

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на реферат о урађеној докторској дисертацији

Молимо да, сходно члану 46. ст. 5. Статута Универзитета у Београду ("Гласник Универзитета" број 131/06), дате сагласност на реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата

ДРАГОСЛАВА (Слободан) БУДИМИРОВИЋА, дипломираног инжењера технолога
(име, име једног од родитеља и презиме)

КАНДИДАТ: **ДРАГОСЛАВ (Слободан) БУДИМИРОВИЋ, дипломирани инжењер технолог,**

пријавио је докторску дисертацију под називом:

„Нове форме адсорпционих материјала на бази модификованих угљеничних нанотруби за уклањање јона арсена, олова и кадмијума из воде“

Из научне области: **ИНЖЕЊЕРСТВО ЗАШТИТЕ ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ**

Универзитет је дана **27.03.2017.** године, својим актом број: **61206-1207/2-17** дао сагласност на предлог теме докторске дисертације која је гласила:

„Нове форме адсорпционих материјала на бази модификованих угљеничних нанотруби за уклањање јона арсена, олова и кадмијума из воде“.

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата:

ДРАГОСЛАВА (Слободан) БУДИМИРОВИЋА, дипломираног инжењера технолога
(име, име једног од родитеља и презиме)

образована је на седници одржаној **06.07.2017.** године Одлуком Факултета под бр. **35/250**, у саставу:

Име и презиме	Звање	Научна област
1. Др Александар Маринковић	Доцент	Органска хемија
2. Др Злате Величковић	Доцент	Опасне материје
3. Др Петар Ускоковић	Редовни професор	Инжењерство материјала
4. Др Душан Антоновић	Редовни професор	Инжењерство заштите животне средине
5. Др Антоније Оџа	Научни саветник	Хемија

Студен је уписан на докторске студије шк. 2011/2012. године. На захтев студента и уз сагласност ментора, декан је донео Решење бр. 20/108 од 29.09.2017. године о продужењу рока за завршетак студија за два семестра шк. 2017/2018. год.

Наставно-научно веће Факултета прихватило је реферат Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације на седници одржаној дана **21.09.2017. године.**

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Ђорђе Јанаћковић

На основу чл. 30. став 3. Закона о високом образовању, чл. 40. Статута ТМФ и чл. 39. Правилника о докторским студијама ТМФ, на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 21.09.2017. године, донета је

О Д Л У К А

о прихватању Реферата о оцени докторске дисертације

Прихвата се Реферат Комисије у саставу: др Александар Маринковић, доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Злате Величковић, доцент Универзитета одбране у Београду, Војна академија, др Петар Ускоковић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Душан Антоновић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Антоније Оџија, научни саветник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“, о прегледу и оцени урађене докторске дисертације под називом: **„Нове форме адсорпционих материјала на бази модификованих угљеничних наноцеви за уклањање јона арсена, олова и кадмијума из воде“** коју је поднео **Драгослав Будимировић**, дипломирани инжењер технологије и упућује се на сагласност Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

Веће научних области техничких наука Универзитета у Београду дало је сагласност на предлог теме докторске дисертације Драгослава Будимировића, под називом **„Нове форме адсорпционих материјала на бази модификованих угљеничних наноцеви за уклањање јона арсена, олова и кадмијума из воде“** Одлуком број: 61206-1207/2-17 од 27.03.2017. године.

Верификација научних доприноса:

Категорија M21:

Budimirović S. Dragoslav, Veličković S. Zlate, Djokić R. Veljko, Milosavljević Milutin, Markovski Jasmina, Lević Steva, Marinković D. Aleksandar *"Efficient As(V) removal by α -FeOOH and α -FeOOH/ α -MnO₂ embedded PEG-6-arm functionalized multiwall carbon nanotubes"* Chemical Engineering Research and Design, 2017. 119: p. 75-86; ISSN 0263-8762; IF (2015) 2,525; <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.010>.

Категорија M23:

D. Budimirović, Z. S. Veličković, Z. Bajić, D. L. Milošević, J. B. Nikolić, S. Ž. Drmanić, A. D. Marinković, *"Removal of heavy metals from water using multistage functionalized multiwall carbon nanotubes"*, J. Serb. Chem. Soc. 2017. vol. 82, no. 0, pp. 1-23, 2016 (**IF=0.822**), (ISSN 1820-7421), (DOI: 10.2298/JSC170422066B).

Докторска дисертација и реферат о оцени докторске дисертације достављају се на увид јавности, а по истеку рока од 30 дана, на сагласност Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

Одлуку доставити: Већу научних области техничких наука Универзитета, ментору, Служби за наставно-студентске послове, Библиотеци и Архиви факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Ђорђе Јанаћковић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata **Dragoslava Budimirovića**

Odlukom Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu br. 35/658 od 29.12.2016. godine, imenovani smo za članove Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **Dragoslava Budimirovića**, diplomiranog inženjera tehnologije, pod naslovom:

„Nove forme adsorpcionih materijala na bazi modifikovanih ugljeničnih nanocevi za uklanjanje jona arsena, olova i kadmijuma iz vode“.

Posle pregleda dostavljene Disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa Kandidatom, Komisija je sačinila sledeći

R E F E R A T

1. UVOD

1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

- Školske 2011/2012. godine kandidat je upisao je doktorske studije na studijskom programu Inženjerstvo zaštite životne sredine pod rukovodstvom dr Aleksandra Marinkovića.
- 14.12.2016. – Kandidat Dragoslav Budimirović, dipl. inž. tehnol., prijavio je temu doktorske disertacije pod nazivom: *„Nove forme adsorpcionih materijala na bazi modifikovanih ugljeničnih nanocevi za uklanjanje jona arsena, olova i kadmijuma iz vode“.*
- 29.12.2016. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu doneta je Odluka br. 35/658 o imenovanju Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata Dragoslava Budimirovića dipl. inž. tehnol. za izradu doktorske disertacije pod nazivom: *„Nove forme adsorpcionih materijala na bazi modifikovanih ugljeničnih nanocevi za uklanjanje jona arsena, olova i kadmijuma iz vode“.*
- 23.02.2017. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu doneta je Odluka br. 35/34 o prihvatanju Referata Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata u kojoj se odobrava izrade doktorske disertacije, Dragoslava Budimirovića, dipl. inž. tehnol. pod novim nazivom: *„Nove forme adsorpcionih materijala na bazi modifikovanih ugljeničnih nanocevi za uklanjanje jona arsena, olova i kadmijuma iz vode“.* Za mentore ove doktorske disertacije određeni su dr Aleksandar Marinković, docent Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Zlate Veličković, docent Vojne akademije Univerziteta odbrane u Beogradu.

- 30.03.2017. – Na sednici Veća naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu data je saglasnost (Odluka br. 547/1) na predlog teme doktorske disertacije Dragoslava Budimirovića, dipl. inž. tehnol. pod nazivom: „*Nove forme adsorpcionih materijala na bazi modifikovanih ugljeničnih nanocevi za uklanjanje jona arsena, olova i kadmijuma iz vode*”.
- 06.07.2017. – Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu doneta je Odluka o imenovanju Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije, Dragoslava Budimirovića, dipl. inž. tehnol. pod novim nazivom: „*Nove forme adsorpcionih materijala na bazi modifikovanih ugljeničnih nanocevi za uklanjanje jona arsena, olova i kadmijuma iz vode*”. (Odluka br. 25/250).

1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Inženjerstvo zaštite životne sredine, za koju je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu matična ustanova. Mentor dr Aleksandar Marinković, docent Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, je do sada publikovao 24 radova (3 M21a, 11 M21, 5 M22 i 5 M23) iz ove oblasti u časopisima koji se nalaze na SCI listi, a komentor dr Zlate Veličković, docent Vojne akademije, Univerziteta odbrane u Beogradu je do sada publikovao 13 radova (1 M21A, 3 M21, 5 M22 i 4 M23) iz ove oblasti u naučnim časopisima sa SCI liste, što govori o kompetentnosti da rukovode izradom ove doktorske disertacije.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

Budimirović (Slobodan) Dragoslav rođen je 11.12.1964. godine u Obrenovcu, Republika Srbija gde je završio osnovnu i srednju školu. Nakon završetka srednje škole 1984. godine upisao je Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu gde je diplomirao 1991. godine na Organsko-tehnološkom odseku, smer Tehnologija polimernih materijala sa prosečnom ocenom u toku studija 7,24. Odbranio je diplomski rad „Elektrohemijska sinteza polipirola” sa ocenom 10 (deset) na katedri za Fizičku hemiju.

Školske 2011/2012. godine upisao je doktorske studije na studijskom programu Inženjerstvo zaštite životne sredine pod rukovodstvom dr Aleksandra Marinkovića. Ispite na doktorskim studijama je položio u roku sa prosečnom ocenom 9,83 i odbranio Završni ispit u septembru 2013. godine.

Nakon završetka studija usmeravao se i usavršavao se iz oblasti zaštite životne sredine pri čemu je položio stručne ispite za:

- licencu odgovornog projektanta tehnoloških procesa, Inženjerska komora Srbije;
- stručni ispit iz oblasti tehnologije, Savez inženjera i tehničara Srbije;
- Course Certificate – Law on environmental impact assessment and Law on integrated environmental pollution prevention and control, Republic of Serbia - Ministry for science and environmental;
- stručni ispit – opšti deo za radnike sa VSS zaposlene u organima državne uprave, Ministarstvo za državnu upravu i lokalnu samoupravu;

Poseduje široko radno iskustvo i radio je na poslovima: Tehnolog pripravnik, Tehnolog u proizvodnji, Glavni inženjer, Upravnik fabrike i Direktor fabrike "Prva Iskra – PAM" DOO; Šef službe za zaštitu životne sredine, Opštinska uprava opštine Obrenovac; Samostalni stručni saradnik, Sekretarijat za zaštitu životne sredine grada Beograda; Zamenik sekretara, Sekretarijat za zaštitu

životne sredine grada Beograda; Vršilac dužnosti direktora JKP "Obrenovac"; Rukovodilac sektora za reciklažu i deponovanje otpada, JKP "Obrenovac".

Pozna je rad na računaru – napredni nivo (programiranje baza podataka, Web programiranjem i drugo). Koristi se engleskim i ruskim jezikom. Oženjen je Sanjom i ima dve ćerke Mašu (20) i Janu (6).

2. OPIS DISERTACIJE

2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija Dragoslava Budimirovića, dipl. inž. tehnol., napisana je na 180 strana, i sadrži 5 poglavlja: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija i Zaključak. Disertacija sadrži 42 slike, 43 tabele i 125 literaturnih navoda. Na početku disertacije data je naslovna strana (na srpskom i engleskom), podaci o mentoru i članovima komisije, zahvalnica, skraćeni izvod (na srpskom i engleskom jeziku) i sadržaj kao i spiskovi skraćenica, slika i tabela, dok su Literatura i biografija autora dati na kraju disertacije.

Doktorska disertacija je urađena u svemu prema Pravilniku o doktorskim studijama koji je donet na sednici Nastavno-naučno veće Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, održanoj 26.06.2008. godine.

2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U Uvodnom delu (**poglavljje 1**) je prikazan predmet, sadržaj i ciljevi istraživanja doktorske disertacije, kao i naučni doprinos doktorske disertacije. Predmet ove disertacije je sinteza i ispitivanje nove forme ugljeničnih nanomaterijala za uklanjanje arsena, olova i kadmijuma iz vodenih rastvora. Ukazano je na globalni problem zagađivanja životne sredine, posebno na ugroženost vodnih resursa i teške metale koji spadaju u najopasnije zagađujuće materije. Posebno je stavljen akcenat na terminologiju koja se koristi u oblasti zaštite životne sredine sa referencama na zakone u kojima su definisani. Opisan je pojam održivog razvoja i naglašen njegov značaj.

U Teorijskom delu disertacije (**poglavljje 2**) je dat literaturni pregled predmetne oblasti disertacije izložen u sedam delova: 1) Poreklo, oblici i uticaj arsena, olova i kadmijuma na kvalitet vode za piće; 2) Pregled postojećih metoda za uklanjanje arsena, olova i kadmijuma iz vode za piće; 3) Adsorpcija; 4) Pregled materijala za adsorpciju, 5) Nanomaterijali u procesu adsorpcije, 6) Predikcija adsorpcije i 7) Metode karakterizacije.

U prvom delu poglavlja Teorijski deo opisani su teški metali uopšte, a onda su detaljno opisani arsen, olovo i kadmijum. Ukazano je na globalni problem zagađenja teškim metalima navođenjem velikog broja podataka o ugroženosti stanovništva širom sveta. Zbog važnosti oblika (jonskih vrsta) u kojima se pojavljuju ovi teški metali na proces adsorpcije dat je prikaz zavisnosti koncentracije jonskih vrsta u zavisnosti od pH vrednosti sredine. Prikazano je *ab initio* izvođenje specijacija neorganskog As(V) i As(III), Pb(II) i Cd(II) jona u vodi. Dobijene jednačine distribucije jonskih vrsta u zavisnosti od pH vrednosti su predstavljene i grafički

U drugom delu dat je pregled postojećih metoda za uklanjanje arsena, olova i kadmijuma iz vode za piće i njihov tabelarni uporedni pregled sa prednostima i nedostacima: hemijsko taloženje, koagulacija i flokulacija, jonska izmena i membranska filtracija.

Teorijski aspekti procesa adsorpcije i modeli koji se najčešće koriste za opisivanje ravnoteže na granici faza čvrsto/tečno su opisani u trećem delu ovog poglavlja. Takođe su prikazani najčešće korišćeni adsorpcioni i kinetički modeli.

U četvrtom delu dat je pregled klasičnih materijala koji se koriste u procesima adsorpcije kao što su aktivni ugalj i adsorbenti niske cene koštanja.

U petom delu je dat poseban osvrt na nanomaterijale koji se koriste u procesu adsorpcije: metalne nanočestice, grafene i ugljenične nanocevi za koje je prikazana i nekovalentna i kovalentna funkcionalizacija.

Značajan deo teoretskog dela (šesti deo) je posvećen optimizaciji adsorpcionih eksperimenata i predikciji rezultata adsorpcije. Opisana je metoda odzivnih površina (Response Surface Methodology - RSM) koja je korišćena za optimizaciju sinteze adsorbenata i predikciji rezultata adsorpcije. Detaljno su opisani statistički kriterijumi koji se primenjuju za ocenu uspešnosti modelovanja. Opisana je regresiona analiza, analiza varijanse - ANOVA, segmentirana linearna regresiona analiza, algoritmi Levenberg-Marquardt i Ortogonalna regresiona razdaljina (*Orthogonal distance regression* - ODR), *ab initio* izvođenje ODR algoritma za linearnu regresionu analizu, metoda odzivnih površina i modelovanje procesa adsorpcije.

Segmentirana linearna regresiona analiza se veoma uspešno može primeniti kod Weber-Morris-ov model unutar-čestične difuzije. Uprkos očiglednoj jednostavnosti Weber-Morris-ovog izraza, u primeni se javlja dosta problema kada treba odrediti linearne segmente multi-linearne zavisnosti ($q-\sqrt{t}$). Od velike važnosti je pravilno određivanje broja linearnih segmenata i tačaka koje pripadaju svakom segmentu. Vizuelno određivanje broja segmenata i početka i kraja svakog segmenta (prelomnih tačaka) neminovno dovodi do grešaka u izračunavanju i pogrešne interpretacije eksperimentalnih rezultata. Zbog toga su predložena tri načina za uspešno prevazilaženje ovog problema: (1) kada je očigledno da se izdvajaju dva linearna segmenta, što je najčešća situacija u praksi, najlakše je koristiti besplatan softver *SegReg*, (2) metod koji su razvili *Malash i El-Khaiary*, omogućava da se pomoću Excel-a uradi segmentirana linearna regresiona analiza, ima značajne prednosti ali i mane i (3) komercijalni softver *OriginPro* koji ima ugrađene dve funkcije za segmentiranu linearnu regresionu analizu: *PWL2* i *PWL3*.

Zbog velikih prednosti ODR algoritma nad klasičnom metodom najmanjih kvadrata, koja se najčešće koristi, dato je *ab initio* izvođenje ODR algoritma za linearnu regresionu analizu. Kao rezultat predloženog modela dobija se sistem od dve jednostavne jednačine čijim rešavanjem se dobijaju nagib i odsečak tražene prave. Model je proveren i potvrđen na jednom konkretnom primeru. Na ovaj način se vrlo jednostavno može uraditi linearno fitovanje pomoću ODR algoritma bez primene skupih i komplikovanih softverskih paketa.

U poslednjem, sedmom delu teorijskog dela ukratko su opisane korišćene metode karakterizacije sintetisanih adsorbenata.

Eksperimentalni deo (**poglavlje 3**) je podeljen u dve celine:

- 1) Uklanjanje arsena pomoću Fe/PEG/MWCNT (adsorbent dobijen oksidacijom višeslojnih ugljeničnih nanocevi - MWCNT, zatim uvođenjem amino grupa pomoću 6-amino polietilen glikola - PEG i taloženjem gvožđe(III)-oksidohidroksida u obliku goetita) i Fe-Mn/PEG/MWCNT (adsorbent dobijen analognim postupkom samo što je na kraju vršeno taloženje Fe-Mn binarnih oksida) i

2) Uklanjanje arsena, olova i kadmijuma pomoću adsorbenata na bazi poliamidoamino dendrimera

Prva celina Uklanjanje arsena pomoću Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT je podeljena u šest delova: 1) Materijali, 2) Metode pripreme adsorbenata, 3) Eksperimenti adsorpcije, 4) Metode karakterizacije, 5) Optimizacija pripreme adsorbenata i 6) Modelovanje procesa adsorpcije. U okviru prvog dela, su navedeni materijali korišćeni za sinteze adsorbenata i eksperimente adsorpcije. U drugom delu date su metode sinteze adsorbenata: sinteza PEG/MWCNT (PEG-NH₂/MWCNT) i sinteza Goetit/PEG-6-amino/MWCNT i Fe-Mn/PEG-6-amino/MWCNT adsorbenata. Kao osnova korišćen je sirovi materijal, MWCNT koje su najpre oksidovane a zatim funkcionalizovane pomoću SOCl₂. Dalja modifikacija vršena je uvođenjem amino grupa pomoću 6-amino PEG-a koje su pogodne za adsorpciju katjona i tako je dobijen PEG/MWCNT. Terminalne amino grupe su tokom ranijih istraživanja pokazale kao veoma pogodne za taloženje gvožđe(III)-oksihidroksida (HFO) u obliku goetita tako da je za uklanjanje anjona nastavljena modifikacija prethodno dobijenog adsorbenta. Sistem voda/ksilen primenjen je na kontrolisano taloženje goetita i Fe-Mn hibrida na PEG/MWCNT. Tako su dobijeni Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenti.

Eksperimenti adsorpcije izvođeni su u šaržnom sistemu korišćenjem ultrazvučnog kupatila i magnetne mešalice. Za regeneraciju upotrebljenih adsorbenata korišćena su tri rastvora: NaOH, smeše NaOH/NaCl, i smeše HCl/NaCl. Eksperimenti desorpcije su vršeni šaržno u trajanju od 60 minuta. Optimalno vreme desorpcije je određeno serijom eksperimenata do konstantne koncentracije arsena u eluentu.

U deo koji se odnosi na metode karakterizacije dobijeni adsorbenti (Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT) okarakterisani su primenom različitih tehnika i metoda: infracrvena spektrometrija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), rendgenska difrakciona analiza (XRD), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), određivanje specifične površine metodom adsorpcije gasa (Brunauer-Emmett-Teller - BET), termogravimetrijska analiza (TGA), analiza Zeta potencijala. Sadržaj teških metala pre i nakon adsorpcije određivan je pomoću indukovan kuplovane plazme sa masenom spektrometrijom (ICP-MS).

U cilju dobijanja adsorbenata visokih performansi izvršena je optimizaciju sinteze adsorbenata korišćenjem modela odzivnih površina (*Response Surface Methodology* - RSM). Optimizacija sinteze je vršena u odnosu na korišćene reaktante. Eksperimenatni plan je dobijen softverskim putem pomoću Design-Expert, Software Version 9, kome su zadate kranje vrednosti (minimalna i maksimalna) reaktanata i uslovi sinteze.

U delu Modelovanje procesa adsorpcije prikazane su metode modelovanja primenom adsorpcionih izoterma i programskog paketa MINTEQA2 (*surface complexation modeling* - SCM) primenjenih u cilju jasnijeg razumevanja adsorpcionog procesa.

Dat je opis metoda korišćenih za ispitivanje procesa adsorpcije u zavisnosti od vremena i temperature, metoda modelovanja primenom različitih kinetičkih jednačina, kao i određivanje aktivacionih parametara procesa.

Druga celina Uklanjanje arsena, olova i kadmijuma pomoću adsorbenata na bazi poliamidoamino dendrimera, je podeljena u četiri dela: 1) Materijali, 2) Metode pripreme adsorbenata, 3) Eksperimenti adsorpcije, 4) Metode karakterizacije. U prvom delu dat je spisak korišćenih

materijala za sinteze i eksperimente adsorpcije. U drugom delu su prikazane metode sinteze adsorpcionih materijala:

Oksidacijom i amino funkcionalizacijom višeslojnih ugljeničnih nanocevi izvršena je etilendiaminom pa dobijene e-MWCNT su dalje funkcionalizovane kontrolisanim sukcesivnim uvođenjem etil akrilata (EA) i etilendiamina (EDA) u višestepenom postupku. Tako su dobijeni A1/MWCNT i A2/MWCNT adsorbenti koji su dalje podvrgnuti taloženju gvožđe-oksihidroksida u formi goetita, α -FeO(OH) i konačno su dobijeni A1/ i A2/MWCNT- α -FeO(OH) adsorbenti.

Eksperimenti adsorpcije su vršeni u šaržnom sistemu: korišćeni su rastvori Cd(II), Pb(II) i As(V) jona sa inicijalnim koncentracijama $C_i = 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5$ i 10 mg/dm^3 . Da bi istražili uticaj pH vrednosti na adsorpciju Cd(II), Pb(II) i As(V) jona inicijalna vrednost pH rastvora je varirana između 3,0 i 10,0. Termodinamički i kinetički eksperimenti su izvršeni na 298, 308 and 318 K. Uticaj vremena na adsorpciju olova, kadmijuma i arsena je posmatran u intervalu 5 do 90 minuta. Količina adsorbovanih jona je izračunata iz razlike inicijalne i ravnotežne koncentracije

Korišćene su metode karakterizacije identične kao kod prethodnih adsorbenata.

Rezultati i diskusija (**poglavlje 4**) su mesto gde se detaljno komentarišu i objašnjavaju dobijeni rezultati i podeljen je u dva dela:

- 1) Uklanjanje arsena pomoću Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT i
- 2) Uklanjanje arsena, olova i kadmijuma pomoću adsorbenata na bazi poliamidoamino dendrimera

Prvi deo, Uklanjanje arsena pomoću Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT, se sastoji iz jedanaest delova: 1) Optimizacija pripreme adsorbenata, 2) Karakterizacija adsorbenata, 3) Uticaj pH na efikasnost adsorpcije, 4) Adsorpcione izoterme, 5) Evaluacija sistema PEG/MWCNT i Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata za uklanjanje iAs, Cd(II) i Pb(II) u dvostepenom procesu, 6) Termodinamika adsorpcionog procesa, 7) Kinetička studija, 8) Efekat ometajućih jona, 9) Kompetitivna kinetička studija, 10) Adsorpcija/desorpcija i 11) Komparativna analiza adsorpcionih performansi MWCNT/ugljeničnih materijala i drugih adsorbenata.

Pomoću RSM metode utvrđeno je da se maksimalni kapacitet adsorpcije dobija pri 12% i 10% nanetog gvožđa za Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbente, respektivno.

U okviru karakterizacije adsorbenata analizirani su sledeći rezultati: tekstura, pH_{PZC} i zeta potencijal, XRD analiza, Morfološka karakterizacija (FEG-SEM), FTIR analiza pre i posle adsorpcije i TGA analiza. Utvrđeno je da su poboljšani teksturalni parametri Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT što znači i veću dostupnost površinski aktivnih mesta, što doprinosi povećanju sposobnosti adsorbenta za uklanjanje zagađujućih materija. Bolje teksturalne osobine dokazuju da se nanošenjem Fe/ i Fe/Mn binarnih oksida na PEG/MWCNT stvara visoko porozni nanodimenzioni film koji pokriva i površinu unutrašnjih pora. Posle adsorpcije As(V) na Fe/PEG/MWCNT i Fe-Mn/PEG/MWCNT je došlo do smanjenja pH_{PZC} vrednosti (sa 7,9 na 7,3 i sa 7,2 na 6,5) pa se može zaključiti da je specifična adsorpcija mehanizam sa najvećim doprinosom procesu adsorpcije, pre nego elektrostatička interakcija. Takođe, visoka pH_{PZC} vrednost za oba adsorbenta ukazuje da pozitivno naelektrisana površina (pri $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) ima značajnu ulogu u mehanizmu adsorpcije As(V), tj. da dolazi do elektrostatičke interakcije između adsorbenta i adsorbata, imajući u vidu da se As(V) u rastvoru nalazi u obliku anjona za vrednosti $\text{pH} > 2$.

XRD analizom je potvrđeno prisustvo Fe i Mn u oba adsorbenta. Na FEG-SEM slikama primećuje se da je gruba površina poroznog PEG/MWCNT promenjena zbog modifikacije/precipitacije nanodimenzionog depozita α -FeOOH i α -FeOOH/ α -MnO₂ koji je ugrađen na površinu PEG-6-arm funkcionalizovanog MWCNT.

Analizom FTIR spektara dobijene bitne informacije o interakcijama i vezama koje se uspostavljaju između adsorbata i funkcionalnih grupa adsorbenta pa je, između ostalog, potvrđeno postojanje As-O veze i Mn-O veze. Usled taloženja Fe/ i Fe/Mn binarnih oksida na adsorbentu došlo je do pojave novih pikova, zbog uspostavljanja novih veza. Vezivanje arsena za površinu adsorbenta uslovlilo je promenu intenziteta pojedinih pikova, došlo je do pomeranja pikova, promene oblika i/ili nestajanja pojedinih pikova. Promene u frekvenciji vibracija, izazvane interakcijom grupa adsorbenta sa adsorbatom, su rezultat promene jačine veza. TGA analiza je pokazala da je najstabilniji materijal Fe-Mn/PEG/MWCNT sa ukupnim gubitkom mase od 12 %, sledi Fe/PEG/MWCNT sa ukupnim gubitkom mase od 16 % i PEG/MWCNT sa gubitkom od 24 %. Što se tiče uticaja pH utvrđeno je da je procenat As(V) adsorpcije na Fe/- i Fe/Mn/PEG/MWCNT je skoro nezavisan od pH u opsegu 3-5 sa preko 95 % uklanjanja. Dobijeni rezultat je potpuno u skladu sa distribucijom jonskih vrsta As(V) u vodi i dobijenim vrednostima pH_{PZC}. Još je utvrđeno da pri pH<8 joni Cd(II) i Pb(II) ne utiču na proces adsorpcije pa je kao optimalna vrednost za postizanje visokog kapaciteta uklanjanja zagađujućih materija izabrana pH = 6. Langmuir-ov model predviđa relativno visoke kapacitete adsorpcije: 49,39 mg/g za Fe-Mn/PEG/MWCNT i 59,78 mg/g za Fe/PEG-MWCNT na 25 °C. Veća vrednost za Fe-Mn/PEG/MWCNT se pripisuje povoljnim teksturalnim osobinama ovog materijala. Efikasno uklanjanje zagađujućih materija u višekomponentnom sistemu koji sadrži iAs, Cd(II) i Pb(II) ostvaren je primenom procesa u dva koraka: PEG/MWCNT se koristi u prvom koraku za uklanjanje katjona Cd(II) i Pb(II), i Fe/ i Fe-Mn/PEG/MWCNT u drugom koraku prvenstveno za uklanjanje iAs vrsta. Termodinamički parametri su pokazali da je adsorpcija spontan i endoterman proces. Kinetiku procesa adsorpcije najbolje opisuje model pseudo drugog reda i Weber-Morisov model koji predviđa da je unutar-čestična difuzija korak koji kontroliše ukupnu brzinu procesa. Kompetitivna kinetička studija u prisustvu ometajućih jona pokazala je mali uticaj na kapacitet i kinetiku uklanjanja arsena pomoću Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbenata. Rezultati adsorpciono/desorpcionih ciklusa As(V) za Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbente dobijeni za najefikasniji sistem NaOH/NaCl pokazuju da mala količina As(V) ostaje ireverzibilno povezana na Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT.

Drugi deo, Uklanjanje arsena, olova i kadmijuma pomoću adsorbenata na bazi poliamidoamino dendrimera, se sastoji iz osam delova: 1) Optimizacija pripreme adsorbenata, 2) Karakterizacija adsorbenata, 3) Uticaj pH na efikasnost adsorpcije, 4) Adsorpcione izoterme, 5) Termodinamika adsorpcionog procesa, 6) Kompetitivna adsorpcija As(V) na A1/MWCNT- α -FeO(OH). 7) Kompetitivna adsorpcija Cd(II) i Pb(II) jona na A2/MWCNT i 8) Kinetika adsorpcije.

Optimizacija pripreme adsorbenata je izvršena prema metodologiji odzivnih površina. Dobijene optimalne vrednosti sinteze su pH = 6 i C_i=5 mg/dm³ polutanata; A2/MWCNT je pokazao veći adsorpcioni kapacitet od A1/MWCNT za sva tri metala što znači da veći broj amino grupa pospešuje adsorpciju, kako katjona, tako i anjona; oba adsorbenta A1/- i A2/MWCNT su pokazala mnogo veći kapacitet za katjone Pb(II) i Cd(II) nego za anjon As(V) čime je potvrđen značaj amino grupa za kompleksiranje katjona; malo povećanje adsorpcionog kapaciteta za A2/MWCNT- α -FeO(OH) u poređenju sa A1/MWCNT- α -FeO(OH), u odnosu na As(V) znači da veći broj amino

grupa u A2/MWCNT doprinosi efektivnijem nanošenju gvožđa, pa tako i većem adsorpcionom kapacitetu As(V) koji je dobijen za A2/MWCNT- α -FeO(OH);

U okviru karakterizacije adsorbenata analizirani su sledeći rezultati: tekstura, pH_{PZC} i zeta potencijal, morfološka karakterizacija (FEG-SEM) i FTIR analiza pre i posle adsorpcije.

Dobijena je veća vrednost pH_{PZC} (5,92 i 5,76) za A2/MWCNT u odnosu na A1/MWCNT adsorbent zbog toga što A2/MWCNT ima veći sadržaj amino grupa. Adsorpcija Cd(II) i Pb(II) na A1/ i A2/MWCNT adsorbentima favorizovana je na $pH > pH_{PZC}$ zbog negativno naelektrisanje površine adsorbenta. Sličan fenomen se javlja i kod A1 i A2/MWCNT- α -FeO(OH) adsorbenata, gde do povećanja negativnog naelektrisanja površine pri $pH > pH_{PZC}$ (6,96 i 7,12 za A1 i A2/MWCNT- α -FeO(OH), respektivno) dolazi zbog deprotonacije hidroksilnih grupa prisutnih na površini adsorbenta. Poboljšane teksturalne osobine A1/ i A2/MWCNT- α -FeO(OH) su posledica nanošenja Fe oksida.

Analizom FTIR spektara dobijene bitne informacije o interakcijama i vezama koje se uspostavljaju između adsorbata i funkcionalnih grupa adsorbenta pa je, između ostalog, potvrđeno postojanje As-O veze.

Na FEG-SEM slikama se može primetiti da je osnovna struktura oba adsorbenta veoma slična, ali i da je površina A1/MWCNT- α -FeO(OH) grublja u odnosu na A2/MWCNT adsorbent, što je posledica modifikacije/taloženja nanodimenzionog depozita α -FeOOH.

Ispitivanjem uticaja pH na efikasnost adsorpcije, a imajući u vidu vrednosti pH_{PZC} i distribuciju jonskih vrsta u zavisnosti od pH, definisana je optimalna vrednost $pH=6$ za uklanjanje As(V), Pb(II) i Cd(II).

Analizom adsorpcionih izoterma može se zaključiti da je adsorpcija Cd(II) jona najbolje opisana Langmuir-ovim modelom, a Freundlich-ov model najbolje opisuje adsorpciju Pb(II) i As(V) jona na ispitivanim adsorbentima. Rezultati pokazuju da sintetizovani adsorbenti mogu biti upotrebljeni za uklanjanje jona Cd(II), Pb(II) i As(V) iz industrijskih otpadnih voda i drugih vodenih sistema.

Termodinamički parametri su pokazali da je adsorpcija spontan i endoterman proces.

Rezultati studije uticaja kompetitivnih jona: bikarbonata, sulfata, fosfata, silicata, hromata, fluorida i prirodnih organskih materija, na primer huminske kiseline, pokazali su visok efekat fosfata na smanjenje adsorpcije As(V) na A1/MWCNT- α -FeO(OH) adsorbentu.

Studija kompetitivne adsorpcije Pb(II) i Cd(II) jona na A2/MWCNT adsorbentu je pokazala da je kapacitet adsorpcije olova malo poboljšan, dok je kapacitet adsorpcije kadmijuma neznatno smanjen u poređenju sa adsorpcionim kapacitetima pojedinačnih rastvora

Kinetiku procesa adsorpcije najbolje opisuje model pseudo drugog reda i Weber-Morrisov model koji predviđa da je unutar-čestična difuzija korak koji kontroliše ukupnu brzinu procesa. Iz kinetičkih podataka je dobijena i aktivaciona energija: 8.85 kJ mol⁻¹ za Cd(II), i 9.25 kJ mol⁻¹ za Pb(II) za adsorpciju na A2/MWCNT adsorbentu, i 7.98 kJ mol⁻¹ za As(V) za adsorpciju na A1/MWCNT- α -FeO(OH) adsorbentu.

U Zaključku (**poglavlje 5**) su ukratko sumirani svi dobijeni rezultati u ovoj doktorskoj disertaciji i iznet je njihov značaj i mogući pravci daljeg istraživanja.

Poglavlje Literatura (**poglavlje 6**) obuhvata 125 referenci iz oblasti istraživanja i pokriva sve delove disertacije.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Neprestani rast svetske populacije vodi sve većem zagađivanju životne sredine. Razvoj industrije i tehnologije konstantno povećava opterećenje životne sredine naročito vodenih resursa teškim metalima. Poznato je da teški metali spadaju u najopasnije zagađujuće materije posebno kada su vode u pitanju. Teški metali su kategorisani kao kontaminanti visokog prioriteta, prema klasifikaciji brojnih regulatornih tela uključujući Agenciju za zaštitu životne sredine SAD (US EPA), Svetsku zdravstvenu organizaciju, kao i Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće u Srbiji. Teški metali su posebno opasni jer su toksični i pri niskim koncentracijama, nisu biorazgradivi, imaju sposobnost da se akumuliraju u živim organizmima i mogu trajno inhibirati pojedine enzime i procese u organizmu. Zbog svega toga zakonske regulative brojnih zemalja su usvojile tokom zadnje dekade nove strožije kriterijume koji regulišu sadržaj teških metala u vodi za piće i otpadnim vodama koje se ispuštaju u životnu sredinu. Novi standardi u kvalitetu vode neminovno uslovljavaju i uvođenje novih tehnika i materijala za uklanjanje jona teških metala iz vode. Tradicionalne tehnike koje se koriste u tehnologiji voda uklanjaju zajedno sve zagađujuće materije. Problem kod ovih tehnika je uklanjanje teških metala u malim koncentracijama, koje su iznad maksimalno dozvoljenih koncentracija po novim standardima. Adsorpcija je jedna od separaciona tehnika koja se koristi za uklanjanje teških metala zbog kapacitivnosti, reverzibilnosti i selektivnosti procesa.

U novije vreme pažnja istraživača iz oblasti adsorpcije je najčešće usmerena na upotrebu novih nanostrukturnih materijala koji zahvaljujući svojim novim osobinama koje se javljaju kod materijala na nanoskali pokazali superiornim i u ovoj oblasti. Velike specifične površine sa velikim brojem reaktivnih funkcionalnih grupa, omogućavaju da se postignu veći kapaciteti adsorpcije sa boljom kinetikom u tretmanu vode. Zbog svega navedenog u okviru ove doktorske disertacije vršena je sinteza novih materijala optimalnih adsorpcionih svojstava za uklanjanje As(V), Cd(II) i Pb(II) jona iz vodenog rastvora i tumačen uticaj sinteze i modifikacije na krajnja svojstva i mogućnost primene dobijenih materijala

Cilj predložene doktorske teze je sinteza i modifikacija novih nanostrukturnih materijala na bazi ugljeničnih nanocevi, optimalnih adsorpcionih svojstava primenljivih u realnim sistemima kroz:

Kontrolisanu funkcionalizaciju ugljeničnih nanocevi sa optimalnim brojem reaktivnih funkcionalnih grupa za uklanjanje katjona (Pb(II) i Cd(II)) iz vode;

Unapređenje adsorpcionih svojstava prethodno funkcionalizovanih ugljeničnih nanocevi impregnacijom sa različitim formama nanočestica gvožđa za uklanjanje anjona As(V) iz vode;

Optimizaciju procesa modifikacije ugljeničnih nanocevi i procesa adsorpcije jona teških metala na adsorbent upotrebom metode odzivnih površina sa ciljem smanjivanja ukupnog broja eksperimenata.

Ispitivanje adsorpcionih karakteristika dobijenih adsorbenata u šaržnom sistemu

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

Kandidat je tokom izrade doktorske disertacije izvršio pregled naučne i stručne literature iz relevantnih oblasti vezanih za problematiku disertacije, od kojih je izdvojio 122 literaturna navoda. Navedene reference sadrže eksperimentalne rezultate, analizu i diskusiju dobijenih rezultata i izvedene zaključke, kao i teorijske osnove primenjenih metoda ispitivanja, njihove mogućnosti i ograničenja. Kandidat je proširio do sada poznata saznanja o postupcima sinteze, modifikacije i karakterizacije adsorpcionih materijala koji se mogu koristiti pri uklanjanju arsena iz vode različitog porekla.

Iz obrazloženja predložene teme doktorske disertacije i objavljenih radova koje je kandidat priložio, kao i iz popisa literature koja je korišćena u istraživanju, uočava se adekvatno poznavanje predmetne oblasti istraživanja, kao i poznavanje aktuelnog stanja istraživanja u ovoj oblasti u svetu.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

Kako bi se potvrdile postavljene hipoteze, korišćene su opšte i posebne naučne metode istraživanja. Od opštih naučnih metoda istraživanja primenjene su: induktivno i deduktivno zaključivanje, komparacija, analiza i sinteza, apstrakcija i konkretizacija, generalizacija i specijalizacija.

U eksperimentima adsorpcije korišćene su modifikovane ugljenične nanocevi dobijene optimizovanom funkcionalizacijom površine i krajeva za uklanjanje katjona i dalje impregnirane različitim metodama precipitacije nanočestica gvožđe(III)-oksida na funkcionalizovane ugljenične nanocevi (CNT) za uklanjanje arsena.

Dobijeni adsorpcioni materijali su okarakterisani primenom različitih instrumentalnih tehnika: FTIR, XRD, BET, SEM, ICP-MS, ispitivanjem elementarnog sastava i dr. Izvršena je i karakterizacija dobijenih adsorpcionih materijala određivanjem specifične površine, zapremine pora, definisanjem faznih i strukturnih svojstava i morfologije. Na ovaj način su obezbeđeni neophodni podaci za tumačenje mehanizma procesa adsorpcije.

Spregnuti ICP-MS sistem (indukovano spregnuta plazma sa masenom spektroskopijom) je korišćena za određivanje koncentracije teških metala - Cd(II), Pb(II), i As(V) u tretiranom uzorku.

Matematičke funkcije greške su korišćene u svrhu statističke obrade eksperimentalnih rezultata primenom odgovarajućih softvera za statističku analizu (OriginPro i drugi).

Rezultati dobijeni korišćenjem programskog paketa Visual MINTEQ su korišćeni za analizu uticaja različitih parametara i prisutnih jona u vodi za piće na proces adsorpcije, kao i za poređenje sa eksperimentalnim rezultatima.

Programski paket Desing Expert 9.0 korišćen je za optimizaciju sinteze adsorbenata i predikciju rezultata adsorpcije modelom odzivnih površina. Iz ovog programskog paketa za testiranje rezultata istraživanja korišćena je i analiza varijanse (ANOVA) statistička metoda zaključivanja zasnovana na generalnim linearnim modelima koji će ukazati na značaj i prihvatanje ili odbacivanje predviđenih rezultata.

3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

Tokom izrade ove doktorske disertacije sintetisano je šest adsorbenata različitim modifikacijama višeslojnih ugljeničnih nanocevi koji su korišćeni za uklanjanje arsena, olova i kadmijuma iz vode. Dobijene vrednosti maksimalnih adsorpcionih kapaciteta ispitivanih adsorbenata su dovoljno visoke da omogućavaju praktičnu primenu nekih od njih za uklanjanje arsena, olova i kadmijuma iz vode. Na primer, procenat As(V) adsorpcije na Fe/- i Fe/Mn/PEG/MWCNT adsorbentima je preko 95 % uklanjanja i skoro je nezavisan od pH u opsegu 3-5.

Rezultati adsorpciono/desorpcionih ciklusa As(V) za Fe/- i Fe-Mn/PEG/MWCNT adsorbente pokazuju da mala količina As(V) ostaje ireverzibilno vezana što je veoma povoljna okolnost za praktičnu primenu ovih adsorbenata.

Takođe, dvostepeni proces uklanjanja u šaržnoj studiji je uspešno izvršen upotrebom PEG/MWCNT za uklanjanje katjona Pb(II) i Cd(II) u prvom stepenu i Fe/- ili Fe-Mn/PEG/MWCNT za uklanjanje As(V) u drugom stepenu. Ovaj model predstavlja osnovu za dalja istraživanja u cilju projektovanja protočnog sistema pri čemu se mogu koristiti dobijene kinetičke jednačine za projektovanje kolona za adsorpciju itd.

Rezultati dobijeni *ab initio* izvođenjem ODR algoritma za linearnu regresionu analizu se mogu direktno koristiti u svakodnevnom radu istraživača za fitovanje eksperimentalnih podataka, čime se izbegava korišćenje skupih i komplikovanih softvera.

Kao rezultat *ab initio* izvođenja specijacija neorganskog As(V) i As(III), Pb(II) i Cd(II) jona u vodi dobijene su jednačine koje opisuju zavisnost koncentracije jonskih vrsta od pH, kao i odgovarajući grafici. Dobijene jednačine se mogu koristiti za različite vrste analiza kao na primer za izračunavanje udela neke jonske vrste računanjem površine ispod krive, ili, određivanjem tačke preseka dve krive, dobija se vrednost pH pri kojoj su koncentracije dve jonske vrste jednake itd.

Prikaz metoda za korišćenje segmentirane linearne regresione analize koja se veoma uspešno može primeniti kod Weber-Morris-ov modela unutar-čestične difuzije.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat Dragoslav Budimirović, dipl. inž. tehnol. je tokom izrade doktorske disertacije ispoljio stručnost i angažovanost u pripremi i realizaciji eksperimenata sinteze adsorpcionih materijala, korišćenju različitih tehnika karakterizacije materijala, izvođenja eksperimenata adsorpcije primenom sintetisanih adsorbenata i analizi rezultata. To se ogleda, pre svega, u potpuno samostalnom kreiranju i realizaciji istraživanja kako u vezi sa temom doktorske disertacije tako i kroz rad koji realizuje u okviru svog profesionalnog angažovanja. Iz oblasti istraživanja kojoj pripada tema doktorske disertacije, do sada je objavio 1 rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21) i jedan rad u međunarodnom časopisu (M23) i 3 naučna saopštenja u zbornicima radova sa međunarodnog naučnog skupa štampano u celini (M33). Na osnovu iznetih podataka može se zaključiti da Dragoslav Budimirović poseduje sve kvalitete koji su neophodni za naučno-istraživački rad i samostalnu prezentaciju dobijenih rezultata.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

Dobijeni rezultati predstavljaju doprinos razumevanja mehanizma adsorpcije arsena, olova i kadmijuma na adsorbentima dobijenim različitim modifikacijama višeslojnih ugljeničnih nanocevi.

Naučni doprinosi ove doktorske disertacije ogledaju se u:

- sintezi novih adsorbenata i njihovoj karakterizaciji,
- potpunom prikazu karakterizacije novih vrsta adsorbenata, primenom različitih instrumentalnih tehnika: BET, pH_{PZC} , SEM, XRD, FTIR, TGA, itd.,

- doprinosu saznanjima o međusobnom uticaju svojstava materijala i parametara procesa na efikasnost uklanjanja arsena, olova i kadmijuma,
- pružanju informacija o novim materijalima različitih teksturalnih svojstva i površinske funkcionalnosti, koje imaju dobar afinitet prema jonima gvožđa, što omogućava kontrolisano taloženje oksida gvožđa,
- razvoju metoda sinteze novih adsorbenata koje omogućavaju uvođenje razgranate organske strukture na površinu MWCNT sa terminalnim hidroksilnim i amino grupama i formiranje krajnje strukture koja se dobija taloženjem/kompleksiranjem oksida gvožđa, gradeći heterogenu strukturu na površini adsorbenta,
- ostvarivanju primene dobijenih materijala u procesima adsorpcije u šaržnom sistemu
- primeni programskog paketa MINTEQ za predviđanje, korelisanje i povezivanje parametara, za materijal koji ima najveći adsorpcioni kapacitet,
- primeni metode odzivnih površina na optimizaciju procesa dobijanja adsorbenata,
- analizi eksperimentalnih podataka (fitovanju) nelinearnom regresionom analizom pomoću ODR algoritma,
- potpunijem pristupu u sagledavanju procesa adsorpcije i sinteze novih materijala na osnovu eksperimentalnih i rezultata modelovanja,
- razvoju metodologije koja doprinosi proaktivnom i efikasnom vođenju politike zaštite životne sredine i održivog razvoja,
- prikazu *ab initio* izvođenja specijacija neorganskog As(V) i As(III), Pb(II) i Cd(II) jona u vodi. Dobijene jednačine i grafici distribucije jonskih vrsta u zavisnosti od pH vrednosti predstavljaju veoma koristan alat za tumačenje mehanizma adsorpcije, uticaja pH i slično,
- demonstraciji jednog od osnovnih principa održivog razvoja: „Integrisanje životne sredine u ostale sektorske politike” na praktičnom primeru. Naime, povećanje adsorpcionog kapaciteta adsorbenta A2/MWCNT- α -FeO(OH) u poređenju sa A1/MWCNT- α -FeO(OH), u odnosu na As(V) iznosi samo 8 %. Zbog toga je, s obzirom na jednostavniju sintezu A1/MWCNT adsorbenta, u daljim eksperimentima adsorpcije As(V) korišćen samo A1/MWCNT- α -FeO(OH) adsorbent. Zbog manje potrošnje hemikalija i uštede svih drugih resursa smanjeni su negativni uticaji na životnu sredinu. Time je promovisan princip sveobuhvatnog sagledavanja procesa i multidisciplinarni pristup problemu, gde ponekad, primarni cilj može da pređe u drugi plan. To je u skladu sa održivim razvojem koji predstavlja integralni ekonomski, tehnološki, socijalni i kulturni razvoj,
- prikazu *ab initio* izvođenja ODR algoritma za linearnu regresionu analizu. ODR algoritam ima velike prednosti nad klasičnom metodom najmanjih kvadrata, koja se najčešće koristi zbog svoje jednostavnosti kao i nedostatka softvera koji imaju ugrađen ODR algoritam. Kao rezultat predloženog modela dobija se sistem od dve jednostavne jednačine čijim rešavanjem se dobijaju nagib i odsečak tražene prave. Model je proveren i potvrđen na jednom konkretnom primeru. Na ovaj način se vrlo jednostavno može uraditi linearno fitovanje pomoću ODR algoritma bez primene skupih i komplikovanih softverskih paketa,
- prikazu metoda za korišćenje segmentirane linearne regresione analize koja se veoma uspešno može primeniti kod Weber-Morris-ov modela unutar-čestične difuzije. Uprkos

očiglednoj jednostavnosti Weber-Morris-ovog izraza, u primeni se javlja dosta problema kada treba odrediti linearne segmente multi-linearne zavisnosti ($q - \sqrt{t}$). Od velike važnosti je pravilno određivanje broja linearnih segmenata i tačaka koje pripadaju svakom segmentu. Vizuelno određivanje broja segmenata i početka i kraja svakog segmenta (prelomnih tačaka) neminovno dovodi do grešaka u izračunavanju i pogrešne interpretacije eksperimentalnih rezultata. Zbog toga su predložena tri načina za uspešno prevazilaženje ovog problema: (1) kada je očigledno da se izdvajaju dva linearna segmenta, što je najčešća situacija u praksi, najlakše je koristiti besplatan softver *SegReg*, (2) metod koji su razvili *Malash i El-Khaiary*, omogućava da se pomoću Excel-a uradi segmentirana linearna regresiona analiza, ima značajne prednosti ali i mane i (3) komercijalni softver *OriginPro* koji ima ugrađene dve funkcije za segmentiranu linearnu regresionu analizu: *PWL2* i *PWL3*.

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Sagledavanjem ciljeva i postavljenih hipoteza u odnosu na dobijene rezultate, može se konstatovati da prikazana istraživanja u potpunosti zadovoljavaju kriterijume jedne doktorske disertacije. Uvidom u dostupnu literaturu iz ove oblasti, kao i u rezultate koji su dobijeni primenom adekvatne metodologije, može se konstatovati da su korišćene metode u skladu sa savremenim metodama i da su rezultati u ovoj doktorskoj disertaciji značajni sa naučnog aspekta.

4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

Kandidat Dragoslava Budimirovića, dipl. inž. tehnol., je svoje rezultate potvrdio objavljivanjem radova u međunarodnim časopisima i saopštenjima. Iz disertacije su proistekla dva rada objavljena u međunarodnim časopisima (1 rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21) i jedan rad u međunarodnom časopisu (M23)) i 3 naučna saopštenja u zbornicima radova sa međunarodnog naučnog skupa štampano u celini (M33):

Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja – M20

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu - M21

Budimirović S. Dragoslav, Veličković S. Zlate, Djokić R. Veljko, Milosavljević Milutin, Markovski Jasmina, Lević Steva, Marinković D. Aleksandar "Efficient $As(V)$ removal by α -FeOOH and α -FeOOH/ α -MnO₂ embedded PEG-6-arm functionalized multiwall carbon nanotubes" Chemical Engineering Research and Design, 2017. 119: p. 75-86; ISSN 0263-8762; IF (2015) 2,525; <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.01.010>.

Rad objavljen u međunarodnom časopisu - M23

D. Budimirović, Z. S. Veličković, Z. Bajić, D. L. Milošević, J. B. Nikolić, S. Ž. Drmanić, A. D. Marinković, "Removal of heavy metals from water using multistage functionalized multiwall carbon nanotubes", J. Serb. Chem. Soc. 2017. vol. 82, no. 0, pp. 1-23, 2016 (IF=0.822), (ISSN 1820-7421), (DOI: 10.2298/JSC170422066B).

Zbornici međunarodnih naučnih skupova – M30

Saopštenje sa međunarodnog naučnog skupa štampano u celini – M33

1. J. S. Markovski, V. R. Djokić **S. D. Budimirović**, J. D. Rusmirović, A. D. Marinković, M. M. Milosavljević, "Determination of thioncarbamates and dioxanthogenates residues in waste water obtained from the waste after xanthates treatment", 13th international conference Research and

development in mechanical industry - Application of mechanical engineering in other industrial fields, Kopaonik, Serbia (2013), D-17, 842 –847, ISBN 978-86-6075-042-8.

2. A. R. Božić A. Vojvodić-Ostojić, J. S. Markovski, J. D. Rusmirović, **D. S. Budimirović**, A. D. Marinković, *"New method for synthesis of novel N-(substituted phenyl)-O-isobutyl thioncarbamates"*, 13th international conference Research and development in 23 mechanical industry - Application of mechanical engineering in other industrial fields, RaDMI 2013, Kopaonik, Serbia (2013), D-4, 753 – 759, ISBN 978-86-6075-042-8.
3. J. S. Đukanović, A. D. Marinković, M. M. Milosavljević, J. M. Marković, G. D. Vuković, **D. S. Budimirović**, *"Catalytic synthesis of N-alkyl, N,N-dialkyl and Ncycloalkyl-O-isobutylthioncarbamates applied at semi-industrial level"*, 11th International Conference Research and Development in Mechanical Industry, RaDMI 2011, 15 - 18. September 2011, Sokobanja, Serbia, p. 1123-1128. ISBN: 978-86-6075-028-2

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Na osnovu navedenog, Komisija smatra da doktorska disertacija kandidata Dragoslava Budimirovića, dipl. inž. tehnol., pod nazivom: „**Nove forme adsorpcionih materijala na bazi modifikovanih ugljeničnih nanocevi za uklanjanje jona arsena, olova i kadmijuma iz vode**”, predstavlja značajan originalan naučni doprinos u oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine, što je potvrđeno objavljivanjem radova u relevantnim časopisima međunarodnog značaja i saopštenjima na međunarodnim konferencijama. Komisija smatra da je kandidat definisanjem teme, eksperimentalnim pristupom, kao i detaljnim razmatranjima dobijenih rezultata ostvario zadate ciljeve i da doktorska disertacija u potpunosti ispunjava sve zahtevane kriterijume.

Imajući u vidu kvalitet, obim i naučni doprinos postignutih rezultata, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da prihvati ovaj referat i da ga zajedno sa podnetom disertacijom Dragoslava Budimirovića, dipl. inž. tehnol. pod nazivom: „**Nove forme adsorpcionih materijala na bazi modifikovanih ugljeničnih nanocevi za uklanjanje jona arsena, olova i kadmijuma iz vode**”, izloži na uvid javnosti u zakonski predviđenom roku i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, te da nakon završetka ove procedure, pozove kandidata na usmenu odbranu disertacije.

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Aleksandar Marinković, docent
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Zlate Veličković, docent
Univerziteta odbrane u Beogradu, Vojna akademija

Dr Petar Uskoković, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Dušan Antonović, redovni profesor
Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Antonije Onjia, naučni savetnik
Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča