

Факултет Технолошко-металуршки

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

35/197
(Број захтева)
04.09.2023.
(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 Барбара (Инес) Калебић
(име, име једног од родитеља и презиме)

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

пријавио је докторску дисертацију под називом:
Површинска модификација и функционализација природног зеолита – клиноптилолита

из научне области:	Инжењерство заштите животне средине			
Универзитет је дана	31.08. 2021.	својим актом под бр.	61206-3209/2-21	дао сагласност на предлог теме докторске дисертације
која је гласила:				

Површинска модификација и функционализација природног зеолита – клиноптилолита

Име и презиме ментора: др Невенка Рајић, редовни професор
Име и презиме ментора 2: др Лидија Ђурковић, редовни професор

Комисија за оцену докторске дисертације именована је на седници одржаној 11.05.2023. одлуком факултета под бр. 35/94 , 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 Давор Љубас	редовни професор	Инжењерство заштите животне средине	Свеучилиште у Загребу, Факултет стројарства и бродоградње
3.	Др Наташа Новак Тушар	редовни професор	Инжењерство материјала	Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanosti v okolju

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

Датум стављања извештаја Комисије и докторске дисертације на увид јавности 19.07.2022.

Наставно-научно веће факултета усвојило је извештај Комисије за оцену докторске дисертације на седници одржаној дана 24.08.2023.

Комисија за одбрану докторске дисертације именована је на седници одржаној 24.08.2023.

одлуком факултета под бр. 35/191, у саставу:

	Име и презиме члана комисије	звање	научна област	Установа у којој је запослен
1.	Др Никола Шкоро	виши научни сарадник	Физика чврстог стања	Институт за физику
2.	Др Маја Ђолић	доцент	Инжењерство заштите животне средине	ТМФ
3.	Др Владимир Павићевић	ванредни професор	Инжењерство заштите животне средине	ТМФ
4.	Др Давор Љубас	редовни професор	Инжењерство заштите животне средине	Свеучилиште у Загребу, Факултет стројарства и бродоградње
5.	Др Хрвоје Цајнер	редовни професор	Хемијско инжењерство	Свеучилиште у Загребу, Факултет стројарства и бродоградње
6.	Др Вилко Мандић	ванредни професор	Неорганска хемија	Свеучилиште у Загребу, Факултет хемијског инжењерства и технологије
7.	Др Наташа Новак Тушар	редовни професор	Инжењерство материјала	Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanosti v okolju

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 24.08.2023. 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 Давор Љубас, редовни професор Свеучилишта у Загребу, Факултет стројарства и бродоградње, и др Наташа Новак Тушар, редовни професор, Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanosti v okolju о прегледу и оцени урађене докторске дисертације под називом: „**Површинска модификација и функционализација природног зеолита – клиноптилолита**“ коју је поднела **Барбара Калебић**, мастер инжењер екоинжењерства 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 Барбаре Калебић, под називом „**Површинска модификација и функционализација природног зеолита – клиноптилолита**“ Одлуком број: 61206-3209/2-21 од 31.08.2021. године.

Верификација научних доприноса:

Категорија M21a:

1. B. Kalebić, A. Bafti, H. Cajner, M. Marcius, G. Matijašić, L. Ćurković, Optimization of ciprofloxacin adsorption on clinoptilolite-based adsorbents using response surface methodology, *Nanomaterials* 13(4) (2023) 740.
2. B. Kalebić, N. Škoro, J. Kovač, N. Rajić, Regeneration of the ciprofloxacin-loaded clinoptilolite by non-thermal atmospheric plasma, *Applied Surface Science* 593 (2022) 153379.

Категорија M22:

1. B. Kalebić, J. Pavlović, J. Dikić, A. Rečnik, S. Gyergyek, N. Škoro, N. Rajić, Use of natural clinoptilolite in the preparation of an efficient adsorbent for ciprofloxacin removal from aqueous media, *Minerals* 11 (2021) 518

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 24.08.2023. године, донета је

О Д Л У К А

о именовању Комисије за одбрану докторске дисертације

Именује се Комисија за одбрану докторске дисертације **Барбаре Калечић**, мастер инжењера екоинжењерства, са темом под називом „Површинска модификација и функционализација природног зеолита – клиноптилолита“, у саставу:

1. Др Никола Шкоро, виши научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за физику,
2. Др Маја Ђолић, доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет,
3. Др Владимир Павићевић, ванредни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет,
4. Др Давор Љубас, редовни професор Свеучилишта у Загребу, Факултет стројарства и бродоградње,
5. Др Хрвоје Цајнер, редовни професор Свеучилишта у Загребу, Факултет стројарства и бродоградње,
6. Др Вилко Мандић, ванредни професор Свеучилиште у Загребу, Факултет кемијског инжењерства и технологије,
7. Др Наташа Новак Тушар, редовни професор, Univerza v Novi Gorici, Fakulteta za znanosti v okolju.

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

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Барбаре И. Калебић, мастер инжењерка екоинжењерства.

Одлуком бр. 35/94 од 11.05.2023. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације кандидата Барбаре И. Калебић, под насловом **„Површинска модификација и функционализација природног зеолита - клиноптилолита“**.

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

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1.Хронологија одобравања и израде дисертације

- 6.11.2019. Барбара И. Калебић, мастер инжењерка екоинжењерства, уписала је докторске академске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Инжењерство заштите животне средине.
- 15.06.2021. Кандидаткиња подноси Факултету пријаву теме за израду докторске дисертације под називом: „Површинска модификација и функционализација природног зеолита – клиноптилолита“.
- 29.06.2021. на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета донета је Одлука број 35/141 о именовању Комисије за оцену подобности теме кандидата Барбаре Калебић, мастер инжењерка екоинжењерства, за израду докторске дисертације под називом: „Површинска модификација и функционализација природног зеолита – клиноптилолита“.
- 8.07.2021. на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета донета је Одлука број 35/178 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата и одобравању израде докторске дисертације Барбаре Калебић, мастер инжењерка екоинжењерства, под називом: „Површинска модификација и функционализација природног зеолита – клиноптилолита“, а за ментора ове докторске дисертације именована је др Невенка Рајић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.
- 31.08.2021. на седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата је сагласност на Одлуку бр. 35/178 Технолошко-металуршког факултета (Одлука 02:61206-3209/2-21).

- 02.06.2022. на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета донета је одлука којом се додељује и други ментор, др Лидија Ћурковић, редовни професор Факултета стројарства и бродоградње Свеучилишта у Загребу
- 4.07.2022. на седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата је сагласност на претходну Одлуку Технолошко-металуршког о именовању и другог ментора, др Лидија Ћурковић, редовни професор Факултета стројарства и бродоградње Свеучилишта у Загребу (Одлука 02:61206-2830/2-22).

1.3. Биографски подаци о кандидату

Барбара (Инес) Калебић рођена је 14.12.1994. године у Загребу где је завршила основну школу и гимназију. Основне студије на Факултету хемијског инжењерства и технологије Свеучилишта у Загребу (Хрватска), студијски програм Екоинжењерство, уписала је школске 2013/2014. године, а завршила у децембру 2016. године. Мастер студије на Факултету хемијског инжењерства и технологије Свеучилишта у Загребу, студијски програм Екоинжењерство, уписала је школске 2016/2017. године, а дипломирала у септембру 2018. године. Докторске студије уписала је школске 2019/2020. године на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијском програм Инжењерство заштите животне средине, и на Факултету стројарства и бродоградње Свеучилишта у Загребу, студијски програм Инжењерство материјала на којима је тренутно у статусу редовног студента.

Барбара Калебић је аутор два рада у међународним часописима изузетних вредности (M21), једног рада у истакнутом међународном часопису (M22), шест саопштења са међународних скупова штампаних у целини (M33) и три саопштења са међународних скупова штампаних у изводу (M34). Говори течно енглески језик, а служи се и француским језиком.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата Барбаре Калебић, мастер инжењер екоинжењерства, под називом: „Површинска модификација и функционализација природног зеолита – клиноптилолита“ написана је на 105 нумерисаних страна, у оквиру којих се налази 48 слика, 20 табела и 211 литературних навода. Докторска дисертација садржи следећа поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултате и дискусију, Закључак и Референце. Поред тога, дисертација садржи Сажетак на енглеском и српском језику, Продужени сажетак на хрватском језику, Садржај, Листу слика, Листу табела и Листу скраћеница. На крају дисертације наведена је Биографија кандидата, као и Изјава о ауторству, Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и Изјава о коришћењу.

По својој структури и садржају, рад задовољава стандарде Универзитета у Београду за докторску дисертацију и Свеучилишта у Загребу за двојне међународне докторске радове.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У поглављу Увод дат је преглед теоријских основа на чијим се принципима заснива дисертација, приказани су предмет и циљ докторске дисертације и истакнут је значај спроведених истраживања. Истраживања обухвата синтезу и карактеризацију адсорбена на бази природног зеолита – клиноптилолита и примену добијених адсорбена у експериментима адсорпције антибиотика ципрофлоксацина из водених раствора. Поред тога, испитана је физичко-хемијска стабилност припремљених адсорбена и њихова биолошка активност у односу на патогене микроорганизме. У сврху утврђивања потпуне ефикасности адсорбена, испитана је регенерација засићених адсорбена. За регенерацију је осмишљен третман у коме је употребљена нискотемпературна плазма при атмосферском притиску.

Теоријски део подељен је на пет тематских целина: 1) Загађење воде органским микрозагађивачима, 2) Кратак преглед третмана обраде отпадне воде, 3) Структурна својства природних зеолита, 4) Примена клиноптилолита и 5) Регенерација засићених адсорбена.

У првој тематској целини дат је приказ стања и доступност воде за пиће у свету, извора загађења као и ризика и последица загађења воде на животну средину и здравље људи. Такође, истакнута је опасност од загађења воде органским микрозагађивачима, као и њихов негативан утицај на целокупну животну средину. У овом делу дат је и приказ директива Европске уније које су у вези са регулацијом загађења одређеним врстама загађујућих материја са посебним освртом на органске микрозагађујуће супстанце - антибиотике.

У другој целини дат је сажет приказ поступака прераде отпадне воде са нагласком на методе које су у употреби, или нове поступке који се испитују за уклањање антибиотика из вода. Приказана су основна структурна и хемијска својства ципрофлоксацина - антибиотика који је у спроведеним истраживањима коришћен као модел органског микрозагађивача.

У трећој целини дат је приказ структуре природних зеолита са детаљнијим освртом на физичкохемијска својства и потенцијалну употребу клиноптилолита за синтезу нових адсорбена.

У четвртој целини дат је литературни преглед примене природних зеолита, пре свега клиноптилолита, у процесу адсорпције загађујућих материја. Посебан нагласак је дат на механизам везивања органских микрозагађивача за адсорбенсе на бази минерала. Такође, дат је и литературни преглед резултата испитивања адсорпције ципрофлоксацина помоћу различитих врста адсорбена. Приказани су и различити начини модификације клиноптилолита којима се може побољшати адсорпциона ефикасност овог зеолита. Описани су поступци који укључују методе физичке и хемијске модификације и њихова ефикасност

у погледу повећања адсорпционе ефикасности. Детаљније су описани поступци модификације клиноптилолита солима гвожђа и графен оксидом.

Пета целина обухвата литературни преглед метода које се примењују за регенерацију истрошених адсорбена. Дат је детаљан приказ термичких, хемијских и биолошких поступака. Такође, дат је кратак приказ врста плазме и третмана на бази плазме. Детаљније је приказана примена плазме у модификацијама минерала као о самом механизму деловања плазме.

У Експерименталном делу приказана су физичкохемијска својства зеолитског туфа који је коришћен у експериментима као и листа употребљених реагенса. Описани су поступци синтезе нових адсорбена као и методе карактеризације материјала. Детаљно је описано добијање адсорбена који садржи магнетне наночестице гвожђе(III)-оксида. Поред методе копреципитације коришћена је и метода кристализације наночестица потпомогнута микроталасима. Описан је поступак синтезе композита који садржи магнетне наночестице гвожђе(III)-оксида и графен-оксида ултразвучним третманом. За карактеризацију добијених адсорбена коришћене су следеће методе: рендгенска дифракција праха (РДП), трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ) као и електронска микроскопија спрегнута са емисионом спектрометријом (СЕМ/ЕДС), Мосбауеровом спектроскопија (МС), термогравиметријска анализа и деривативна термогравиметријска анализа (ТГ/ДТГ), рендгенска фотоелектронска спектроскопија (РФС), адсорпционо/десорпциона анализа азотом (БЕТ), инфрацрвена спектроскопија са Фурије трансформацијом трансформацијом (ФТИР), Раман спектроскопија (РС) као и магнетна мерења и мерења зета потенцијала. Адсорпциона ефикасност синтетисаних адсорбена, кинетика и термодинамика адсорпције ципрофлоксацина испитани су у воденом раствору. Испитан је утицај количине адсорбена, вредности рН, почетне концентрације ципрофлоксацина, температуре као и времена контакта. Концентрација ципрофлоксацина у раствору одређивана је УВ-Вис спектрофотометром на 278 nm. Такође, процес адсорпције ципрофлоксацина оптимизован је помоћу дизајн експеримента (енгл. Design of Experiment) коришћењем централно композитног дизајна са пет независних варијабли на три нивоа. Кинетика адсорпције праћена је кинетичким моделима - Лагергренов модел псеудо првог и другог реда, као и Вебер-Морисов дифузионим моделом. За анализу адсорпционих изотерми коришћене су једначине Фрондлиха и Лангмира.

Излуживање ципрофлоксацина са адсорбена испитано је у воденом раствору натријум-хлорида. Такође, испитана је микробиолошка активност адсорбена засићених ципрофлоксацином у односу на патогене микроорганизме – *E. coli* и *S. aureus*, са циљем потенцијалне употребе у дезинфекцији воде. Описан је и поступак регенерације адсорбена нискотемпературном плазмом на атмосферском притиску, као и коришћени плазма извор те методе за карактеризацију плазме - оптичка емисиона спектроскопија и мерење снаге извора.

У поглављу Резултати и дискусија приказани су резултати истраживања који су груписани у пет тематских целина:

1. Карактеризација синтетисаних адсорбенаса

Методе карактеризације обухватале су: 1) одређивање минералног састава зеолитског туфа и капацитета катјонске измене као и карактеризацију свих синтетисаних адсорбенаса. Резултати карактеризације синтетисаних адсорбенаса упоређени су са резултатима за немодификован клиноптилолит. Такође, упоређени су резултати два поступка модификације у којима долази до кристализације наночестица гвожђе(III)-оксида на површини клиноптилолита: поступак копреципитације и кристализација потпомогнута микроталасима. РДП анализом утврђено је присуство нових кристалних фаза као и да модификација није довела до промена у структури клиноптилолита. Мосбауер спектроскопијом, ТЕМ анализом и електронском дифракцијом на одређеној површини клиноптилолита, утврђено је присуство наночестца магнетита добијених поступком копреципитације, док је у случају кристализације потпомогнуте микроталасима показано присуство различитих кристалних фаза гвожђа(III)-оксида. СЕМ/ЕДС анализом утврђен је елементни састав адсорбенаса. РПС методом високе резолуције као и Раман спектроскопијом доказано је присуство графен-оксида. Термичка својства адсорбенаса испитана су термогравиметријском анализом, док је БЕТ анализом одређена специфична површина и запремина пора. Мерење зета потенцијала показало је да адсорбенси, као и полазни клиноптилолит имају негативно наелектрисану површину у испитиваном распону рН вредности (2–12). Такође, испитана су и магнетска својства адсорбенаса након импрегнације клиноптилолита наночестицама магнетита. Резултати су показали да сви адсорбенси показују магнетска својства што олакшава њихову сепарацију из течне фазе.

2. Испитивање кинетике и термодинамике адсорпције ципрофлоксацина

У оквиру ове целине приказана је оптимизација процеса адсорпције ципрофлоксацина на синтетисаним адсорбенсима. Оптимизација је извршена помоћу статистичке методе дизајна експеримента. Испитан је утицај почетне концентрације ципрофлоксацина, рН-вредности, температуре, времена контакта и врсте адсорбенса на количину адсорбованог ципрофлоксацина, односно капацитет адсорпције (q_t , mg g^{-1}). Резултат добијеног статистичког модела (анализа варијанци – АНОВА) показали су да су за процес адсорпције најзначајнији следећи параметри: почетна концентрација ципрофлоксацина, рН-вредност и врста адсорбенса. Након оптимизације процеса, приказан је ефекат испитиваних независних варијабли на адсорпциони капацитет преко 3Д-одзивних површина. Такође, приказан је утицај количине адсорбенса, рН-вредности и почетне концентрације ципрофлоксацина на адсорпциону ефикасност (%). Ефикасност континуално расте с порастом количине адсорбенса и почетне концентрације ципрофлоксацина, показује максимум при вредности рН=5. Кинетику адсорпције најбоље описује Лагергренов модел псеудо другог реда, док је на основу резултата примене Вебер-Морисовог модела закључено је да дифузија није лимитирајући корак у процесу адсорпције ципрофлоксацина. За све испитиване адсорбенсе, адсорпција је брз процес. Током 10 минута контакта, за све адсорбенсе везује се око 90% равнотежне количине адсорбата. Термодинамика адсорпције испитана је адсорпционим изотермама. Адсорпција се за све испитиване температуре најбоље може описати Ленгмировом изотермом. Добијене вредности P_L параметра потврђују да је адсорпција фаворизован процес.

3. Испитивање могућности излуживања адсорбованог ципрофлоксацина

У оквиру ове целине испитано је излуживање адсорбованог антибиотика са испитиваних адсорбена са у воденом раствору. Концентрација ципрофлоксацина у раствору праћена је УВ-Вис спектрометром. Такође, испитана је и постојаност импрегнираног магнетита на површини клиноптилолита мерењем концентрације јона гвожђа у раствору атомском адсорпционом спектрометријом. Концентрација јона гвожђа била је испод граница детекције инструмента, а мерења присуства ципрофлоксацина у води указала су да је ципрофлоксацин за површину адсорбенса највећим делом (више од 80%) везан хемисорпцијом.

4. Антибактеријска активност утрошених адсорбена са

У оквиру ове целине испитана је могућност примене утрошених адсорбена са у процесу дезинфекције воде. Резултати испитивања антибактеријске активности утрошених адсорбена са према *E. coli* и *S. aureus* показали су јаку антибактеријску активност према оба соја бактерија, нарочито према *E. coli*.

5. Регенерација адсорбена са помоћу плазма-третмана

У овом поглављу испитана је регенерација утрошених адсорбена са како би били економски и еколошки учинковити. Испитана је иновативна метода регенерације нетермалном плазмом на атмосферском притиску. Поред карактеризација плазме, приказани су и резултати регенерације засићених адсорбена са кроз 5 циклуса. Добијени резултати указују на ефикасност примењене методе као и начињеницу да се нетермална плазма може употребити у регенерацији адсорбена са на бази зеолита.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

У данашње време, загађеност водних ресурса је проблем на глобалном нивоу. У водама се нашао присутан како чврст отпад, тако и различите врсте растворљивих супстанци. Присуство органских загађујућих супстанци изазива нарочиту забринутост с обзиром да је реч о тешко разградивим једињењима, или о продуктима разградње, који су присутни скоро у свим фазама хидролошког циклуса што представља ризик по здравље људи, животиња и животну средину у целини. Поред тога, несташица воде је растући проблем и стим у вези, развој нових, иновативних поступака за уклањање загађујућих супстанци из воде постаје један од приоритета одрживог развоја. Од нових технологија се очекује да ефикасно уклоне загађујуће супстанце и спрече њихову поновну акумулацију у животној средини. Савремени поступци пречишћавања отпадне воде морају да омогуће њихову поновну употребу у индустрији, пољопривреди па чак и у људској потрошњи.

Последњих деценија, услед превелике употребе антибиотика, ове органске супстанце налазе пут до површинских и подземних вода. С обзиром да је годишња потрошња

антибиотика широм света у порасту, неке врсте антибиотика, као што су амоксицилин и ципрофлоксацин, агенције за заштиту животне средине Европске уније уврстиле су међу супстанце чије је присуство у води неопходно пратити због токсичног ефекта по организме у води и/или здравље људи.

Поред релативно једноставног извођења и једноставне уградње у постојеће третмане, процес адсорпције има велики потенцијал када је у питању уклањање органских микрозагађујућих супстанци (ОМС). Поред чињенице да различите врсте материјала (минерали, биљни отпад) показују добра адсорпциона својства, за процес адсорпције важна је и могућност утицаја на сам механизам адсорпције тако што ће се утицати на врсту интеракција ОМС - адсорбенс.

Када је у питању примена процеса адсорпције, главни недостаци овог процеса представљају сепарација и регенерација адсорбенса. Међутим, развој адсорбенса са магнетним својствима значајно олакшава не само сепарацију, већ и регенерацију која је неопходна да би адсорбенс био исплатив. Најчешће примењене методе регенерације укључују хемијске и термичке поступке који имају своје недостатке у виду додатне потрошње енергије као коришћења реагенса штетних по животну средину. Поред тога, обе врсте регенерације обично се изводе у више корака што доприноси смањењу ефикасности адсорбенса и повећава оперативне трошкове.

Предмет ове тезе имао је за циљ развој нових, ефикасних, еколошки прихватљивих и исплативих адсорбенса на бази природног зеолита – клиноптилолита. Савременост и оригиналност ове тезе огледају се у модификацији једног природног зеолита - клиноптилолита наночестицама магнетита и нанолистовима графен-оксида. Модификација наночестицама магнетита изведена је на два начина: ко-преципитацијом и новом поступком, уз помоћ микроталаса што је допринело скраћењу времена кристализације. Импрегнација графен-оксида извршена је помоћу ултразвучних таласа. Добијени адсорбенси детаљно су окарактерисани савременим методама карактеризације и испитани у процесу адсорпције на различитим температурама, за различите почетне концентрације ципрофлоксацина.

У регенерацији истрошених адсорбенса први пут је примењена хладна плазма, на атмосферском притиску која је дала одличне резултате. У поновљеним циклусима адсорпције/регенерације, ефикасност адсорбенса остала је очувана.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

При писању дисертације, Барбара Калебић је искористила 211 литературних навода, који у потпуности одговарају теми и указују на актуелност истраживања. Већина наведених референци су научни радови новијег датума који су објављени у међународним часописима највишег ранга.

Резултати спроведених истраживања који су приказани у наведеним референцама коришћени су у планирању експерименталног рада, анализи и дискусији добијених резултата као и у извођењу релевантних закључака. Обим коришћене литературе као и објављени радови из ове тезе указују да Барабара Калебић поседује неопходна знања из области истраживања.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

За модификацију наночестицама магнетита и нанолистовима графен-оксида примењени су поступци копреципитације и кристализације у присуству микроталаса. Нови и иновативни поступак примене микроталаса значајно је скратио време синтезе (са 1 сат на 5 мин) а тиме и потрошњу енергије. Поређење резултата ова два постука извршено је помоћу Мосбаурове спектроскопије. Импрегнација графен-оксидом извршена је из дисперзије графен-оксида, применом ултразвучних таласа. Присуство графен-оксида утврђено је применом Раман спектроскопије.

Адсорбенси су детаљно окарактерисани применом следећих метода: рендгенска дифракција праха за одређивање минералног састава и кристалиничности клиноптилолита након модификације; термичка анализа за проучавање термичке стабилности и интеракција између ципрофлосацина и површине адсорбенаса, електронска микроскопија у комбинацији са енергетско-дисперзивном спектроскопијом за одређивање минералних фаза и морфологије површине адсорбенаса. Трансмисиона електронска микроскопија и електронска дифракција на одабраној површини адсорбенаса за одређивање величине наночестица магнетита на површини клиноптилолита, као и за испитивање њихове кристалиничности.

Специфична површина одређена је БЕТ методом, док је за анализу расподеле пора коришћена БЈХ (Barrett-Joyner-Halenda) метода. Наелектрисање површине адсорбенаса одређено је мерењем зета потенцијала за различите вредности рН. Различите функционалне групе су окарактерисане инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом и Рамановом спектроскопијом да би се испитале интеракције ципрофлосацина и адсорбенаса. Анализе рендгенске фотоелектронске спектроскопије коришћене су да би се испитао профил концентрација ципрофлосацина на адсорбенсима.

Статистичка анализа је примењена на резултате добијене у експериментима адсорпције да би се утврдили оптимални параметри за процес адсорпције. Статистичка анализа је укључивала анализу варијансе (АНОВА), предвиђање коефицијената регресије, методологију површине одговора и коришћење контурних дијаграма.

Истражен је третман плазмом за регенерацију адсорбенаса. Третмани нискотемпературном плазмом (НТП) изведени су употребом диелектричног баријерског пражњења на атмосферском притиску у ваздуху. Рендгенском фотоелектронском спектроскопијом утврђено је да се адсорбовани ципрофлосацин скоро у потпуности разлаже. Коришћењем НТП на атмосферском притиску, капацитет адсорпције истрошених адсорбенаса је скоро потпуно обновљен, уз очување почетне кристалне структуре клиноптилолита. Закључено је

да НТП као иновативни приступ у регенерацији адсорбенса ефикасан, економичан и еколошки прихватљив поступак.

3.4. Применљивост остварених резултата

Остварени резултати упућују на закључак да се процес адсорпције, у коме би се користили адсорбенси на бази клиноптилолита чија је површина функционализована магнетитом и графен-оксидом, могу употребити у оквиру постројења за пречишћавање отпадних вода, пре свега оних из фармацеутске индустрије, али и санитарних отпадних вода које такође садрже антибиотике. Један од споредних резултата који је произашао из ове тезе је и закључак да адсорбенс засићен ципрофлоксацином има антибактеријска својства према патогеним бактеријама те се може користити у терцијарној обради отпадних вода као дезифицијенс.

Процес адсорпције је брз као и сама регенерација засићеног адсорбенса која користи иновативну технику - нискотемпературну плазму на атмосферском притиску. Ово значајно доприноси ефикасности поступка обраде отпадне воде.

3.5. Оцена способности кандидата за самостални научни рад

Барбара Калебић је током израде дисертације показала склоност ка истраживачком раду, стручност и способност у коришћењу, припреми и реализацији експеримената, као и коришћењу различитих метода карактеризације и критичкој анализи добијених резултата. На основу приступа истраживањима која су спроведена у оквиру ове тезе, као и квалитета остварених резултата, Комисија сматра да Барбара Калебић испуњава све неопходне предуслове за самосталан научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Из ове докторске дисертације проистекла су три (3) рада: два (2) рада у међународном часопису изузетних вредности (M21a), један рад у истакнутом међународном часопису (M22), и пет (5) саопштења са међународних скупова штампаних у изводу (M34). Резултати истраживања у оквиру ове докторске дисертације имају значајан научни допринос, при чему се може издвојити следеће:

- Утврђено је да природни клиноптилолит богат калцијумом из српског лежишта Сланци може се трансформисати у ефикасне, еколошки прихватљиве и економски исплативе адсорбенте за примену у пречишћавању отпадних вода.
- Коришћен је нови начин површинске модификације материјала помоћу микроталаса.

- Детаљно су окарактерисани адсорбенци употребом савремених метода карактеризације.
- Оптимизован је адсорпциони капацитет адсорбенса према ципрофлоксацину методологијом површине одговора кроз централни композитни факторски дизајн.
- Утврђен је механизам адсорпције који укључује електростатичке интеракције и реакцију измене јона између катјонског облика ципрофлоксацина и негативно наелектрисане површине клиноптилолита.
- Одређено је да највећи адсорпциони капацитет показује клиноптилолит чија је површина функционализована магнетитом и графен-оксидом.
- Изведена карактеризација извора плазме доказала је стабилност својстава плазме у различитим третманима са потрошњом енергије од 2,5 V.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

У тези су јасно дефинисани циљеви истраживања на основу којих је утврђена је методологија истраживања која су спроведена у докторској тези. Увидом у доступну литературу из области тезе, као и на основу резултата који су добијени применом адекватне методологије, може се закључити да приказана истраживања представљају унапређење научних сазнања. Циљ ове докторске тезе био је развој новог, еколошки прихватљивог и економски исплативог адсорбенса на бази природног зеолита – клиноптилолита за уклањање антибиотика ципрофлоксацина из водених раствора. За модификацију је изабран клиноптилолит као један од најдоступнијих природних зеолита (такође, минерални ресурс Републике Србије), док је ципрофлоксацин широко употребљиван антибиотик из групе флуорохинолона. Површина клиноптилолита је функционализована различитим поступцима од којих је функционализација микроталасима први пут испитана у овој тези. Добијени адсорбенци детаљно су окарактерисани савременим техникама, а резултати критички сагледани у односу на литературно доступне. Такође, детаљно је анализирана кинетика и термодинамика адсорпције, уз претходну анализу оптималних услова процеса адсорпције. Коначно, у тези је за регенерацију предложен нов, иновативан поступак. Третман ниско температурном плазмом на атмосферском притиску, по први пут је испитан за регенерацију адсорбенса на бази минерала који је засићен органским загађујућим супстанцама.

4.3. Верификација научних доприноса

Категорија M21a:

1. B. Kalebić, A. Bafti, H. Cajner, M. Marcijuš, G. Matijašić, L. Ćurković, Optimization of ciprofloxacin adsorption on clinoptilolite-based adsorbents using response surface methodology, *Nanomaterials* 13(4) (2023) 740.

2. B. Kalebić, N. Škoro, J. Kovač, N. Rajić, Regeneration of the ciprofloxacin-loaded clinoptilolite by non-thermal atmospheric plasma, *Applied Surface Science* 593 (2022) 153379.

Категорија М22:

3. B. Kalebić, J. Pavlović, J. Dikić, A. Rečnik, S. Gyergyek, N. Škoro, N. Rajić, Use of natural clinoptilolite in the preparation of an efficient adsorbent for ciprofloxacin removal from aqueous media, *Minerals* 11 (2021) 518

Категорија М34:

4. B. Kalebić, A. Bafti, H. Cajner, L. Ćurković, 2022 “Removal of ciprofloxacin from aqueous solution using clinoptilolite-based adsorbents”. At: *First Central and Eastern European Conference on Physical Chemistry & Materials Science (CEEC-PCMS1)*, 26–30 July – poster
5. B. Kalebić, A. Bafti, G. Matijašić, D. Ljubas, L. Ćurković, 2022 “Removal of ciprofloxacin using zeolite-based adsorbents: Adoption kinetics, mechanism, and regeneration of the spent adsorbents”. In: *Book of Abstracts of the Novelty's Final Conference*, eds. Sandra Babić, Dragana Mutavdžić-Pavlović, Hrvoje Kušić and Mira Petrović, pp. 50–53. Dubrovnik, Croatia, 11–12 May
6. B. Kalebić, J. Pavlović, J. Dikić, A. Rečnik, N. Škoro, N. Rajić, 2021. “The efficiency of natural clinoptilolite for ciprofloxacin removal from aqueous media”. In: *Proceedings of the 9th Croatian-Slovenian-Serbian Symposium on Zeolite (9. CSSSZ)*, eds. Ivona Nuić, Matjaž Mazaj and Aleksandra Daković, pp. 68–71, Split, Croatia, 23–25 September (ISSN: 2584-3176)
7. B. Kalebić, J. Pavlović, J. Dikić, A. Rečnik, S. Gyergyek, N. Rajić, 2021 “A novel zeolite-based adsorbent for ciprofloxacin removal from water media”. At: *The 8th Federal European Zeolite Association (FEZA2021) Virtual Conference*, online, 5–9 July
8. B. Kalebić, J. Pavlović, N. Rajić, 2020 “Clinoptilolite as a perspective low-cost adsorbent for removal of organic micropollutants from wastewater”. In: *Proceedings of the International Conference on Energy, Environment and Storage of Energy (ICEESEN2020)*, eds. Selahaddin Orhan Akanus and Sebahattin Unalan, pp. 420–423. Kayseri, Turkey, 19–21 November (ISBN: 978-625-409-147-6)

9. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Истраживања у оквиру ове докторске тезе припадају научној области Технолошке науке за коју је Технолошко-металуршки факултет, Универзитета у Београду, матична установа. Ментори ове докторске дисертације су др Невенка Рајић редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет и др Лидија Ћурковић, редовни професор Свеучилишта у Загребу, Факултет стројарства и бродоградње. Теза је урађена у оквиру међународног пројекта Хоризонт 2020: програм истраживања и иновација у оквиру споразума о гранту Marie Skłodowska-Curie бр. 812880 – NOVELTIES ITN-EJD пројекат. На основу изнетог, Комисија сматра да су предмет, циљеви, методе, актуелност и значај докторске тезе Барбаре И. Калебић, мастер

инжењерка екоинжењерства, јасно дефинисани и научно засновани. Ова теза даје значајан научни допринос научној области Инжењерства заштите животне средине. Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду да се докторска теза под насловом: „**Површинска модификација и функционализација природног зеолита - клиноптилолита**“, Барбаре И. Калебић прихвати, и након увида јавности упути на коначно усвајање на Веће научних области техничких наука Универзитета у Београду, као и да се након завршетка процедуре, кандидаткиња позове на усмену одбрану.

У Београду, 14.06.2023. год.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

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

2. Др. Давор Љубас, ред. проф
Свеучилиште у Загребу, Факултет стројарства и бродоградње

3. Др. Наташа Новак Тушар, ред. проф.
Универза в Нови Горици, Факултета за знаности в околју
