

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ**

ПРЕДМЕТ: Извештај Комисије за оцену докторске дисертације Гордане Љ. Стевановић, мастер хемичара

На редовној седници Наставно научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду, одржаној дана 13. јуна 2024. године, одређени смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације кандидата Гордане Љ. Стевановић, мастер хемичара, под насловом:

„Синтеза, карактеризација и каталитичка примена нанокомпозитних кобалт-угљеничносмектитних катализатора у реакцији оксидативне деградације органских азо боја“

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је, на захтев Хемијског факултета Универзитета у Београду, на својој седници одржаној дана 27. априла 2023. године, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације под редним бројем 61206-1494/2-23. Комисија је докторску дисертацију прегледала и Наставно научном већу подноси следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Гордане Љ. Стевановић написана је на 88 страна А4 формата (фонт *Times New Roman*; величина 12 pt; проред 1; маргине 2 см), а садржи 48 слика и 8 табела. Докторска дисертација је подељена на 6 поглавља:

1. Увод (2 стране), 2. Теоријски део (29 страна), 3. Експериментални део (6 страна), 4. Резултати и дискусија (34 стране), 5. Закључак (2 стране) и 6. Литература (15 страна, 354 цитата). Поред тога дисертација садржи: насловне стране (по 1 страна) и сажетак (по 1 страна) на српском и енглеском језику, страну са именима чланова комисије (1 страна), захвалницу (1 страна), садржај (2 стране), кратку биографију кандидата (1 страна), изјаве о ауторству, истоветности (по 1 страна) и коришћењу (2 стране), списак слика (2 стране) и списак табела (1 страна).

Увод садржи предмет и циљ истраживања докторске дисертације, као и кратак осврт на актуелна истраживања која су од значаја за докторску дисертацију. Описани су проблеми загађења водених екосистема са посебним освртом на загађење отпадним водама које садрже азо боје. Осим тога, истакнута је улога напредних оксидационих процеса као метода за уклањање загађујућих супстанци из индустријских отпадних вода, као и значај употребе хетерогених катализатора са кобалтом на носачу у описаним процесима. Наглашен је значај примене глине и угљеничне фазе као носача катализатора у каталиничким процесима, поготово имајући у виду да су и глина и биополимер хитозан (прекурсор угљеничне фазе) природне и еколошки прихватљиве сировине са ниским ценама, нетоксичне и веома распрострањене у природи.

У **теоријском делу** је презентована детаљна анализа литературних података. Првих пет раздела су посвећени бојама уз детаљни преглед литературних извода и навода. Поред историјата развоја боја изложена је разлика између синтетских и природних боја, као и хемијске структуре боја, са посебним освртом на Витову теорију бојења и улогу хромофорних и ауксохромних група у апсорпцији светlostи. Такође, анализирана је примена боја у различитим гранама индустријаме са акцентом на прехранбену индустрију. Детаљно је анализирана структурна карактеристика азо боја, њихова употреба у индустријама попут прехранбене, фармацеутске, козметичке и текстилне, као и проблеми које ове боје изазивају у животној средини. Размотрени су проблеми у животној средини изазвани коришћењем синтетских боја, укључујући ефекат токсичних метаболита на водене екосистеме и здравље људи, као и отпорност боја на уobičajene методе пречишћавања отпадних вода. У шестом разделу описане су најчешће коришћене методе за уклањање боја из отпадних вода при чему је истакнут значај напредних оксидационих процеса као и потреба за проналажењем нових начина оптимизације ових процеса, што би довело до повећања ефикасности деградације загађујуће супстанце и смањења трошкова. Наглашена је предност оксидационих процеса који се базирају на сулфатним анјон радикалима у односу на напредне оксидационе процесе са хидроксилним радикалима као активним врстама. Истакнута је употреба активатора, међу којима је и кобалт, за добијање ових радикала из прекурсора. У седмом разделу дат је литературни преглед хетерогених кобалтних катализатора на носачу, као и предност употребе природних сировина као носача, док је начин увођења кобалта као активне фазе на носач описан у осмом поглављу. У наредним су разделима описана својства глине и глинених минерала са фокусом на глинени минерал смектит. Описане су структура, својства као и начини модификације смектита (раздел 9). Уведен је појам угљеник-глина нанокомпозит и описаны су начини њиховог добијања (раздел 10). Истакнуте су предности употребе биполимера хитозана за модификацију смектита и дат је литературни преглед добијања угљеничних материјала из хитозана као прекурсора (раздел 11). Последњи,

дванаesti раздео теоријског дела дефинише циљ рада.

У **Експерименталном делу** су наведени материјал, реагенси и хемикалије које су коришћене током реализације експеримената. Детаљно је описана синтеза узорака и метода за њихову карактеризацију. У оквиру овог поглавља описаны су поступак и експериментални услови извођења каталитичких тестова.

У поглављу **Резултати и дискусија** детаљно су приказани сви резултати добијени током израде ове докторске дисертације. Представљени су резултати добијени хемијском анализом, рендгенско-дифракционом анализом праха (XRPD), инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријевом трансформацијом (FT-IR), нискотемпературном физисорпцијом азота, трансмисионом електронском микроскопијом високе резолуције (HR-TEM) и фотоелектронском спектроскопијом X – зрацима (XPS) испитиваних узорака. Такође, у овом поглављу су приказани резултати каталитичких тестова оксидативне деградације тартразина при чему је испитан утицај различитих параметара (почетна концентрација боје, концентрације оксона, температура и pH) на ток и брзину испитивање реакције. Поред тога, у овом поглављу су дати резултати испитивања стабилности и регенерација катализатора са најбољим перформансама након вишеструке употребе.

Закључак даје кратак преглед резултата остварених у оквиру ове докторске дисертације.

У поглављу **Литература** су приказани научни радови, књиге и други релевантни извори са информацијама из области истраживања ове дисертације, а коришћени у њој. Ово поглавље садржи 354 литературна навода.

Б. Кратак приказ резултата

Предмет рада ове докторске дисертације био је синтеза и карактеризација материјала добијених карбонизацијом кобалт хитозан-смектитних нанокомпозита и испитивање добијених материјала као катализатора у процесу каталитичке оксидативне деградације органске загађујуће супстанце у присуству пероксимоносулфата (ПМС). Као модел загађујуће супстанце отпадних индустријских вода коришћена је азо боја тартразин.

Полазна сировина за синтезу катализатора била је бентонитна глина из рудника мрког угља Боговина са високим садржајем глиненог минерала смектита. Из полазног материјала је поступком хидросепарације издвојена фракција честица мањих од 2 μm, која је натријумски изменјена у циљу добијања хомојонске глине, погодне за даљи поступак модификације. Након тога извршена је интеркалација биополимера хитозана у међуламеларни простор натријумски изменјеног смектита, при чему је добијен хитозан-смектитни нанокомпозит. Овако добијен нанокомпозит је импрегниран јонима Co^{2+} коришћењем методе капиларне импрегнације.

Добијени материјал је карбонизован у инертој атмосфери на различитим температурама (400, 500, 600 и 700 °C). На овај начин добијени су катализатори Фентоновог типа који имају велику способност активације ПМС-а. Као извор ПМС-а коришћен је оксон (енг. *Oxone*®). Различитим физичко-хемијским методама извршена је карактеризација хемијских, текстуралних и морфолошких својстава добијених материјала у свим фазама синтезе.

Први корак у поступку карактеризације представљаје су методе које су потврдиле успешност поступка интеркалације биополимера хитозана у међуламеларни простор смектита коришћењем XRPD анализе. Уградња хитозана у међуламеларни простор смектита довела је до повећања растојања између ламела, што је регистровано као пораст d_{001} међураванског растојања на XRPD дифрактограму у односу на натријумски измењени смектит. Импрегнација хитозан-смектитног нанокомпозита јонима кобалта није довела до даље промене међураванског растојања. Карбонизација синтетисаног кобалт-хитозан-смектитног нанокомпозита на температури од 400 °C довела је до смањења d_{001} растојања, што је приписано декомпозицији хитозана у нанокомпозиту. Повећањем температуре карбонизације на 500 °C уочено је даље смањење вредности d_{001} , које затим остаје непромењено чак и при повећању температуре карбонизације нанокомпозита на 600 °C и 700 °C. FT-IR метода потврдила је присуство функционалних група на површини испитиваних катализатора које су карактеристичне за смектит и за угљенични материјал. Садржај угљеника и азота у испитиваним узорцима одређен је елементалном анализом. Садржај кобалта у испитиваним катализаторима и степен излуживања кобалта током каталитичких испитивања одређивани су применом ICP-OES. HR-TEM анализом потврђено је присуство слојевите структуре која је карактеристична за смектит, као и малих сферних наноформација честица кобалта, добро диспергованих унутар структуре катализатора. XPS анализа је потврдила присуство кобалта у Co^{3+} и Co^{2+} оксидационим стањима као и постојање $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ редокс циклуса током активације ПМС.

Испитивања оксидативне деградације тартразина у системима оксон/тартразин, катализатор/оксон/тартразин су показала да до деградације тартразина не долази уколико катализатор није присутан у систему. Повећање температуре карбонизације Со/хитозан/смектитног нанокомпозита приликом синтезе катализатора у опсегу од 400 °C до 700 °C имало је негативан утицај на степен деградације тартразина. Међутим, резултати ICP-OES анализе су показали да је излуживање кобалта из катализатора добијеног на 400 °C највеће, а да се даљим повећањем температуре карбонизације смањује. Испитивањем доприноса хомогене реакције укупном каталитичком процесу утврђено је да катализатор добијен карбонизацијом на 500 °C има најмањи допринос хомогене реакције у односу на катализаторе карбонизоване на другим испитаним температурама.

Имајући у виду резултате излуживања јона кобалта, допринос хетерогене реакције каталитичком

процесу, оптималног елементалног састава, као и текстуралних својстава, катализатор добијен карбонизацијом на 500°C одабран је као најпогоднији за дати каталиитички систем, те је због тога коришћен за сва даља испитивања.

У дисертацији је даље испитиван утицај различитих параметара (почетна концентрација боје, концентрација оксона, температура и pH) на брзину каталиитичке оксидативне деградације тартразина помоћу одабраног катализатора у присуству оксона. Ефикасност деградације је опадала са повећањем почетне концентрације тартразина, док су повећање концентрације оксона и повећање температуре реакционог раствора имали позитиван ефекат на деградацију тартразина. Утицај pH почетног раствора тартразина на каталиитичке перформансе показао је да се избрани катализатор може примењивати са високом ефикасношћу у широком опсегу почетних pH вредности реакционог раствора.

Испитивањем стабилности одабраног катализатора показано је да је он стабилан и ефикасан након 5 узастопних циклуса. Такође, утврђено је да је једноставном термичком обрадом на 500°C у инертој атмосфери могуће регенерисати коришћени катализатор, при чему је добијена активност након регенерације приближна активности добијеној током првог циклуса коришћења. На основу изведеног истраживања и резултата представљених у оквиру ове дисертације, закључује се да су материјали синтетисани карбонизацијом кобалтом импрегнисаних хитозан-смектитних нанокомпозита применљиви као активатори пероксимоносулфата при деградацији тартразина.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Различите методе и процеси су развијени за третман отпадних вода загађених синтетским бојама, међу којима се истичу напредни оксидациони процеси који укључују стварање високо реактивних хидрокси радикала током оксидационог процеса. У последњој деценији посебно се развијају напредни оксидациони процеси у којима су активна компонента сулфатни анјон радикали, који имају низ предности у односу на хидрокси радикале [1]. Као извор сулфатних анјон радикала користи се перооксимоносулфат (ПМС). Будући да је ПМС хемијски стабилан при благим условима, развијене су различите методе за његову активацију, укључујући топлоту, УВ зрачење, ултразвук, активацију јонима прелазних метала, итд. [2] Међу разматраним методама, активација јонима кобалта је показала високу ефикасност [1]. Коришћењем катализатора у чврстој фази или диспергованог на носачу превазилази се проблем секундарног загађења јонима кобалта током хомогених каталиитичких деградација. Примена носача у поступку синтезе катализатора доприноси бољој диспергованости активне фазе, хемијској стабилизацији, смањеном излуживању јона кобалта, и олакшава одвајање катализатора након процеса што

омогућава њихову поновну употребу [3]. Најчешће примењивани носачи у овом типу реакције су молекулска сита, метални оксиди и угљенични материјали [2]. Угљенични материјали су посебно значајни јер осим бољег дисперговања активних врста доприносе активирању ПМС-а захваљујући присуству различитих функционалних група, олакшавају трансфер електрона и адсорбују органске молекуле поспешујући њихов контакт са ПМС-ом који је активиран на површини. Као угљенични носачи коришћени су активни угљеник [4], угљеничне нанотубе [5], редуковани графен оксид [6] и графитни угљеник-нитрид [7]. Мана ових материјала је цена, јер њихово добијање захтева сложене процедуре и скупе реагенсе. Примена глине као природне и еколошки прихватљиве сировине у катализичким процесима је значајна како са еколошког, тако и са економског аспекта, због њене ниске цене, нетоксичности и велике распрострањености у природи. Хиbridни материјали који комбинују глинене минерале и различите органске компоненте при чему се добијају функционални нанокомпозити са синергијом својстава обе компоненте постaju све значајнији као носачи катализатора [8]. Један од праваца развоја оваквих материјала је карбонизација органске компоненте нанокомпозита при чему се добијају угљенични материјали инкорпорирани у структуру неорганске компоненте [9]. Као извор угљеника у овој дисертацији коришћен је биополимер хитозан. Предност коришћења хитозана као једне од полазних сировина за добијање катализатора је то што се добија из биоотпада који садржи хитин. Такође, због својства да адсорбује јоне прелазних метала, хитозан се често користи за синтезу метал-нанокомпозитних катализатора [10]. С обзиром на економичност и природно порекло како хитозана (из биоотпада) тако и коришћених глинених минерала, катализатори синтетисани овом методом представљају ново и ефикасно еколошко решење које се може применити у пречишћавању отпадних вода загађених азо бојама.

Главни циљ истраживања у оквиру предложене докторске дисертације је, у складу са Извештајем комисије за оцену научне заснованости теме, био синтеза и карактеризација катализатора који ће активирати ПМС у процесу катализичке оксидације органских загађујућих супстанци (азо боја) у отпадним водама. У оквиру ове дисертације су по први пут синтетисани катализатори карбонизацијом хибридног кобалт-хитозан-смектитног нанокомпозита. Оригинални допринос кандидата се огледа у коришћењу јефтиних и природних материјала као полазних сировина, бентонитне глина из домаћег налазишта „Боговина“ и хитозана који се добија из биоотпада, у сврху синтезе хетерогеног катализатора који активира оксон у процесу катализичке оксидативне деградације азо боја која до сада није описана у литератури.

Литература:

[1] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou, Environmental Science & Technology 37 (2003) 4790–4797.

<https://doi.org/10.1021/es0263792>.

- [2] J. Hou, X. He, S. Zhang, J. Yu, M. Feng, X. Li, Science of The Total Environment 770 (2021) 145311 (15). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145311>.
- [3] Y. Wang, Z. Ao, H. Sun, X. Duan, S. Wang, Applied Catalysis B: Environmental 198 (2016) 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.075>.
- [4] H. Erdem, M. Erdem, Biomass Conversion and Biorefinery 12 (2022) 3513–3524. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00963-z>.
- [5] X. Tian, L. Xiao, Journal of Colloid and Interface Science 580 (2020) 803–813. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.081>.
- [6] Y. Fan, Z. Zhou, Y. Feng, Y. Zhou, L. Wen, K. Shih, Chemical Engineering Journal 383 (2020) 123056 (14). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123056>.
- [7] L. Wang, X. Guo, Y. Chen, S. Ai, H. Ding, Applied Surface Science 467–468 (2019) 954–962. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.262>.
- [8] M. Darder, P. Aranda, C. Ruiz-Garcia, F. Fernandes, E. Ruiz-Hitzky, Advanced Functional Materials 28 (2018) 1704323 (16). <https://doi.org/10.1002/adfm.201704323>.
- [9] X. Zhao, Q.-D. An, Z.-Y. Xiao, S.-R. Zhai, Z. Shi, Chemical Engineering Journal 353 (2018) 746–759. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.171>.
- [10] H. Zhong, L. Duan, P. Ye, X. Li, A. Xu, Q. Peng, Research on Chemical Intermediates 45 (2019) 907–918. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3655-y>.

Г. Научни радови објављени у међународним часописима и саопштења са скупова који су део докторске дисертације

Резултати истраживања докторске дисертације објављени су у оквиру три научна рада у часописима са SCI листе на којима је кандидат први аутор или коаутор. Један рад објављен је у часопису категорије M21a и два рада у часописима категорије M22. Такође, резултати су презентовани на пет међународних скупова од којих су два категорије M33, а три категорије M34.

Рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a)

1. G. Stevanović, N. Jović-Jovičić, J. Krstić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, A. Popović, M. Ajduković, „*Nanocomposite Co-catalysts, based on smectite and biowaste-derived carbon, as peroxyomonosulfate activators in degradation of tartrazine*“*, Applied Clay Science*, 230 (2022), 106718 (8). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106718>.

Радови у истакнутим међународним часописима (М22)

1. M. Ajduković, G. Stevanović, S. Marinović, Z. Mojović, P. Banković, K. Radulović, N. Jović-Jovičić, „*Ciprofloxacin Adsorption onto a Smectite–Chitosan-Derived Nanocomposite Obtained by Hydrothermal Synthesis*“. Water 15 (2023) 2608 (19). <https://doi.org/10.3390/w15142608>.
2. G. Stevanović, N. Jović-Jovičić, A. Popović, B. Dojčinović, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, M. Ajduković, „*Cobalt supported chitosan-derived carbon-smectite catalyst in Oxone® induced dye degradation*“. Science of Sintering 56 (2024) 105-114. <https://doi.org/10.2298/SOS230427037S>.

Саопштења са међународних скупова штампана у целини (М 33)

1. G. Stevanović, N. Jović-Jovičić, A. Popović, B. Dojčinović, B. Milovanović, H. Šalipur, M. Ajduković, „*Kinetic and thermodinamic study of the oxidative catalytic degradation of tartrazine in the presence of Oxone® and cobalt supported chitosanderived carbon-montmorillonite*“, 16th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Republic of Serbia, pp. 137-140, September 26-30, 2022. ISBN 978-86-82475-41-5.
2. G. Stevanović, N. Jović-Jovičić, J. Krstić, A. Milutinović-Nikolić, B. Milovanović, K. Radulović, M. Ajduković, „*Cobalt supported chitosan-derived carbon-smectite composite for catalytic activation of peroxymonosulfate in water*“, 15th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Republic of Serbia, pp. 151-154, September 20-24, 2021. ISBN 978-86-82475-40-8.

Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (М 34)

1. G. Stevanović, N. Jović-Jovičić, J. Krstić, S. Marinović, P. Banković, M. Ajduković, “*Evaluation of cobalt supported chitosan-derived carbon-smectite catalysts in Oxone® induced dye degradation*“, 11th Conference on Advanced Ceramics and Application, Belgrade, Republic of Serbia, p. 37, September 18-20, 2023. ISBN 978-86-905714-0-6.
2. G. Stevanović, N. Jović-Jovičić, B. Dojčinović, A. Milutinović-Nikolić, S. Marinović, P. Banković, M. Ajduković, “*Degradation of textile dyes by Oxone® activated by cobalt supported chitosan-derived carbon-smectite catalyst*”, 22nd Annual conference “YUCOMAT 2021”, Herceg Novi, Montenegro, p. 94, August 30- September 3, 2021. ISBN 978-86-919111-6-4.
3. G. Stevanović, N. Jović-Jovičić, J. Krstić, A. Milutinović-Nikolić, S. Marinović, P. Banković, M. Ajduković, “*The influence of pH on catalytic degradation of tartrazine in presence of Oxone® activated by cobalt-supported carbon-smectite catalyst*”, 9th Conference on Advanced Ceramics and Application, Belgrade, Republic of Serbia, p. 83, September 20-21, 2021. ISBN 978-86-915627-8-6.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност ове докторске дисертације је проверена 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 7 iThenticate, утврђено је да количина подударања текста износи 6%. Подударности су последица општих места, дефиниција и поготово описа коришћених експерименталних метода, што је у складу са чланом 9. овог Правилника. На основу свега изложеног Комисија сматра да је докторска дисертација Гордане Љ. Стевановић оригинална, као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. Закључак

На основу увида у целокупну садржину поднете дисертације под насловом „Синтеза, карактеризација и каталитичка примена нанокомпозитних кобалт-угљеничносмектитних катализатора у реакцији оксидативне деградације органских азо боја“ и на основу свега што је до сад наведено у Извештају за преглед и оцену докторске дисертације, Комисија сматра да је кандидат, мастер хемичар Гордана Љ. Стевановић, успешно одговорила на све постављене задатке који се тичу синтезе кобалт-угљеничносмектитних нанокомпозита као и испитивања њихове примене као катализатора у реакцији оксидативне деградације азо боје тартразина помоћу пероксимоносулфата. Комисија сматра да опсежна испитивања и резултати објављени у оквиру ове докторске дисертације представљају значајан и оригиналан научни допринос развоју и оптимизацији хетерогених катализатора који се примењују у оксидативној деградацији азо боја. Стабилност испитаног катализатора и његова једноставна регенерација након вишеструке употребе указују на могућност широке индустријске примене у реалним системима. У овој су докторској дисертацији, а потписници сматрају то вредним помена, по први пут као полазне сировине коришћени јефтини и природни материјали, бентонитна глина из домаћег налазишта и хитозан који се добија из биоотпада, у сврху синтезе хетерогеног катализатора.

Резултати истраживања ове докторске дисертације објављени су у оквиру три научна рада у часописима са SCI листе на којима је кандидат први аутор или коаутор. Један рад објављен је у часопису категорије M21a и два рада у часописима категорије M22. Такође, резултати су презентовани у облику пет саопштења на међународним скуповима од којих су два категорије M33 а три категорије M34. Комисија сматра да резултати ове докторске дисертације представљају значајан научни допринос у области хемије и да се у потпуности уклапају у савремене трендове ове научне дисциплине.

На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду да поднету докторску дисертацију Гордане Љ. Стевановић, под насловом: „**Синтеза, карактеризација и каталитичка примена нанокомпозитних кобалт-угљеничносмектитних катализатора у реакцији оксидативне деградације органских азо-боја**“, прихвати и одобри њену одбрану.

Београд, 19.06.2024.

Комисија:

др Дубравка Релић, ванредни професор
Хемијски факултет, Универзитет у Београду

др Горан Роглић, редовни професор
Хемијски факултет, Универзитет у Београду

др Наташа Јовић-Јовичић, научни саветник
Институт за хемију, технологију и металургију-Институт од
националног значаја за Републику Србију, Универзитет у Београду

др Предраг Банковић, научни саветник
Институт за хемију, технологију и металургију - Институт од
националног значаја за Републику Србију, Универзитет у Београду