

Факултет Технолошко-металуршки

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

35/89
(Број захтева)
01.06.2023.
(Датум)

Веће научних области техничких наука
(Назив већа научне области коме се захтев упућује)

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на одлуке о усвајању извештаја Комисије за оцену докторске дисертације и о именовању комисије за одбрану

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 4. Статута Универзитета у Београду ("Гласник Универзитета", број 186/15-пречишћени текст и 189/16), дате сагласност на одлуку о усвајању извештаја Комисије за оцену докторске дисертације:

КАНДИДАТ Rabab (Almabrouk) Salih
(име, име једног од родитеља и презиме)

студент докторских студија на студијском програму : **Инжењерство заштите животне средине**

пријавио је докторску дисертацију под називом:

Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима(Lignin microspheres as adsorbents for textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)

из научне области:	Инжењерство заштите животне средине			
Универзитет је дана	<u>23.01. 2023.</u>	својим актом под бр.	<u>61206-174//2-23</u>	дао сагласност на предлог теме докторске дисертације која је гласила:

Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима(Lignin microspheres as adsorbents for textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)

Име и презиме ментора: др Александар Маринковић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет и др Катарина Бањанац, научни сарадник Иновационог центра Технолошко-металуршког факултета у Београду

Комисија за оцену докторске дисертације именована је на седници одржаној 02.02.2023. одлуком факултета под бр. 35/19 , у саставу:

	Име и презиме члана комисије	звање	научна област	Установа у којој је запослен
1.	Др Маја Ђолић	доцент	Инжењерство заштите животне средине	ТМФ
2.	Др Дејан Безбрадица	редовни професор	Биотехнологија	ТМФ
3.	Др Јелена Гржетић	виши научни сарадник	Технолошко инжењерство	Војнотехнички институт

Напомена: уколико је члан Комисије у пензији навести датум пензионисања.

Датум стављања извештаја Комисије и докторске дисертације на увид јавности **15.03.2023.**

Наставно-научно веће факултета усвојило је извештај Комисије за оцену докторске дисертације на седници одржаној дана **11.05.2023.**

Комисија за одбрану докторске дисертације именована је на седници одржаној **11.05.2023.**

одлуком факултета под бр. 35/88, у саставу:

	Име и презиме члана комисије	звање	научна област	Установа у којој је запослен
1.	Др Маја Ђолић	доцент	Инжењерство заштите животне средине	ТМФ
2.	Др Дејан Безбрадица	редовни професор	Биотехнологија	ТМФ
3.	Др Јелена Гржетић	виши научни сарадник	Технолошко инжењерство	Војнотехнички институт

Напомена: уколико је члан Комисије у пензији навести датум пензионисања.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА
др Петар Ускоковић, редовни професор

- Прилози:
1. Одлука Наставно-научног већа о усвајању извештаја Комисије за оцену докторске дисертације и одлука о именовању Комисије за одбрану докторске дисертације
 2. Извештај Комисије о оцени докторске дисертације
 3. Примедбе на извештај Комисије о оцени докторске дисертације (уколико их је било) и мишљење Комисије о примедбама

Напомена: Факултет доставља Универзитету захтев са прилозима у електронској форми и у једном писаном примерку за архиву Универзитета

ДІВа

На основу чл. 40. став 3. Закона о високом образовању, чл. 112. став 3. Статута Универзитета у Београду, чл. 88. став 3. Статута ТМФ-а и чл. 52. Правилника о докторским студијама ТМФ, на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 11.05.2023. године, донета је

О Д Л У К А

о прихватању Реферата о оцени докторске дисертације

Прихвата се Реферат Комисије у саставу: др Маја Ђолић, доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Дејан Безбрадица, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет и др Јелена Гржетић, виши научни сарадник Војнотехничког института, о прегледу и оцени урађене докторске дисертације под називом: „**Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима (Lignin microspheres as adsorbents for textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)**“ коју је поднела **Rabab Salih**, мастер аналитичар заштите животне средине 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 Rabab Salih, под називом „**Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима (Lignin microspheres as adsorbents for textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)**“ Одлуком број: 61206-174/2-23 од 23.01.2023. године.

Верификација научних доприноса:

Категорија M21:

1. **Salih R.**, Veličković Z., Milošević M., Pavlović P. V., Cvijetić I., Sofrenić V.I., Gržetić D. J., Marinković A.: *Lignin based microspheres for effective dyes removal: Design, synthesis and adsorption mechanism supported with theoretical study*, - Journal of Environmental Management, Vol. 326, Part B, 2023, pp. 116838, (IF(2021)=8,910; ISSN 0301-4797), DOI: [10.1016/j.jenvman.2022.116838](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116838).
2. **Salih R.**, Banjanac K., Vukočić A., Gržetić J., Popović A., Veljković M., Bezbradica D., Marinković A.: *Acrylic modified kraft lignin microspheres as novel support for immobilization of laccase from M. thermophila expressed in A. oryzae (Novozym® 51003) and application in degradation of textile dyes*, - Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 11, No. 1, 2023, Article number 109077, (IF(2021)=7,968; ISSN 2213-2929), DOI: [10.1016/j.jece.2022.109077](https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109077).

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

Д Е К А Н

Проф. др Петар Ускоковић

ДV

На основу чл. 40. став 3. Закона о високом образовању, чл. 112. став 3. Статута Универзитета у Београду, чл. 88. став 3. Статута ТМФ-а и чл. 52. Правилника о докторским студијама ТМФ, на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 11.05.2023. године, донета је

О Д Л У К А

о именовању Комисије за одбрану докторске дисертације

Именује се Комисија за одбрану докторске дисертације **Rabab Salih**, мастер аналитичар заштите животне средине, са темом под називом „Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима (Lignin microspheres as adsorbents for textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)“, у саставу:

1. Др Маја Ђолић, доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет,
2. Др Дејан Безбрадица, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет,
3. Др Јелена Гржетић, виши научни сарадник Војнотехничког института.

Одлуку доставити: Одлуку доставити: члановима Комисије, Универзитету у Београду, Служби за наставно-студентске послове и Архиви Факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Петар Ускоковић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Рабаб Салих (Rabab Salih)

Одлуком Научно-наставног већа Технолошко-металуршког факултета бр. 35/19 од 02.02. 2023 године, именовани смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације кандидата Рабаб Салих (Rabab Salih), мастер аналитичар за заштиту животне средине, под насловом

„Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима (Lignin microspheres as adsorbents for textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)“

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

- **Школске 2018/2019.** године, кандидат Рабаб Салих, мастер аналитичар за заштиту животне средине, је уписала докторске студије на катедри за Инжењерство заштите животне средине на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду. До 2019. године положила је све испите предвиђене планом и програмом студија, са просечном оценом 8,17 током студија, укључујући и завршни испит на тему „Биолошки третмани отпадних вода применом реактора високе ефикасности (Biological treatment of wastewaters using high-efficiency reactors), који је одбранила септембра 2021. године са оценом 10, чиме је остварила 81 ESPB поена. Ментор на одбрани завршног рада био је ред. проф. Универзитета у Београду, др Александар Маринковић.
- **15.11.2022.** кандидат Рабаб Салих (Rabab Salih), мастер аналитичар за заштиту животне средине, је предложила тему докторске дисертације под називом „Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима (Lignin microspheres as adsorbents for textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)“.
- **22.11.2022.** на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду донета је одлука број 35/275 о именовању чланова Комисије за оцену подобности теме и кандидата Рабаб Салих (Rabab Salih), мастер аналитичар за заштиту животне средине, под називом „Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима (Lignin microspheres as adsorbents for textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)“.
- **29.12.2022.** на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду донета је одлука о прихватању теме докторске дисертације под називом „Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима (Lignin microspheres as adsorbents for textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)“, а за менторе именовани су др Александар Маринковић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет и др Катарина Бањанац, научни сарадник Иновационог центра Технолошко-металуршког факултета у Београду доо (Одлука број 35/331).
- **23.01.2023.** Веће научних области техничких наука дало је сагласност на предлог теме

„Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима (Lignin microspheres as adsorbents or textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)“ кандидата Рабаб Салих (Rabab Salih), мастер аналитичар за заштиту животне средине, (Одлука бр. 61206-174/2-23).

- **02.02.2023.** на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду донета је одлука о именовању чланова Комисије за оцену докторске дисертације Рабаб Салих (Rabab Salih), мастер аналитичар за заштиту животне средине, под називом „Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима (Lignin microspheres as adsorbents or textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)“ (Одлука бр. 35/19).

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство и ужој научној области Инжењерство заштите животне средине за коју је матичан Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. Ментори су др Александар Маринковић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, ужа научна област Органска хемија, и др Катарина Бањанац, научни сарадник Иновационог центра Технолошко-металуршког факултета у Београду доо, ужа научна област Биохемијско инжењерство и биотехнологија, који су на основу претходно објављених научних радова и научноистраживачког искуства компетентни да руководе изработом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Рабаб Салих (Rabab Salih) је рођена 20.10.1985. године у Алзавија (Alzawiyah), држава Либија (Libya). Рабаб Салих је дипломирала 2009. године на Природно-математичком факултету у Алзавија, држава Либија. Током 2010. године завршила је међународни курс за компјутерске програме (енгл. International Computer Driving Licence - ICDL) (Excel, Word, PowerPoint, Access, Internet), као и курс обуке у медицинској лабораторији, болница Алзавија и обуку из области серологије у Националном центру медицинских наука. Мастер студије, у области заштите животне средине, завршила је на Универзитету ФУТУРА 2017. године, у Републици Србији. Школске 2018/2019. године, Рабаб Салих је уписала докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, смер Инжењерство заштите животне средине. Положила је све испите као и завршни испит на докторским студијама. Говори арапски и енглески језик.

У новембру 2022. године пријавила је тему за израду докторске дисертације Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета.

Рабаб Салих (Rabab Salih) је коаутор два рада у међународним часописима категорије M21, као и једног саопштења на скупу међународног значаја (M33).

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација Рабаб Салих (Rabab Salih) написана је на 128 страна са пратећим документима, и садржи 6 поглавља, 37 слика, 4 шеме, 28 табела и 212 литературних навода. Докторска дисертација се састоји из следећих поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак и Литература, уз изводе на српском и енглеском језику. Кандидат је уз текст дисертације приложио прилоге, биографију и додатке прописане правилима Универзитета о подношењу докторских теза на одобравање. По својој форми и садржају поднети рад задовољава све стандарде Универзитета у Београду за докторску дисертацију.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

Наслов докторске дисертације јасно је формулисан и указује на садржај истраживања, док је у резимеу приказан кратак преглед остварених резултата, као и научни допринос резултата истраживања.

У **Уводу** дисертације образложени су предмет и циљеви истраживања, научна заснованост и допринос докторске дисертације. Истакнуто је порекло и токсичност јона тешких метала и текстилних боја у води, значај пречишћавања отпадних вода и развој нових природних адсорпционих материјала пореклом из отпадних сировина. Предмет истраживања ове докторске дисертације односи се на оптимизацију поступка синтезе микросфера на бази лигнина (б-ЛМС) полазећи од крафт лигнина модификованог акрилном киселином (лигнин-акрилат), и синтетисаних акрилних умреживача из природних извора, триметилпропан-триакрилата (ТМПТА), и испитивање могућности примене б-ЛМС за ефикасно уклањање текстилних боја: Малахит зелено (Malachite Green – MG), Тартразин (Tartrazine – Т), и Метил црвено (Methyl Red - MR), из воде процесом адсорпције.

Описан је и значај примене природног материјала на бази лигнина ЛМС-ДЕГДМА, тј. лигнина модификованог акрилном киселином и умреживачем диетиленгликол-диметакрилатом ДЕГДМА, као носача за имобилизацију ензима, и то пре свега комерцијалног препарата лаказа Novozyme® 51003 (произвођача Novozyme, Bagsværd, Данска). Испитана је примена добијеног имобилисаног ензимског препарата у деградацији текстилних боја (Lanaset® violet B, Lanaset® blue 2 R и Acid Green 40 Ciba®, као и смеше ове три текстилне боје). Поменуте текстилне боје спадају у органске загађујуће материје и у значајној мери су присутне у отпадним водама, и то пре свега у отпадним водама текстилне, папирне, фармацеутске индустрије и др. Представљен је план истраживања са посебним нагласком на оптимизацију процеса имобилизације лаказе Novozyme® 51003 на лигнинске микросфере ЛМС-ДЕГДМА, са циљем добијања имобилисаног ензимског препарата повећане каталитичке активности и могућности употребе у више реакционих циклуса приликом разградње изабраних антрахинонских текстилних боја.

У **Теоријском делу** дисертације обрађено је порекло и добијање лигнина, приказана је структура, физичко-хемијска својстава, поступци изоловања различитих врста лигнина, метода функционализације лигнина и примена лигнина у пречишћавању воде, дат је опис метода синтеза микросфера на бази лигнина и поступака модификације. Такође је приказан литературни преглед досадашњих истраживања посвећених могућностима примене биоадсорпционих материјала на бази лигнина у пречишћавању вода, као и начина за уклањање одабраних текстилних боја.

Представљени су ензими лаказе (ЕС 1.10.3.2), њихово откриће, природни извори и функција у ћелији. Дат је и преглед својстава лаказа кроз приказ њихове класификације, структурних својстава и каталитичког механизма, као и физичко-хемијских карактеристика ензима. Такође, дат је и преглед примене лаказа у разним индустријама (текстилна, прехранбена, фармацеутска и папирна индустрија, козметика, производња биосензора и биогорива) и у заштити животне средине (биоремедијација отпадних вода). Наредно поглавље теоријског дела посвећено је имобилизацији ензима. Дефинисана су најважнија својства имобилисаних ензима (као што су каталитичка активност, специфичност према супстрату и стабилност добијеног имобилисаног ензимског препарата), након тога описане су и методе које се примењују за имобилизацију ензима. На крају, дат је и преглед могуће примене лаказе у уклањању органских загађивача из отпадних индустријских вода, биоремедијацији као и у обезбојавању индустријских текстилних боја.

У наставку Теоријског дела дато је порекло и токсичност текстилних боја у води, Описане су методе које се користе за аналитичко одређивање боја у воденим системима. Приказане су познате методе пречишћавања загађених вода са посебним освртом на адсорпцију. Дате су теоријске основе процеса адсорпције, адсорпционих изотерми, кинетике и термодинамике.

Укратко су описане коришћене методе за карактеризацију адсорбената. За оптимизацију синтезе адсорбената и адсорпционих експеримената коришћена је метода одзивних површина. Такође, представљени су различити модели за адсорпцију у шаржном систему и колони, као и статистички критеријуми за оцену успешности моделовања процеса адсорпције.

У **Експерименталном делу** наведени су материјали и реагенси који су коришћени за синтезу, модификацију и оптимизацију синтетисаних адсорбената, као и за уклањање текстилних боја током адсорпционих експеримената. У првом делу представљена је синтеза, акрилоил модификованог лигнина и б-ЛМС микросфера. Описани су услови извођења адсорпционих експеримената у зависности од масе адсорбента, температуре, времена и рН вредности. Приказана је метода коришћена за оптимизацију припреме адсорбената и адсорпционих експеримената, као и експеримената десорпције тј. поновне употребе искоришћених адсорбената у додатним циклусима адсорпције. Описани су поступци, наведене методе и инструменталне технике примењене при карактеризацији узорака пре и након процеса адсорпције. Описане су методе примењене за моделовање процеса адсорпције, као и примењене статистичке методе. Осим тога проширење примене б-ЛМС је остварено увођењем сулфатних група при чему је добијен високо ефикасан адсорбент б-ЛМС-OSO₃H (b-LMS-OSO₃H) погодан за уклањање катјона и катјонских боја.

Описана је процедура синтезе лигнин микросфера ЛМС-ДЕГДМА и процедура која је коришћена за имобилизацију ензима у циљу одређивања ензимске активности, како за слободан ензим тако и за имобилисан ензимски препарат. Описана је и процедура за одређивање концентрације протеина и методе за дефинисање типа успостављених интеракција између ензима и носача (десорпциони експерименти). Описане су и методе коришћене за анализу разградње одабраних текстилних боја са слободном и имобилисаном лаказом (спектрофотометријска и HPLC метода). На крају овог поглавља, представљена је метода која је била примењена за испитивање стабилности имобилисаног препарата лаказе у реакцијама разградње текстилних боја.

У поглављу **Резултати и дискусија** анализирали су добијени резултати. Приказани су резултати синтезе: модификација лигнина акрилном киселином са циљем добијања винил реактивног деривата, као и синтезе б-ЛМС микросфера поступком инверзне суспензионе радикалске кополимеризације између лигнина-акрилата и акрилног реактанта, биотриметилпропан-триакрилата (ТМПТА), у циљу добијања порозних б-ЛМС микросфера. Приказан је поступак оптимизације добијања адсорбената применом методе одзивних површина. Потврђена је могућност примене добијених материјала у процесима адсорпције текстилних боја. Одређене су и протумачене адсорпционе изотерме, кинетички и термодинамички параметри процеса и извршено је моделовање процеса адсорпције у шаржном систему и у колони. Представљени су резултати статистичке анализе коришћењем статистичке методе анализе варијансе АНОВА (ANOVA). Описани су резултати карактеризације адсорбената пре и након процеса адсорпције. Приказани су резултати испитивања у шаржном и проточном систему, као и моделовање процеса, што је показало висок степен слагања што је потврдило могућност шире употребе микросфера као адсорбената. Приказани су резултати десорпције и поновне употребе адсорбента у више циклуса. Такође је предложен механизам адсорпције текстилних боја, што је додатно описано применом теоријских израчунавања.

Након успешне синтезе и карактеризације лигнин микросфера (ЛМС-ДЕГДМА добијених модификацијом крафт лигнина са акрилном киселином и диетиленгликол-диметакрилатом (ДЕГДМА), извршена је оптимизација имобилизације лаказе из *Myceliophthora thermophila* са експресијом и *Aspergillus oryzae* (Novozym® 51003, произвођача Novozyme, Bagsværd, Данска), односно испитан је утицај рН раствора на концентрацију везаних протеина и каталитичку активност лаказе имобилисане на ове микросфере, а све са циљем одређивања оптималног рН самог процеса имобилизације. Након одређивања оптималне рН за имобилизацију лаказе на ЛМС-ДЕГДМА, извршено одређивање каталитичке и специфичне

активности, као и принос имобилизације активности лаказе имобилисане на ЛМС-ДЕГДМА, уз варирање концентрације понуђених протеина и времена имобилизације. Праћена је и кинетика имобилизације (одређивањем концентрације имобилисаних протеина и приноса имобилизације протеина) као и утицај кључних параметара однос концентрације ензима и носача на ефикасност процеса имобилизације. Ови резултати су искоришћени и за постављање хипотеза о механизму имобилизације лаказе на ЛМС-ДЕГДМА.

Након завршене оптимизације процеса имобилизације лаказе на ЛМС-ДЕГДМА, имобилисани ензимски препарат најбољих карактеристика је примењен у реакцији разградње изабраних антрахинонских текстилних боја (Lanaset® violet B (C.I. Acid Violet 109 (AV 109)), Acid Green 40, Ciba® и Lanaset® blue 2R), које имају сложену ароматичну хемијску структуру, а представљају органске загађујуће материје. Одређиван је степен деколоризације боја, као и могућност поновне употребе добијеног имобилисаног препарата у 5-7 реакционих циклуса у зависности од коришћене боје. Током овог испитивања, осим ензимске разградње боја, детектована је адсорпција боја на ЛМС-ДЕГДМА микросфере. Такође испитивана је и могућност примене имобилисаног препарата лаказе у обезбојавању смеше која се састојала од све три испитиване текстилне боје и која представља модел ефлуент. Успешност разградња одабраних текстилних боја уз помоћ лаказе имобилисане на ЛМС-ДЕГДМА је праћена спектрофотометијски и HPLC методом.

У поглављу **Закључак** приказани су најважнији закључци изведени на основу испитивања представљених у претходним поглављима који одговарају постављеним циљевима докторске дисертације.

У делу **Литература** наведене су све референце цитиране у докторској дисертацији као и референце кандидаткиње Рабаб Салих које су проистекле из ове дисертације.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Докторска дисертација Рабаб Салих се односи на актуелну и савремену тему истраживања због примене отпадне биомасе из индустрије прераде папира за синтезу нових адсорпционих материјала природног порекла за пречишћавање отпадних вода. Током израде дисертације коришћен је винил реактивни облик крафт лигнина. Крафт лигнин представља јефтину сировину примењиву за уклањање јона тешких метала, оксианјона, и органских загађујућих материја из воде применом адсорпције. Модификацијом лигнина и његовим коришћењем за синтезе адсорбената облика који олакшава манипулацију (као што је сферичан облик) значајно проширује њихове могућности примене у реалним процесима пречишћавања отпадних вода. Због тога синтетисан је нов адсорбент на бази акрилоил модификованог крафт лигнина и биобазираног умреживача триметилпропан-триакрилата што даје значајан допринос проширењу метода и примене нових адсорбената на бази отпадног материјала из индустрије папира и картона (крафт лигнина) који се ефикасно могу користити за уклањање текстилних боја из воде. Хемијским модификацијама крафт лигнина побољшана је реактивност у циљу његовог коришћења током процеса умрежавања тј. синтезе б-ЛМС.

Дефинисани су оптимални услови процеса адсорпције у шаржном систему, као и у колони, у циљу постизања ефикасног уклањања текстилних боја. Објашњени су утицаји различитих услова процеса на ефикасност адсорпције (маса адсорбента, температура, време контакта, рН вредност). Урађена је детаљна карактеризација добијених адсорбената. Потврђена је могућност десорпције и поновне употребе искоришћених адсорбената.

Испитана је примена б-ЛМС адсорбента у колони на лабораторијском нивоу, и добијен је добар степен усаглашености експерименталних резултата са резултатима моделовања.

Имајући на уму чињеницу да је загађење животне средине и вода једно од највећих глобалних проблема, као и да досада коришћени поступци за уклањање загађујућих материја из вода нису довољно ни економични ни ефикасни, јавља се потреба за развијањем нових

метода које укључују примену биокатализатора тј. ензима. Конкретно лаказе су се показале као добар избор за примену у биоремедијацији отпадних вода из разлога што имају способност да оксидују различита ароматична једињења (орто- и пара-дифенолна, и аминокатехолна једињења, полифеноли, полиамини, лигнин, и арилдиамини). Антрахинонске текстилне боје, присутне у индустријским отпадним водама спадају у загађујуће материје, па је њихова разградња лаказом испитивана у овој дисертацији. Додатно треба имати на уму да би се ензими могли успешно примењивати у биоремедијацији, мора се обезбедити њихова стабилност под најчешће неповољним условима. Овај проблем може се превазићи имобилизацијом ензима, чиме се обезбеђује побољшање карактеристика ензима (каталитичка активност и стабилност), употреба ензима у више реакционих циклуса и могућност физичке сепарације ензима из реакционог медијума. Генерално, на ефикасност имобилизације ензима утичу услови имобилизације (pH, температура, време, концентрација протеина) и физичко-хемијске карактеристике носача и структура ензима. Максимална ефикасност процеса имобилизације ензима се постиже његовом оптимизацијом тј. одређивањем оптималне pH, времена, концентрације понуђених протеина и др. Из свих наведених разлога, у оквиру ове дисертације, извршено је испитивање могућности разградње 3 антрахинонске, текстилне индустријске боје као и смеше ових боја (модел ефлуент), комерцијалним препаратом лаказа из *Myceliophthora thermophila* са експресијом у *Aspergillus oryzae* (Novozym® 51003, Bagsværd, Данска), како слободном лаказом, тако и имобилисаном на микросфери на бази лигнина.

У оквиру ове дисертације, имобилизација лаказа је вршена на модификоване микросфере на бази лигнина ЛМС-ДЕГДМА, које су синтетисане и окарактерисане (термогравиметријском анализом (TGA) и инфрацрвеном спектроскопском анализом (FTIR)). Поступак синтезе се састојао из две фазе, у првој фази је крафт лигнин модификован акрилном киселином (која је добијена из фруктозе), а у другој фази акрил модификован крафт лигнин је третиран са диетиленгликол-диметакрилатом (ДЕГДМА). Извршена је оптимизација имобилизације лаказе на ЛМС-ДЕГДМА и за одабран имобилисан препарат најбољих карактеристика испитана је његова примена у више реакционих циклуса у разградњи изабраних антрахинонских текстилних боја. Код свих испитаних текстилних боја (Lanaset® violet B (C.I. Acid Violet 109 (AV 109)), Acid Green 40, Ciba® и Lanaset® blue 2R) детектована је разградња слободном и имобилисаном лаказом, са максималним степенима деградације од око 40 % и 85-95 %, редом. Лаказа имобилисана на ЛМС-ДЕГДМА разграђивала је највећом брзином Acid Green 40, Ciba® боју, јер је степен деколоризације од 90 % достигнут већ за 45 минута. Затим, имобилисан препарат лаказе је успешно примењен у разградњи смеше ове 3 индустријске боје, са постигнутим готово потпуним обезбојењем узорака. Препарат је показао стабилност током примене у 5 до 7 узастопних реакционих циклуса узависности од коришћене текстилне боје (у случају Lanaset® violet B је показао стабилност у 7 реакционих циклуса, док је у случају осталих боја било 5 реакционих циклуса). Сви добијени и представљени резултати у склопу ове дисертације потврђују велике могућности примене лаказе имобилисане на ЛМС-ДЕГДМА за разградњу антрахинонских текстилних боја, као и у биоремедијацији отпадних вода.

На основу прегледа литературе може се закључити да су истраживања у оквиру ове дисертације у складу са светским истраживањима, што указује на значај и савременост проучавање проблематике. Приказани резултати истраживања дају значајан и оригиналан допринос примени модификованих биоадсорбената на бази лигнина пореклом из отпадних сировина за уклањање текстилних боја поступцима адсорпције и ензиматске деградације.

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације истовремено решавају проблематику решавања једног дела отпадних индустријских токова из производње папира и картона (крафт лигнин) који има употребну вредност у синтези нових материјала за пречишћавање отпадних вода економски исплативим биоадсорбентима. Примењени приступ истраживању поштује глобалне принципе одрживог развоја и циркуларне економије.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У оквиру ове докторске дисертације цитирано је 212 литературних навода, од којих већина припада међународним часописима највишег ранга, што је омогућило да се представи стање у испитиваној научној области и да се сагледа актуелност проблематике. Савремена истраживања публикована у реномираним научним часописима су приказана, анализирана и дискутована и изведени су закључци који су дали добар увид у могућност примене синтетисаних адсорбената и лаказе имобилисане на микросфере на бази лигнина, у пречишћавању вода. Овако направљен преглед и анализа актуелне литературне периодике послужили су као основ за истраживања која су спроведена у овој докторској дисертацији. Преглед литературе која је употребљавана у току истраживања, образложење предложене теме дисертације и објављени радови кандидата наведени у пријави, указују на адекватно познавање актуелног стања у овој области истраживања.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

При изради дисертације извршена је карактеризација синтетисаних адсорпционих материјала применом следећих инструменталних техника:

- Нуклеарна магнетна резонантна спектроскопија (НМР) је успешно коришћена за карактеризацију лигнина модификованог акрилном киселином,
- Успешност модификације лигнина, синтезе б-ЛМС и б-ЛМС-OSO₃H и присутних функционалних група (фенолне, хидроксилне итд.) је одређена применом волуметријских и инструменталних метода (УВ),
- Морфологија материјала је испитана методом скенирајуће електронске микроскопије (FE–SEM), (енгл. *Scanning Electron Microscopy, SEM*),
- Текстурална својства су одређена применом БЕТ методе (енгл. *Brunauer–Emmett–Teller, BET*),
- Тачка нултог наелектрисања је одређена применом потенциометријске методе, (енгл. *The Point of Zero Charge, pH_{pzc}*),
- Фазни састав је одређен применом рендгенске фотоелектронске спектроскопије (енгл. *X ray photoelectron spectroscopy, XPS*),
- Термогравиметријска анализа (енгл. *Thermogravimetric analysis, TGA*) је коришћена за испитивање термичке стабилности материјала,
- Идентификација функционалних група је вршена применом инфрацрвене спектроскопске анализе (енгл. *Attenuated Total Reflectance Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, ATR–FTIR*) и Раманске спектроскопије,
- Концентрације боја пре и након адсорпције биће одређене применом ултраљубичасте-видљиве спектроскопије (енгл. *UV/Vis spectrophotometry*) и Течне хроматографије високих перформанси (енгл. *High Performance Liquid Chromatography, HPLC*),
- Концентрација јона тешких метала одређена је применом Атомске апсорпционе спектроскопије (енгл. *Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*).

Употребом софтвера Design-Expert, Software Version 9 (Stat-Ease, Inc. 2021 E. Hennepin Ave. Suite 480 Minneapolis, USA) извршено је планирање експеримената у циљу оптимизације синтезе адсорбента, а графички приказ предикције резултата адсорпције применом статистичке методе одзивних површина (енгл. *Response Surface Methodology, RSM*). Статистичка метода анализе варијансе (АНОВА) из овог програмског пакета коришћена је за анализу добијених резултата и тестирање слагања теоријских и експерименталних резултата. Имобилизација лаказе на ЛМС-ДЕГДМА је извршена применом модификованих метода које се могу пронаћи у релевантним литературним изворима, као и применом оригиналних процедура оптимизованих у оквиру овог експерименталног рада.

За анализу каталитичке активности добијених имобилисаних ензимских препарата

примењена је стандардна спектрофотометријска метода за одређивање активности лаказе тј. праћена је реакција оксидације комерцијалног супстрата 2,2'-азино-bis-(3-етилбензотиазолин-6-сулфонске киселине), АБТС-а. За одређивање концентрације имобилисаних протеина коришћена је метода по Бредфорду (Bradford).

Да би се испитао тип интеракције које су формиране између лаказе и изабраних носача у експерименту десорпције, имобилисани препарат третиран је одвојено са 1 % раствором Triton™ X-100 и 1 М раствором CaCl₂, након чега је одређивана преостала активност стандардном спектрофотометријском методом.

Обезбојавање индустријских боја праћено је у одређеним временским интервалима, а промена боје узорка је одређивана спектрофотометријски, мерењем апсорбанце на λ_{max} за сваку боју. За квантификацију разградње текстилних боја слободном и имобилисаном лаказом, коришћена је течна хроматографија високих перформанси (HPLC).

3.4. Применљивост остварених резултата

Оригинални резултати који су остварени при изради ове дисертације пружају могућност примене модификованог крафт лигнина за синтезу б-ЛМС као био-адсорбента за успешно уклањање текстилних боја из воде. Примењеним додатним модификацијама микросфера на бази лигнина са сулфатним групама додатно су побољшана адсорпциона својства материјала за уклањање катјона и катјонских боја. Такође, након процеса адсорпције искоришћени адсорбент може се поново користити у неколико циклуса адсорпције. На основу резултата испитивања процеса адсорпције у шаржном систему и колони, уз подршку моделовања, сагледана је могућност потенцијалне примене адсорбената у реалним условима.

На основу прегледа литературних података и експерименталних резултата приказаних у оквиру ове дисертације, може се закључити да је остварен значајан допринос у примени имобилисане лаказе у разградњи антрахинонских текстилних боја. Установљено је да применом лаказе имобилисане на микросфере на бази лигнина (ЛМС-ДЕГДМА) остварује се ефикасна деградација текстилних боја (85-95 %) током 5-7 узастопних реакционих циклуса. Доказано је да након нултог циклуса највећи допринос даје ензимска разградња док је адсорпција као пратећи процес занемарљива. Лаказа имобилисана на ЛМС-ДЕГДМА разграђивала је смешу текстилних боја са постигнутим готово потпуним обезбојењем узорака (степен деколоризације око 90 %).

Сви добијени резултати потврђују велике могућности примене лаказе имобилисане на ЛМС-ДЕГДМА, у биоремедијацији, за разградњу индустријских отпадних вода.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Кандидат Рабаб Салих (Rabab Salih) је током израде докторске дисертације испољила је изузетну стручност у реализацији експеримената и коришћењу различитих техника и метода, а при анализи резултата је показала самосталност, систематичност и креативност. Експериментални део ове дисертације рађен је на ТМФ-у, на катедрама за Органску хемију и Биохемијско инжењерство и биотехнологију. Кандидат има изузетну склоност ка експерименталном раду и инжењерски приступ у развоју и реализацији експерименталних и аналитичких техника. На основу досадашњег залагања и постигнутих резултата Комисија је мишљења да кандидат поседује све квалитете неопходне за самостални научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Научни допринос, на основу остварених резултата приказаних у оквиру ове докторске дисертације, огледа се у следећем:

- Оптимизована је метода синтезе адсорпционог материјала из природног полимера (крафт лигнин) у облику високо порозних микросфера б-ЛМС, чиме је добијен материјал са унапређеним адсорпционим својствима за ефикасно уклањање текстилних боја,
- Са циљем проширења примењивости б-ЛМС синтетисане су б-ЛМС-OSO₃H микросфере, где услед увођења сулфатних група повећава се њихов потенцијал за уклањање катјона и катјонских боја,
- Карактерисани су полазни и модификовани материјали пре и после процеса адсорпције текстилних боја из воде,
- Дефинисани су и објашњени утицаји параметара процеса (маса адсорбента, температура, време контакта, рН вредност) на ефикасност адсорпције,
- Адсорпциони резултати су моделовани применом различитих адсорпционих модела (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich), а одређени су и кинетички параметри применом различитих модела (псеудо-први, псеудо-други, други, Elovich, Dunwald-Wagner, Homogeneous Solid Diffusion Model, и Urano Tachukawa),
- Применом Вант Хофових (Van't Hoff) једначина одређени су термодинамички параметри процеса адсорпције,
- Детаљно је анализиран механизам адсорпције на основу експерименталних резултата и теоријских израчунавања (семи-емпиријски ниво). Квантно-механичка израчунавања су примењена са циљем одређивања интензитета интеракција полутанта и функционалним групама лигнина присутних у б-ЛМС,
- Извршено је моделовање процеса адсорпције у колони применом семи-емпиријских једначина (енгл. Bohart-Adams, Yoon-Nelson, Thomas) као и ПСДМ модела (енгл. *Pore Surface Diffusion Model, PSDM*),
- Применом дифузионих кинетичких модела процењени су отпори који утичу на укупну брзину процеса адсорпције,
- Испитивање адсорпције у колони и моделовање процеса су потврдили могућност употребе б-ЛМС адсорбента у реалним условима примене,
- Испитана је успешност десорпције у односу на десорпционо средство и услове,
- Утврђено је да су оптимални услови за имобилизацију лаказе на ЛМС-ДЕГДМА микросфере: време 1 h, рН 5.0 и иницијална концентрација протеина 100 mg/g носача,
- У реакцији са АВТС-ом, лаказа имобилисана на ЛМС-ДЕГДМА је испољила максималну каталитичку активност од 283 IU/g носача при концентрацији понуђених протеина од 200 mg/g носача. Максимална концентрација везаних протеина је постигнута за 30 минута, док је за постизање максималне каталитичке активности било потребно да имобилизација траје 2 h,
- Максимална специфична активност од 6.42 IU/mg везаних протеина и највећи принос имобилизације активности од 45 % остварени су при концентрацији протеина од 55 mg/g носача. Закључено је да је велики удео протеина везан на лигнинске микросфере у активној конформацији,
- Деградација Lanaset[®] violet B боје имобилисаним ензимским препаратом је била ефикасна са оствареним приносом од 90 % за 24 h. Слободна лаказа је испољила ефикасност од 45 %, док је 42 % ове боје адсорбовало на модификоване лигнинске микросфере за 24 h. Намеће се закључак да је имобилизацијом повећан афинитет лаказе ка деградацији ове текстилне боје,
- Ефикасност деградације Lanaset[®] blue 2R и C.I. Acid Green 40 је износила око 85 %. Уочено је да је за деградацију боје Acid Green 40 било потребно 45 минута, док је у случају боја Lanaset[®] violet B and blue 2R деколоризација трајала 3 и 2 h, редом. Може се извести закључак да деградација ове 3 боје зависи од времена трајања реакције и од структуре тј молекулске масе антрахинонских боја,
- Лаказа имобилисана на ЛМС-ДЕГДМА је испољила добру стабилност приликом деградације смеше ове 3 боје током 5 узастопних реакционих циклуса,
- Добијени биоадсорпциони материјали су примењиви за пречишћавање вода богатим

јонима, оксианјонима и органским загађујућим материјама чиме се значајно доприноси заштити животне средине и очувању водних ресурса.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Прегледом доступне научне литературе која описује процесе адсорпције органских загађујућих материја и имобилизацију лаказе на конвенционалне носаче, модификоване носаче нано-димензија и модификоване носаче од природних материјала, као и разматрањем резултата проистеклих из истраживања у оквиру ове докторске дисертације може се закључити да добијени адсорбент б-ЛМС и имобилисан препарат (лаказа имобилисана на микросфере на бази лигнина (ЛМС-ДЕГДМА) у потпуности задовољавају неопходне услове за примену у процесима адсорпције и биоремедијације отпадних вода.

4.3. Верификација научних доприноса

Кандидат Рабаб Салих (Rabab Salih), мастер аналитичар заштите животне средине, је резултате истраживања добијене у оквиру израде своје докторске дисертације потврдила објављивањем радова у часописима међународног значаја. Резултати истраживања проистекли из ове дисертације објављени су до сада у оквиру два рада у научним часописима међународног значаја (два рада M21 категорије). Кандидат се током израде дисертације бавио истраживачким радом у оквиру уже научне области инжењерства заштите животне средине и биохемијског инжењерства и биотехнологије.

Рад у врхунском међународном часопису (M21)

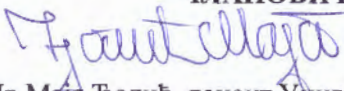
1. **Salih R.**, Veličković Z., Milošević M., Pavlović P. V., Cvijetić I., Sofrenić V.I., Gržetić D. J., Marinković A.: *Lignin based microspheres for effective dyes removal: Design, synthesis and adsorption mechanism supported with theoretical study*, - Journal of Environmental Management, Vol. 326, Part B, 2023, pp. 116838, (IF(2021)=8,910; ISSN 0301-4797), DOI: [10.1016/j.jenvman.2022.116838](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116838).
2. **Salih R.**, Banjanac K., Vukoičić A., Gržetić J., Popović A., Veljković M., Bezbradica D., Marinković A.: *Acrylic modified kraft lignin microspheres as novel support for immobilization of laccase from *M. thermophila* expressed in *A. oryzae* (Novozym® 51003) and application in degradation of textile dyes*, - Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 11, No. 1, 2023, Article number 109077, (IF(2021)=7,968; ISSN 2213-2929), DOI: [10.1016/j.jece.2022.109077](https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109077).

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

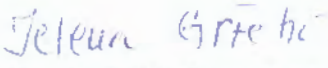
На основу претходно изнетих разматрања резултата докторске дисертације Рабаб Салих (Rabab Salih), мастер аналитичара заштите животне средине, под називом „**Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима (Lignin microspheres as adsorbents for textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)**“, сматрамо да су испуњени сви циљеви и задаци рада на овој тези и да она својим садржајем и квалитетом значајно доприноси области Технолошког инжењерства, што је и потврђено објављивањем радова у међународним часописима. Такође, комисија је мишљења да је кандидат испољио изузетну научно-истраживачку способност у свим фазама израде ове докторске дисертације. Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета да се докторска дисертација под називом „**Лигнин микросфере као адсорбенти за уклањање текстилних боја и носачи за имобилизацију ензима (Lignin microspheres as adsorbents for textile dyes removal and supports for immobilization of enzymes)**“ кандидата Рабаб Салих (Rabab Salih), прихвати, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду. Такође, да се након завршетка ове процедуре, кандидат позове на усмену одбрану докторске дисертације пред Комисијом у истом саставу.

Београд, 08.03.2023. године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ


1. Др Маја Болић, доцент Универзитета у Београду,
Технолошко-металуршки факултет,


2. Др Дејан Безбрадица, редовни професор Универзитета у
Београду, Технолошко-металуршки факултет,


3. Др Јелена Гржетић, виши научни сарадник Војнотехничког
института.