

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA  
UNIVERZITETA U BEOGRADU

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu održanoj 23.09.2010. godine određeni smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije Nedeljka Milosavljevića, dipl. inž., pod naslovom

**“SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA HIDROGELOVA ZA IZDVAJANJE  
BAKRA, KADMIJUMA I CINKA IZ VODENIH RASTVORA”**

Posle pregleda doktorske disertacije Komisija podnosi Nastavno-naučnom veću sledeći

**IZVEŠTAJ**

**A. Naučna oblast**

Doktorska disertacija pripada naučnoj oblasti Polimerno inženjerstvo za koju je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu matičan.

**B. Prikaz sadržaja disertacije sa kratkim opisom dobijenih rezultata**

Doktorska disertacija **Nedeljka Milosavljevića**, dipl. inž., pod naslovom „**Sinteza, karakterizacija i primena hidrogelova za izdvajanje bakra, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora**“ napisana je na 195 strana, u okviru kojih se nalazi 6 poglavlja, sa ukupno 131 slikom, 53 tabele, 314 literaturnih navoda i izvoda na srpskom i engleskom jeziku.

U Uvodu je istaknut značaj hidrogelova koji su, zbog svojih jedinstvenih fizičkih i hemijskih svojstava, našli široku primenu u medicini, farmaciji i poljoprivredi. Hidrogelovi sintetisani od prirodnih polimera su biokompatibilni i biodegradabilni, ali nemaju dobra mehanička svojstva i mogu da sadrže patogene ili da izazovu imuno/inflamatoran odgovor. S druge strane, sintetički hidrogelovi uglavnom ne poseduju ova svojstva, a obično imaju dobro definisanu strukturu koja se može modifikovati kako bi se postigla njihova funkcionalnost i biodegradabilnost. Zbog toga su kombinacije prirodnih i sintetskih polimera vrlo interesantne za praktičnu primenu. Danas se hidrogelovi sve više koriste kao sredstva za prečišćavanje otpadnih voda zahvaljujući sposobnosti da vezuju jone teških metala i neke organske zagađujuće materije. Jedna od prednosti primene hidrogelova u ove svrhe je njihova dostupnost jer se relativno lako i jednostavno mogu sintetisati. Lako se regenerišu i mogu se više puta upotrebljavati što je takođe veoma važno kod praktične primene. Najveća prednost primene većine hidrogelova sa ekološkog aspekta jeste njihova biorazgradljivost.

Predmet rada doktorske disertacije je sinteza i karakterizacija hidrogelova hitozana osetljivih na spoljne uticaje koji bi se koristili kao sorbenti za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora. Cilj rada bio je da se sintetišu hidrogelovi na bazi hitozana različitog sastava i stepena umreženja, da se ispituju njihova svojstva pomoću Furieovih transformacija infracrvene spektroskopije (FT-IR), rendgenske analize (XRD), mehaničke analize (DMA), skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), energetske disperzione spektroskopije (EDX), mikroskopije

atomskih sila (AFM), termogravimetrijske analize (TGA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata odabran je hidrogel sa najboljim svojstvima i primenjen kao sorbent za uklanjanje teških metala ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  i  $\text{Zn}^{+2}$ ) iz vodenih rastvora. Koncentracija metala, pre i nakon adsorpcije, je merena indukovanom spregnutom plazmom sa masenom detekcijom (ICP-MS).

U Teorijskom delu rada dati su osnovni pojmovi o hidrogelovima: svojstva, podela, metode sinteze i primena. Detaljno je razmatrana struktura mreže, parametri mreže i mehanizam transporta tečnosti u hidrogel. Prikazano je nekoliko načina dobijanja hitozana iz hitina, njegove osnovne fizičko-hemijske karakteristike i mogući načini sinteze hidogelova na bazi hitozana. Takođe, prikazane su posledice prisustva teških metala u vodi, a posebno kadmijuma, bakra i cinka, na životnu sredinu i na zdravlje čoveka. Dati su tradicionalni i savremeni sorbenti koji se koriste za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora, a zatim je objašnjena prednost hidrogelova u odnosu na ostale sorbente. S obzirom da su hidrogelovi hitozana predmet doktorske disertacije, date su i moguće interakcije između hitozana i teških metala. Obrađen je i proces adsorpcije, najvažniji modeli adsorpcionih izoterma i kinetika adsorpcije.

U Eksperimentalnom delu dati su osnovni podaci o upotrebljenim reaktantima i detaljan opis sinteza hidrogelova na bazi hitozana. Prikazane su eksperimentalne metode i tehnike koje su korišćene za karakterizaciju hitozana i hidrogelova hitozana, pre i nakon izdvajanja jona kadmijuma, bakra i cinka iz vodenih rastvora.

Rezultati i diskusija rezultata obuhvata pet delova. Prvi deo se odnosi na karakterizaciju hitozana, odnosno određivanje stepena deacetilovanja i molarne mase, dva parametra koja bitno utiču na fizičko-hemijska svojstva hitozana, a samim tim i na njegovu primenu.

U drugom delu je prikazana sinteza i karakterizacija semi-interpenetrirajućih mreža (semi-IPM) hitozana sa poli(etilen glikolom) (PEG) i poli(N-vinil-2-pirolidonom) (PVP), kao interpenetrantima. Tokom sinteze variran je sastav i stepen umreženja, a zatim je ispitana kinetika bubrenja, morfologija, termička i mehanička svojstva dobijenih semi-IPM. Rezultati ispitivanja su pokazali da bubrenje semi-IPM zavisi od pH vrednosti rastvora i koncentracije umreživača bez obzira na vrstu ugrađenog interpenetranta. SEM analiza je pokazala da sintetisane semi-IPM imaju poroznu strukturu, a prema veličini pora mogu se klasifikovati kao superporozne. Utvrđeno je da na termičku stabilnost i mehanička svojstva semi-IPM utiče stepen umreženja, sadržaj i vrsta interpenetranta. FT-IR analizom je pokazano moguće obrazovanje vodoničnih veza između hitozana i interpenetranta. Utvrđeno je da su interakcije između hitozana i PVP mnogo jače nego interakcije između hitozana i PEG.

Treći deo se odnosi na sintezu i karakterizaciju hibridnih polimernih mreža (HPM) hitozana i poli(vinil alkohola) (PVA). Sinteza HPM je izvedena u dva stupnja, pri čemu je varirana koncentracija umreživača i sadržaj PVA. Pokazano je da u prvom stupnju dolazi do jonskog umrežavanja između  $\text{NH}_3^+$  grupa hitozana i  $\text{COO}^-$  grupa itakonske kiseline, dok u drugom stupnju dolazi do hemijskog umreženja između hitozana i PVA uz glutar aldehid kao umreživač. Ispitana je kinetika bubrenja, morfologija, termička i mehanička svojstva. Utvrđeno je da sintetisane HPM imaju poroznu strukturu, da koncentracija umreživača i sadržaj PVA značajno utiču na stepen bubrenja, termička i mehanička svojstva HPM. Dodatak PVA pomera degradaciju ka višim temperaturama što povećava termičku stabilnost sintetisanih HPM, a sa porastom koncentracije umreživača i sadržaja PVA poboljšavaju se mehanička svojstva HPM.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da semi-IPM i HPM imaju zadovoljavajuća mehanička svojstva, ali slabu pH-osetljivost, što ograničava njihovu primenu. U daljem radu učinjen je pokušaj da se poveća pH osetljivost, a da se istovremeno zadrže dobra

mehanička svojstva. U tu svrhu izvedene su nove sinteze radikalnom polimerizacijom u kojima su sintetisani hidrogelovi hitozana (Ch), itakonske (IA) i metakrilne kiseline (MAA) čime je povećana pH osetljivost hidrogelova hitozana. Dobijeni rezultati su prikazani u četvrtom delu. FT-IR analizom je utvrđeno da za određene pH vrednosti postoje jonske interakcije između  $\text{NH}_3^+$  grupa iz hitozana i  $\text{COO}^-$  grupa iz kiselina, što ukazuje da se promenom pH rastvora može menjati struktura Ch/MAA/IA hidrogelova. Utvrđeno je da Ch/MAA/IA hidrogelovi pokazuju pH osetljivost zahvaljujući prisustvu karboksilnih grupa iz itakonske i metakrilne kiseline i amino grupa iz hitozana. Dodatak metakrilne kiseline poboljšava mehanička svojstva hidrogelova hitozana što je i bio jedan od ciljeva rada. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da su dobijeni Ch/MAA/IA hidrogelovi sa poboljšanim mehaničkim svojstvima i podesivim bubrenjem.

U petom delu je ispitana mogućnost primene Ch/MAA/IA hidrogelova za adsorpciju bakra, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora. Ispitan je uticaj pH sredine, mase adsorbenta, početne koncentracije metala u rastvoru i temperature na adsorpciju metala na Ch/MAA/IA hidrogelove. Adsorpcija jona metala,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , na Ch/MAA/IA hidrogelove je potvrđena EDX analizom. Snimljeni FT-IR spektri hidrogelova, pre i nakon adsorpcije jona metala, pokazuju da se metal veže preko  $-\text{NH}_2$  i  $-\text{OH}$  grupa hitozana i karboksilnih grupa koje potiču iz ugrađenih kiselina. Pokazano je da kapacitet adsorpcije zavisi od pH sredine, mase adsorbenta, početne koncentracije metala u rastvoru i temperature. Utvrđeno je da se mehanizam adsorpcije  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  odvija pretežno preko pseudo-drugog reda. U radu su ispitana i tri najčešće upotrebljavana modela adsorpcionih izoterma, Langmuirova, Frojndlijeva i Redlich-Petersonova. Utvrđeno je da je Langmuir-ov model pokazao bolje slaganje nego Freundlich-ov, dok su najbolji rezultati dobijeni za Redlich-Peterson-ov model. Vrednosti energije aktivacije za adsorpciju  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  na Ch/MAA/IA hidrogelove ukazuju da je u pitanju proces fizisorpcije. S obzirom da je za praktičnu primenu hidrogelova kao sorbenata veoma važna njihova regeneracija i ponovna upotreba, u radu je takođe ispitana i desorpcija metala sa hidrogelova. Procesi adsorpcije/desorpcije su izvedeni tri puta uzastopno. Ispitivanja desorpcije su pokazala da se sva tri metala 100 % desorbiraju sa 0,01 mol/L  $\text{HNO}_3$  i 0,1 mol/L  $\text{HNO}_3$ . Tokom tri uzastopna procesa adsorpcije/desorpcije za sva tri metala je zadržana efikasnost desorpcije od 100,0%. Dobijeni rezultati ukazuju da se Ch/MAA/IA hidrogelovi mogu primeniti za adsorpciju teških metala,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ , iz vodenih rastvora.

Na osnovu prikazanih rezultata izveden je Zaključak u kome su koncizno izneti postignuti rezultati u istraživanju, a koji odgovaraju postavljenim ciljevima disertacije.

### **C. Upporedna analiza rezultata kandidata sa rezultatima iz literature i naučni doprinos**

Veliki broj istraživanja danas je posvećen ovoj tematici u cilju razvoja pogodnog sorbenta, koji bi se mogao regenerisati i višestruko primenjivati. Jedna od potencijalnih primena hidrogelova je za izdvajanje zagađujućih materija, uglavnom teških metala i nekih organskih jedinjenja, iz vode.

Rezultati koji su prezentovani u doktorskoj disertaciji kandidata Nedeljka Milosavljevića, predstavljaju originalni naučni doprinos u oblasti sinteze hidrogelova sa hitozanom, posebno ispitivanju njihove strukture i karakterizacije. Pri rastvaranju hitozana u razblaženim organskim kiselinama dolazi do protonovanja slobodnih amino grupa, a katjonski polimer koji tada nastaje je pogodan za veliki broj primena. U dosadašnjim istraživanjima za rastvaranje hitozana se koristila sirćetna kiselina, dok je u ovom radu prvi put za rastvaranje korišćena itakonska kiselina. Prisustvo itakonske kiseline je omogućilo rastvaranje hitozana, a istovremeno je

doprinelo poboljšanju mehaničkih svojstava i boljoj pH-osetljivosti hidrogelova. Dalje, za praktičnu primenu hidrogelovi treba da imaju veliki kapacitet apsorpcije vode, a sa druge strane da imaju zadovoljavajuća mehanička svojstva, što nije jednostavno postići prilikom sinteze. Hidrogelovi, sintetisani u ovom radu, ispunjavaju oba uslova-imaju dobra mehanička svojstva i podesivo bubrenje.

Takođe, u dosadašnjim istraživanjima kao sorbent za uklanjanje teških metala se uglavnom ispitivao čist hitozan i homopolimerni hidrogel hitozana, dok su u ovom radu ispitana svojstva kopolimernih hidrogelova na bazi hitozana čime je poboljšan kapacitet sorpcije metala. Pored naučnog doprinosa, navedeni rezultati se mogu primeniti za razvoj pogodnog sorbenta na bazi hitozana za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora.

#### **D. Biografski podaci o kandidatu**

Nedeljko Milosavljević je rođen 18. novembra 1981. godine u Zrenjaninu, gde je završio Zrenjaninsku gimnaziju. Na Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu upisao se školske 2000/01 godine. Diplomirao je septembra 2005. godine na smeru Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo (prosečna ocena položenih ispita 9,14) odbranivši diplomski rad na temu „Praćenje kinetike bubrenja i kontrakcije zapremine kopolimernih hidrogelova N-izopropilakrilamida i itakonske kiseline“ sa ocenom 10. Školske 2005/06. godine upisao je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na smeru Hemija i inženjerstvo polimera na Katedri za organsku hemijsku tehnologiju i polimerno inženjerstvo. Do sada je položio sve ispite predviđene nastavnim planom sa prosečnom ocenom 10 i završni ispit na doktorskim studijama (odbrana naučne zasnovanosti doktorske teze) sa istom ocenom. Završio je krus pod nazivom „Corrosion of Mild Steel in Weak Acids“ u okviru programa WUS Brain Gain Program+ 2010. godine.

Tri puta je bio dobitnik priznanja „Panta Tutundžić“ za ostvarene rezultate u toku redovnih studija i specijalno priznanje Srpskog hemijskog društva za ukupan uspeh postignut tokom redovnih studija.

Kao stipendista Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije angažovan je na projektu osnovnih istraživanja iz hemije „Sinteza i karakterizacija polimera i polimernih (nano)kompozita definisane molekulske i nadmolekulske strukture“ (evidencioni broj 142023).

Nedeljko Milosavljević je do sada objavio tri rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), jedan rad u časopisu međunarodnog značaja (M23), jedan rad u časopisu nacionalnog značaja (M52), kao i jedno naučno saopštenje na skupu međunarodnog značaja (M33) i pet naučnih saopštenja na skupovima nacionalnog značaja (M63 i M64). Dobitnik je nagrade "IUPAC Poster Prize" na XLVI Savetovanju Srpskog hemijskog društva, Beograd, 2008.

Nedeljko Milosavljević govori engleski jezik, odlično poznaje rad na računaru, kao i na instrumentima koji se koriste za karakterizaciju organskih jedinjenja (UV i FT-IR spektrofotometri).

Član je Srpskog hemijskog društva.

#### **E. Objavljeni naučni radovi i saopštenja koji čine deo doktorske disertacije**

Deo rezultata iz disertacije kandidat je prezentovao naučnoj javnosti u zemlji i inostranstvu publikovanjem tri rada u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja (M21), jednog rada u časopisu međunarodnog značaja (M23), jednog rada u časopisu nacionalnog značaja

(M52), jednog rada štampanog u celini na naučnom skupu međunarodnog značaja (M33), tri rada štampana u celini (M63) i dva rada štampana u izvodu (M64) na naučnim skupovima nacionalnog značaja.

### **Naučni radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja (M<sub>20</sub>)**

#### ***U vrhunskim međunarodnim časopisima (M<sub>21</sub>)***

**Nedeljko B Milosavljević**, Ljiljana M Kljajević, Ivanka G Popović, Jovanka M Filipović, Melina T Kalagasidis Krušić, „Chitosan, itaconic acid and poly(vinyl alcohol) hybrid polymer networks of high degree of swelling and good mechanical strength“, Polym. Int. 59 (2010) 686-694. ISSN:0959-8103; IF(2009)=2,137.

**Nedeljko B. Milosavljević**, Mirjana Đ. Ristić, Aleksandra A. Perić-Grujić, Jovanka M. Filipović, Svetlana B. Štrbac, Zlatko Lj. Rakočević, Melina T. Kalagasidis Krušić, „Novel hydrogel based on chitosan, itaconic acid and methacrylic acid as adsorbent of Cd<sup>2+</sup> ions from aqueous solution“, Chem. Eng. J. DOI: 10.1016/j.cej.2010.09.072, ISSN:1385-8947; IF(2009)=2,816.

**Nedeljko B. Milosavljević**, Nikola Z. Milašinović, Ivanka G. Popović, Jovanka M. Filipović, Melina T. Kalagasidis Krušić, „Preparation and Characterization of pH-Sensitive Hydrogels Based on Chitosan, Itaconic Acid and Methacrylic Acid“, Polym. Int., DOI 10.1002/pi.2967, ISSN: 0959-8103; IF(2009)=2,137.

#### ***Radovi prihvaćeni za štampu u časopisima međunarodnog značaja (M<sub>23</sub>)***

**Nedeljko B Milosavljević**, Nikola Z. Milašinović, Jovanka M Filipović, Melina T Kalagasidis Krušić, „Sinteza i karakterizacija semi-interpenetrirajućih mreža hitozana i poli(N-vinil-2-pirolidona)“, Hemijska industrija, (2010), doi:10.2298/HEMIND100827057M ISSN: 0367-598X; IF=0,117.

### **Naučni radovi objavljeni u časopisima nacionalnog značaja (M<sub>50</sub>)**

#### ***Radovi objavljeni u časopisima nacionalnog značaja (M<sub>52</sub>)***

**Nedeljko B Milosavljević**, Jovanka M Filipović, Melina T Kalagasidis Krušić, „Semi-interpenetrirajuće mreže hitozana i poli(etilen glikola)“, Hemijska industrija, 62(6) (2008) 345-351. ISSN: 0367-598X; IF=0.

### **Zbornici međunarodnih naučnih skupova (M<sub>30</sub>)**

#### ***Saopštenja na međunarodnim skupovima štampana u celini (M<sub>33</sub>)***

**Nedeljko B Milosavljević**, Melina T Kalagasidis Krušić, Jovanka M Filipović, „Swelling Behaviour And Mechanical Properties Of Semi-IPNs Of Chitosan And Poly(Ethylene Glycol)“, 20<sup>th</sup> Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Ohrid, 2008, Zbornik radova (CD Rom), KL-07-E.

## **Zbornici nacionalnih naučnih skupova (M<sub>60</sub>)**

### ***Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u celini (M<sub>63</sub>)***

**Nedeljko B Milosavljević**, Melina T Kalagasidis Krušić, Jovanka M Filipović, „pH-osetljivihidrogelovi hitozana, itakonske i metakrilne kiseline“, XLVIII Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, 2010, Zbornik radova (CD Rom), 237-240.

**Nedeljko B Milosavljević**, Melina T Kalagasidis Krušić, Jovanka M Filipović, „Semi-interpenetrirajuće mreže hitozana i poli(vinil pirolidona)“, XLVII Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 2009, Zbornik radova (CD Rom), 206-209.

**Nedeljko B Milosavljević**, Melina T Kalagasidis Krušić, Jovanka M Filipović, „Semi-interpenetrirajuće mreže hitozana i i poli(etilen glikola)“, XLVI Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 2008, Zbornik radova (CD Rom), 255-258.

### ***Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u izvodu (M<sub>64</sub>)***

**Nedeljko B Milosavljević**, Melina T Kalagasidis Krušić, Jovanka M Filipović, „Hidrogelovi hitozana i poli(vinil alkohola)“, „Čistije tehnologije i novi materijali – put u održivi razvoj“, TMF, Beograd, 2008, Knjiga izvoda radova, 55.

**Nedeljko Milosavljević**, Nikola Milašinović, Melina Kalagasidis Krušić, Jovanka Filipović, „Sinteza hidrogelova itakonske kiseline i hitozana“, XLV Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, 2007, Kratki izvodi radova, 114.

## **F. Zaključak**

Na osnovu izloženog Komisija smatra da doktorska disertacija **Nedeljka Milosavljevića**, dipl. inž. tehnologije, pod naslovom „**Sinteza, karakterizacija i primena hidrogelova za izdvajanje bakra, kadmijuma i cinka iz vodenih rastvora**“, predstavlja originalni naučni doprinos ispitivanju načina dobijanja i svojstava hidrogelova sa hitozanom, kao i razvoju odgovarajućeg sorbenta za uklanjanje teških metala iz vodenih rastvora.

Imajući u vidu kvalitet i obim postignutih rezultata, kao i njihov naučni doprinos, Komisija pozitivno ocenjuje doktorsku disertaciju i predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, da prihvati ovaj Izveštaj i da ga zajedno sa urađenom doktorskom disertacijom **Nedeljka Milosavljevića**, dipl. inž. tehnologije, učini dostupnim javnosti, a nakon toga pozove kandidata na usmenu odbranu pred Komisijom u istom sastavu.

Beograd, 27.09.2010. god.

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Melina Kalagasidis Krušić, docent TMF

Dr Aleksandra Perić-Grujić, van. prof. TMF

Dr Jovanka Filipović, naučni savetnik IHTM