, Bosna i Hercegovina, 2022, pp. 247-251, ISBN: 978-99938-54-90-6.
- Bošnjaković J., **Knežević N.**, Manasijević S., Jovanović A., Bugarčić M., Marinković A.: *Photocatalytic decomposition of difenoconazole from wastewaters*, Zbornik radova sa konferencije XIV Conference of Chemists, Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, Banja Luka, Bosna i Hercegovina, pp. 21-22. oktobar 2022, ISBN: 978-99938-54-90-6, 242-246.
- **Knežević N.**, Bošnjaković J., Vuksanović M., Milanović J., Janković-Mandić Lj., Egelja A., Marinković A.: *Testing of the adsorption-degradation capacity of crystal violet dye with oxidized cotton linters*, Zbornik radova sa konferencije 5th Metallurgical and Materials Engineering Congress of South-East Europe 2023, Trebinje, Bosna i Hercegovina, pp 388-394, 2023, ISBN: 978-86-87183-32-2.
- **Knežević N.**, Bošnjaković J., Vuksanović M., Jovanović-Radovanov K., Manasijević S., Egelja A., Marinković A.: *Adsorption and degradation potential of imidacloprid insecticide through chemically modified cellulose material*, Zbornik radova sa konferencije VIII International Congress - Engineering, Environment and Materials in Process Industry, Bosna i Hercegovina, pp. 303-309, 2023, ISBN: 978-99955-81-45-9.

- **Knežević N.**, Jovanović A., Vuksanović M., Savić M., Milošević M., Marinković A.: *Degradation of dye crystal violet released from the textile industry*, Zbornik radova sa konferencije 31th International Conference of Ecological Truth and Environmental Research 2024, Sokobanja, Srbija, 2024, pp. 669-673, ISBN 978-86-6305-152-2.
- Milošević M., Marinković A., Vuksanović M.M., Veličković Z., Đuričković I., Najdanović B., **Knežević N.**: *Hemp modified with betaine as a green and efficient adsorbent for removal of anionic dyes from water*, Zbornik radova sa konferencije 31th International Conference Ecological Truth and Environmental Research 2024, Sokobanja, Srbija, 2024, pp 369-374, ISBN: 978-86-6305-152-2.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

- **Knežević N.**, Čutović N., Jovanović A., Bugarčić M., Bošnjaković J., Marinković A.: *Sorption properties of oxidized cotton linters according to cation color MB*, Zbornik radova sa konferencije International Conference of Experimental and Numerical Investigations and New Technologies – CNN TECH 2022, Zlatibor, Srbija, pp. 18, 2022, ISBN: 978-86-6060-120-1.

Саопштење у истакнутом националном часопису (M52)

- **Knežević N.**, Jovanović A., Bošnjaković J., Milošević M., Rančić M., Marinković A., Gržetić J., Gamoudi H.: *Fire-resistant composites based on acrylic-functionalized lignin and polyester resin obtained from waste poly(ethylene terephthalate)*, Scientific Technical Review, Vol 72 , No 2, 2022, pp. 32-37, ISSN 1820-0206, <https://doi.org/10.5937/str2202032K>.

Саопштења са скупа националног значаја штампано у целини (M63)

- Bošnjaković J., **Knežević N.**, Milanović J., Jovanović A., Bugarčić M., Marinković A.: *Sorpciona svojstva tempo-oksidovanih pamučnih lintera prema jonima olova*, Zbornik radova sa konferencije Šesti naučno-stručni skup Politehnika, Beograd, Srbija, 2021, pp. 105–111, ISBN-978-86-7498-087-3.
- **Knežević N.**, Jovanović A., Bugarčić M., Vuksanović M., Milošević M., Pešić I., Marinković A.: *Possibility of biodegradation of cotton membrane containing tempo radical and citric acid*, Zbornik radova sa konferencije International Conference on Biochemical Engineering and Biotechnology for Young Scientists, Beograd, Srbija, 2023, pp. 42, ISBN 978-86-7401-389-2.

5. ПРОВЕРА ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, коришћењем програма iTenticate (енгл. *iThenticate*) извршена је провера оригиналности докторске дисертације кандидата Наташе Ђ. Кнежевић мастер инжењера технологије, под називом **„Одржива технологија производње лигноцелулозних мембрана за уклањање анјонских и катјонских загађујућих материја из воде“**. Извештај који садржи резултате провере оригиналности ментор из матичне установе је добио дана 26.12.2024. године. Утврђени проценат подударности је 16%. 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 Наташе Ђ. Кнежевић, мастер инжењера технологије, под називом „**Одржива технологија производње лигноцелулозних мембрана за уклањање анјонских и катјонских загађујућих материја из воде**” 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 „**Одржива технологија производње лигноцелулозних мембрана за уклањање анјонских и катјонских загађујућих материја из воде**” кандидата Наташе Ђ. Кнежевић, мастер инжењера технологије, прихвати, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

У Београду, 13.01.2025.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

.....

др Александра Перић Грујић, редовни професор, Универзитет у
Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....

др Антоније Оњиа, редовни професор, Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

.....

др Љиљана Јанковић Мандић, виши научни сарадник,
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „ВИНЧА” - Институт од
националног значаја за Републику Србија