

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ – ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА

ПРЕДМЕТ: Извештај комисије за оцену докторске дисертације кандидаткиње Марије Д. Симић, мастер професор хемије

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду – Хемијског факултета, одржаној 10.4.2025. године, одређени су чланови Комисије за оцену докторске дисертације Марије Д. Симић, мастер професора хемије, под називом:

„Деградација бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима“

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници одржаној дана 26.10.2023. године, на захтев Хемијског факултета, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације (евиденциони број 61206-2741/4-23).

Комисија је докторску дисертацију прегледала и подноси Наставно-научном већу Хемијског факултета следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Марије Д. Симић написана је на 103 стране А4 формата (фонт *Times New Roman*; величина 12 pt, проред 1, маргине 2 cm) и садржи 39 слика и 13 табела. Рад обухвата следећа поглавља: Увод (2 стране), Општи део (26 страна), Циљеви истраживања (1 страна), Експериментални део (16 страна), Резултати и дискусија (40 стране), Закључци (3 стране) и Литература (15 страна). Поред наведеног дисертација садржи Захвалницу, Сажетак на српском и енглеском језику, Садржај, Списак слика, Списак табела, Листу скраћеница, Биографију кандидата, Листу радова проистеклих из дисертације, Изјаву о ауторству, Изјаву о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада и Изјаву о коришћењу. Дисертација је по својој структури и садржају у потпуности у складу са стандардима прописаним од стране Универзитета у Београду.

У Општем делу докторске дисертације, разматрани су основни аспекти који се односе на бисфенол А (енгл. *Bisphenol A*, ВРА), укључујући његова физичка и хемијска својства, примену у индустрији, као и његов утицај на животну средину и људе. У даљем разматрању, представљене су методе ремедијације отпадних вода, са акцентом на електрохемијским напредним оксидационим процесима (енгл. *Electrochemical Advanced Oxidation Processes*, EAOPs), где су детаљано описане анодна оксидације и електро-Фентонов процес.

У поглављу **Циљеви истраживања** приказани су основни циљеви докторске дисертације.

Експериментални део обухвата детаљане информације о коришћеним хемикалијама, уређајима и поступцима припреме електродног материјала. Описане су методе структурне и електрохемијске карактеризације SnO_2 -MWCNT нанокомпозита (енгл. *Tin(IV)-oxide – multiwalled carbon nanotube*, калај(IV)-оксида – вишеслојне угљеничне наноцеви), затим поступци деградације ВРА електрохемијским унапређеним оксидационим процесима, као и поступци испитивања утицаја реактивних кисеоничних врста на сам процес деградације ВРА примењеним техникама. Експериментални део обухвата и објашњење прорачуна енергетске ефикасности, степена минерализације, као и процену електрокаталитичке активности електродног материјала.

Поглавље **Резултати и дискусија** је подељено у шест целина. Прве две целине обухватају резултате структурне, морфолошке и електрохемијске карактеризације SnO_2 -MWCNT нанокомпозита. Трећа целина се односи на процену ефикасности, степена минерализације и енергетске ефикасности деградације ВРА анодном оксидацијом и електро-Фентоним процесом. Значајан део ове целине обухвата кинетичку студију коришћених процеса. У четвртој целину су идентификоване и описане реактивне кисеоничне врсте и њихов утицај на оксидацију ВРА. Претпоследња, пета целина је посвећена интермедијерима насталим током деградације ВРА и самом механизму деградације, да би у последњој, шестој целини била приказана софтверска процена токсичности ВРА интермедијера.

У поглављу **Закључци** дат је приказ доприноса ове докторске дисертације кроз једанаест главних закључака.

Поглавље **Литература** садржи 219 референци које су наведене по редоследу појављивања у докторској дисертацији.

Б. Кратак опис истраживања

У докторској дисертацији описан је развој, карактеризација и примена нове нанокомпозитне електроде (SS/SnO_2 -MWCNT) калај(IV)-оксида – вишеслојне угљеничне наноцеви на подлози од нерђајућег челика (енгл. *Stainless Steel, SS*) у оквиру електрохемијских унапређених оксидационих процеса за ефикасно уклањање ВРА из отпадних вода. Циљ истраживања је да се кроз синтезу нанокомпозитног материјала, његову детаљну карактеризацију и примену у модел раствору отпадних вода богатих сулфатима (pH 4), допринесе развоју еколошки прихватљивих и економски одрживих технологија за пречишћавање воде.

У првој фази истраживања синтетисан је нанокомпозитни материјал SnO_2 -MWCNT, који је затим нанет на подлогу од нерђајућег челика, чиме је добијена функционална анода SS/SnO_2 -MWCNT. Структурна и морфолошка карактеризација овог материјала изведена је применом неколико техника, као што су дифракција рендгенских зрака на праху (енгл. *X-Ray Powder Diffraction analysis, XRPD*), инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (енгл. *Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR*) и трансмисиона електронска микроскопија (енгл. *Transmission Electron Microscopy, TEM*). Ове анализе показале су да SnO_2 кристалише у рутилној фази са

величином честица од 10-15 nm и да се везује за MWCNT преко карбонилних и хидроксилних група које су процесом функционализације уведене у MWCNT.

Следећи корак била је електрохемијска карактеризација SS/SnO₂-MWCNT. Применом цикличне волтаметрије (енгл. *Cyclic Voltammetry*, CV), волтаметрије са линераном променом потенцијала (енгл. *Linear Sweep Voltammetry*, LSV) и спектроскопијем електрохемијске импедансе (енгл. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS), показано је да SS/SnO₂-MWCNT поседује значајно већу електроактивну површину (4,051 cm²) у односу на појединачне компоненте (SS (2,290 cm²) и MWCNT (1,620 cm²)). Такође, SS/SnO₂-MWCNT се одликује добрим балансом између електрокаталитичке активности и деградације органских загађивача.

Због наведених својстава, електрода је примењена у две EAOPs технике: анодној оксидацији и електро-Фентоновом процесу. У случају анодне оксидације, установљено је да се разградња BPA одвијала индиректним путем, преко •ОН радикала адсорбованих на површини аноде. Овај механизам је потврђен волтаметријским испитивањима, при чему није уочена директна редокс интеракција BPA са анодом. Оптимизацијом параметара процеса (густина струје 15 mA cm⁻², време третмана 300 минута), постигнута је висока ефикасност деградације BPA (92,96%) праћена кинетиком псеудо-првог реда. Поред анодне оксидације, SS/SnO₂-MWCNT је успешно примењена као анода у оквиру електро-Фентоновог процеса, у којем је, у присуству H₂O₂ и Fe²⁺, додатно појачано стварање •ОН радикала у раствору. Испитивања су показала да се у условима pH 4, при концентрацијама 30 mM H₂O₂ и 3,66 mM Fe²⁺, и густини струје од 15 mA cm⁻², постиже ефикасна минерализација BPA током 240 минута третмана. Упоредном анализом ова два процеса утврђено је да електро-Фентонов процес постиже бржу разградњу и бољу енергетску ефикасност, чиме се издваја као погоднија технологија за примену на реалним узорцима.

Посебан допринос овог рада огледа се у испитивању стабилности развијене електроде. Након 20 сати непрекидног рада у анодној оксидацији, материјал није показао значајне знаке губитка активности — минерализација BPA опала је за свега 6%, а структурна анализа није указала на промене у саставу, структури или морфологији материјала. Ово је потврдило дуготрајност и хемијску отпорност нанокомпозита, што га чини погодним за дуготрајну примену у третману отпадних вода.

Идентификацијом интермедијера насталих деградацијом BPA примењеним EAOPs методама и софтверском проценом њихове токсичности, доказано је да једињења настала деградацијом бисфенола А не показују токсичност (развојну и акутну) на тестираним врстама (кленови (енгл. *Fathead minnow*, лат. *Pimephales promelas*) и велике водене буве (лат. *Daphnia Magna*)).

Истраживање представљено у оквиру докторске дисертације пружа јасне доказе да је развијена нанокомпозитна електрода SS/SnO₂-MWCNT стабилна, електрокаталитички активна и погодна за примену у EAOPs. Њена примена у анодној оксидацији и електро-Фентоновом процесу резултира високом ефикасношћу разградње BPA, добром енергетском исплативошћу и потенцијалом за индустријску примену. Резултати овог рада могу послужити као основа за даљи развој EAOPs метода у заштити животне средине.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

ВРА је ароматично органско једињење које се широко користи у производњи пластике и епоксидних смола. Због своје способности да имитира дејство естрогена, ВРА може нарушити нормално функционисање ендокриног система, због чега представља озбиљну претњу по здравље људи и других живих организама као један од ендокриних дисруптора (енгл. *Endocrine Disrupting Chemicals*, EDCs) (1). ВРА доспева у природне водотокове углавном путем комуналних и индустријских отпадних вода. Како би се спречило загађење животне средине, неопходно је да се такве воде пречисте пре испуштања у реципијенте. Због тога се интензивно развијају нови поступци који су у складу са принципима зелене хемије и који омогућавају ефикасно и одрживо решење за уклањање ВРА из животне средине (2). Такве методе обухватају напредне оксидационе процесе (енгл. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs), који се издвајају по томе што користе електроне као „чист“ реагенс. Ови процеси омогућавају стварање високо реактивних кисеоничних врста, попут хидроксилних радикала ($\bullet\text{OH}$), који могу ефикасно разградити ВРА до мање токсичних једињења или га потпуно минерализовати до CO_2 и H_2O (3,4,5). Допринос у овој области огледа се у синтези и примени нове аноде $\text{SS}/\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$. Синтетисани материјал, колико је познато, до сада није коришћен у сврху електрохемијског третмана отпадних вода контаминираних бисфенолом А.

Синтетисани електродни материјал $\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$ примењен је као анода у два различита електрохемијска процеса за деградацију ВРА: анодној оксидацији и електро-Фентоновом процесу. Упоредна анализа експерименталних резултата добијених за новосинтетисану $\text{SS}/\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$ электроду са подацима из литературе јасно указује на потенцијал овог материјала за примену у процесима анодне оксидације ВРА. Наиме, примена $\text{SS}/\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$ електрода довела је до постизања ефикасности деградације ВРА од 99% након 5 сати третмана. У поређењу са тим, електроде засноване на SnO_2 допиране антимоном ($\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ и $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$) показују знатно нижи степен уклањања ВРА, односно 78,8% и 87,4%, према реду навођења, у временском интервалу од 6 сати. Иако модификација $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ аноде додавањем угљеничних наноцеви (CNTs) доводи до побољшања ефикасности на 95,4%, ова вредност је и даље нижа у односу на резултат постигнут са $\text{SS}/\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$ електродом, уз напомену да је третман трајао дужи за један сат (6). С друге стране, дијамантска електрода допирана бором (енгл. *Boron Doped Diamond*, BDD), која се често наводи као један од најефикаснијих анодних материјала, омогућила је потпуну деградацију ВРА (100%) у периоду од 5 сати, што је упоредиво са резултатима добијеним коришћењем $\text{SS}/\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$ електроде. Ипак, неопходно је узети у обзир високу цену синтезе и ограничену комерцијалну доступност BDD електрода, што значајно умањује њихову економску оправданост за широку примену (7).

Поређењем ефикасности деградације ВРА применом електро-Фентоновог процеса са $\text{SS}/\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$ анодом са резултатима добијеним у сличним електро-Фентон системима, могу се извући следећи закључци. Постигнута ефикасност од 99,17% са $\text{SS}/\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$ анодом је упоредива са резултатима добијеним у истраживањима у којима је као анода коришћена BDD електрода (8). Анализом података за остале анодне материјале, примећује се да су постигнути нижи резултати у односу на $\text{SS}/\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$

електроду. На пример, ефикасност деградације BPA на графитним плочицама износила је 85,7%, док је код Ti/IrO₂-RuO₂ електроде износила 93%. Ови резултати додатно потврђују конкурентност и потенцијал SS/SnO₂-MWCNT електроде као ефикасне и економичне опције за третман BPA (9,10).

На основу изнетих резултата, може се закључити да новосинтетисана SS/SnO₂-MWCNT електрода представља обећавајућу и ефикасну опцију за уклањање BPA из отпадних вода применом EAOPs метода. Иако су неке друге електроде као што су BDD или Ti/IrO₂-RuO₂ такође показале високу ефикасност, SS/SnO₂-MWCNT електрода се истиче не само по високој ефикасности већ и по својој економичности. Овај резултат чини SS/SnO₂-MWCNT электроду конкурентном алтернативом у поређењу са другим анодним материјалима. У будућности, потребно је наставити са истраживањима која ће се фокусирати на даљу оптимизацију процеса, као и на испитивање дугорочне стабилности и издржљивости ових материјала у различитим индустријским и природним условима, како би се ова технологија што шире применили у третманима отпадних вода и заштити животне средине.

1. Nakagawa Y, Tayama S. Metabolism and cytotoxicity of bisphenol A and other bisphenols in isolated rat hepatocytes. *Archives of Toxicology*. 2000;74:99–105. <https://doi.org/10.1007/s002040050659>
2. Yuan Z, Huang H, Li N, Chen D, Xu Q, Li H, et al. All-solid-state WO₃/TQDs/In₂S₃ Z-scheme heterojunctions bridged by Ti₃C₂ quantum dots for efficient removal of hexavalent chromium and bisphenol A. *J Hazard Mater*. 2021;409:125027. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.125027>
3. Choi KJ, Kim SG, Kim CW, Kim SH. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: Amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere*. 2005;58(11):1535–45. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.080>
4. Deng Y, Zhao R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. Vol. 1, *Curr Pollut Rep.*. 2015. p. 167–76. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
5. Zhang Q, Wang C, Lei Y. Fenton's oxidation kinetics, pathway, and toxicity evaluation of diethyl phthalate in aqueous solution. *J Adv Oxid Technol*. 2016;19(1):125–33. <https://doi.org/10.1515/jaots-2016-0117>
6. Wu W, Huang ZH, Hu ZT, He C, Lim TT. High performance duplex-structured SnO₂-Sb-CNT composite anode for bisphenol A removal. *Sep Purif Technol*. 2017;179:25–35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.032>
7. Wu W, Huang ZH, Lim TT. A comparative study on electrochemical oxidation of bisphenol A by boron-doped diamond anode and modified SnO₂-Sb anodes: Influencing parameters and reaction pathways. *J Environ Chem Eng*. 2016;4(3):2807–15. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.034>
8. dos Santos CA, de Souza Cruz DR, da Silva WR, de Jesus GK, Santos AF, da Cunha GC, et al. Heterogeneous electro-Fenton process for degradation of bisphenol A using a new graphene/cobalt ferrite hybrid catalyst. *Environ Sci Pollut Res*. 2021;28:23929–45. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11913-7>
9. Nadali Pishnamaz HM, Ranjbar E, Baghdadi M. Application of iron-intercalated graphite for modification of nickel foam cathode in heterogeneous electro-Fenton system: Bisphenol A removal from water at neutral pH. *Chemosphere*. 2023;339:139787.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139787>

10. Zhang Y, Chen Z, Wu P, Duan Y, Zhou L, Lai Y, et al. Three-dimensional heterogeneous Electro-Fenton system with a novel catalytic particle electrode for Bisphenol A removal. J Hazard Mater. 2020;393:120448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.067>.

Г. Објављени радови и саопштења који чине део докторске дисертације

Као резултат ове дисертације проистекла су 2 научна рада, 4 саопштења на међународним скуповима штампани у целини, 1 рад саопштен на међународном скупу штампан у изводу и 1 саопштење на скупу од националног значаја штампан у изводу:

Научни радови објављени у међународним часописима изузетних вредности (M21a)

1. **Simić MD**, Savić BG, Ognjanović MR, Stanković DM, Relić DJ, Aćimović DD, Brdarić TP. Degradation of bisphenol A on SnO₂-MWCNT electrode using electrochemical oxidation. J Water Process Eng. 2023;51:103416. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103416>

Научни радови објављени у врхунском међународном часопису (M21)

1. **Simić MD**, Brdarić TP, Savić Rosić BG, Švorc L, Relić DJ, Aćimović DD. Degradation of bisphenol A via the electro-Fenton process using nanostructured carbon-metal oxide anodes: Intermediates and reaction mechanisms study. J Environ Chem Eng. 2024;12:113369. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113369>

Радови саопштени на међународном скупу штампани у целини (M33)

1. **Simić M**, Aćimović D, Savić B, Ječmenica Dučić M, Perović I, Vasić Anićijević D, Brdarić T. The oxygen evolution reaction at tin dioxide-carbon-based electrodes. 30th International Conference Ecological Truth & Environmental Research-EcoTER'23, 20-23 June, 2023, Stara Planina, Serbia, Proceedings, 465-468, ISBN 978-86-6305-137-9
2. **Simić M**, Aćimović D, Savić Rosić B, Ječmenica Dučić M, Stojanović K, Maksin D, Bradrić T. Kinetic study of degradation bisphenol A by Fenton process. 31st International Conference Ecological Truth & Environmental Research-EcoTER'24, 18-21 June, 2024, Sokobanja, Serbia, Proceedings, 472-475, ISBN 978-86-6305-152-2
3. **Simić M**, Aćimović D, Kovačević M, Stojanović K, Savić Rosić B, Vasić Anićijević D, Brdarić T. Impact of initial concentration of H₂O₂ on BPA degradation efficiency by Fenton reagent. 17th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 23-27 September, 2024, Belgrade, Serbia, Proceedings, Volume I, 77-80, ISBN-978-86-82475-44-6
4. **Simić M**, Kovačević M, Stojanović K, Ječmenica Dučić M, Vasić Anićijević D, Brdarić T, Aćimović D. Prediction of Bisphenol A degradation pathways during electrochemical oxidation. 17th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 23-27 September, 2024, Belgrade, Serbia, Proceedings, Volume I, 81-84, ISBN-978-86-82475-44-6

Радови саопштени на међународним скуповима штампани у изводу (M34)

1. **Simić M**, Savić B, Nastasijević B, Vasić Anićijević D, Ječmenica Dučić M, Aćimović D, Brdarić T. Mass Spectrometry Detection of Intermediaries During Electrochemical Oxidation of bisphenol A. The 2nd DIFENEW International Student Conference - DISC2022, 6th December, 2022, Novi Sad, Serbia, Abstract book, 24, ISBN 978-86-6022-543-8

Научна саопштења са националних конференција штампана у извод (M64)

1. **Simić M**, Savić B, Brdarić T, Ječmenica Dučić M, Kovačević M, Vasić Anićijević D, Aćimović D. Degradation of BPA using Fenton process. 9th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem2023, 4-7th June, 2023, Kladovo, Serbia, Book of abstracts, 183, ISBN 978-86-7132-082-5

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације Марије Д. Симић је проверена 23.4.2025. године на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр. 204/22.06.2018). Помоћу програма “iThenticate”, утврђено је да количина подударања текста износи 9%. Подударности од 1% су последица општих места, дефиниција, формула и описа коришћених експерименталних метода. Преостале подударности <1% су последица цитата, личних имена и звања, библиографских података у коришћеној литератури, назива и скраћеница једињења и инструменталних техника, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из докторске дисертације, што је у складу са чланом 9. овог Правилника. Комисија сматра да је докторска дисертација Марије Д. Симић оригинална, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. Закључак

На основу свега изложеног може се закључити да је у поднетој дисертацији под насловом „Деградација бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима“ кандидаткиња, мастер професор хемије Марија Д. Симић, успешно одговорила на све постављене задатке који се тичу синтезе нанокмполитног материјала SnO₂-MWCNT, његове структурне, морфолошке и електрохемијске карактеризације, као и успешне примене SnO₂-MWCNT аноде за уклањање бисфенола А применом електрохемијских унапређених оксидационих процеса (анодна оксидација и електро-Фентонов процес) из модел отпадних вода богатих сулфатима.

Комисија сматра да резултати објављени у оквиру ове докторске дисертације представљају значајан и оригиналан научни допринос у области хемије животне средине јер је у оквиру својих истраживања по први пут применила новосинтетисану нанокмполитну анодну SnO₂-MWCNT за деградацију ВРА применом анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса.

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у оквиру два научна рада, од чега један рад објављен у међународном часопису изузетних вредности (M21a) и један рад у врхунском међународном часопису (M21), као и 4 саопштења на међународним скуповима штампани у целини (M33), један рад саопштен на међународном скупу штампан у изводу (M34) и једно саопштење на скупу националног значаја штампан у изводу (M64).

На основу свега изложеног Комисија сматра да се ова дисертација уклапа у савремене трендове хемије животне средине, те на основу свега изложеног предлаже Наставно–научном већу Универзитета у Београду – Хемијског факултета да прихвати поднету докторску дисертацију Марије Д. Симић под насловом „*Деградација бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима*“ и одобри њену одбрану.

У Београду, 08.04.2025.

Чланови комисије:

др Александар Поповић
редовни професор
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

др Далибор Станковић
ванредни професор
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

др Бранислава Савић Росић
научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“,
Институт од националног значаја за Републику Србију