

Образац 1.

ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ
ФАКУЛТЕТ

35/247
(Број захтева)

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ВЕЋЕ НАУЧНИХ ОБЛАСТИ ТЕХНИЧКИХ НАУКА
(Назив већа научне области и коме се захтев упућује)

17.09.2020.
(Датум)

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на предлог теме докторске дисертације

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 3. Статута Универзитета у Београду („Гласник Универзитета“, број 131/06), дате сагласност на предлог теме докторске дисертације:

„Уклањање антрахинонских боја из водених раствора адсорпцијом, електрохемијском оксидацијом и вишим оксидационим процесима“

(пун назив предложене теме докторске дисертације)

НАУЧНА ОБЛАСТ: **ТЕХНОЛОШКО ИНЖЕЊЕРСТВО**
ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ:

1. Име, име једног од родитеља и презиме кандидата:

СТЕВАН (Љубинко) СТУПАР, мастер инжењер

2. Назив и седиште факултета на коме је стекао основно образовање: **Универзитет одбране у Београду, Војна Академија.**

3. Година дипломирања: 2014.

4. Назив и седиште факултета на коме је стекао мастер образовање: **Универзитет у Београду
Технолошко-металуршки факултет.**

5. Година дипломирања: 2015.

Студент је уписан на докторске академске студије школске **2015/2016.** године.

Обавештавамо Вас да је **Наставно-научно веће,** на седници одржаној **03.09.2020. године** размотрило предложену тему и закључило да је тема подобна за израду докторске дисертације.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Петар Ускоковић

Прилог:

1. Предлог теме докторске дисертације са образложењем
2. Акт надлежног тела факултета о подобности теме за израду докторске дисертације
3. Подаци о ментору.

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ

за кандидата Стевана Ступара

Име и презиме ментора: Душан Мијин

Звање: редовни професор (датум избора у звање 09.11.2011)

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. J.D. Lović, **D.Ž. Mijin**, M.B. Jovanović, O.S. Glavaški, T.M. Zeremski, S.D. Petrović, M.L. Avramov Ivić, *An investigation of tebuconazole degradation using a gold electrode*, Comptes Rendus Chimie 19 (2016) 639-645 (IF₂₀₁₆= 1,879, ISSN 1631-0748)
2. K.D. Radosavljević, J.D. Lović, **D.Ž. Mijin**, S.D. Petrović, M.B. Jadranin, A.R. Mladenović, M.L. Avramov Ivić, *Degradation of azithromycin using Ti/RuO₂ anode as catalyst followed by DPV, HPLC–UV and MS analysis*, Chemical Papers 71 (7) (2017) 1217–1224 (IF₂₀₁₅=1,326, ISSN 0366-6352)
3. **D.Ž. Mijin**, M.M. Radišić, N.Ž. Šekuljica, B.N. Grgur, *Electrochemical decolorization of C.I. Acid Orange 3 in the presence of sodium chloride at iridium oxide electrode*, Chemical Papers, 71 (11) (2017) 2173-2184 (IF₂₀₁₅= 1,326, ISSN 0366-6352)
4. P. Milanović, M.M. Vuksanović, M. Mitrić, A. Kojović, **D. Mijin**, Radmila Jančić-Hainemann, *Alumina Particles Doped With Ferric as Efficient Adsorbent for Removal of Reactive Orange 16 from Aqueous Solutions*, Science of Sintering, 50 (2018) 467-476 (IF₂₀₁₆= 0,736, ISSN 0350-820X)
5. A.M. Dugandžić, A.V. Tomašević, D.M. Dabić, N.Ž. Šekuljica, M.M. Radišić, S.D. Petrović, **D.Ž. Mijin**, *Degradation of nicosulfuron using Fenton and Fenton-like reactions*, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly 24 (3) (2018) 201–208 (IF₂₀₁₈= 0,806, ISSN 1451-9372)

Заокружити одговарајућу опцију (А, Б, В или Г):

А) У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији техникотехнолошких, природно-математичких и медицинских наука ментор треба да има најмање три рада са SCI, SSCI, AHCI или SCIE листе, као и Math-Net.Ru листе.

Б) У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији друштвено-хуманистичких наука ментор треба да има најмање три рада са релевантне листе научних часописа (Релевантна листа научних часописа обухвата SCI, SSCI, AHCI и SCIE листе, као и ERIH листу, листу часописа које је Министарство за науку класификовало као M24 и додатну листу часописа коју ће, на предлог универзитета, донети Национални савет за високо образовање. Посебно се вреднују и монографије које Министарство науке класификује као M11, M12, M13, M14, M41 и M51.)

В) У случају израде докторске дисертације према ранијим прописима за кандидате који су стекли академски назив магистра наука ментор треба да има пет радова (референци) које га, по оцени Већа научних области, квалификују за ментора односне дисертације.

Г) У случају да у ужој научној области нема квалификованих наставника, приложити одлуку Већа докторских студија о именовању редовног професора за ментора.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Датум: 26.08.2020.

М.П.

Проф. др Петар Ускоковић

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ

за кандидата Стевана Ступара

Име и презиме ментора: Бранимир Гргур

Звање: редовни професор (датум избора у звање 19.05.2010)

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. **B.N. Grgur**, *Electrochemical Oxidation of Bromides on DSA/RuO₂ Anode in the Semi-Industrial Batch Reactor for On-Site Water Disinfection*, Journal of the Electrochemical Society 16(2)(2019) E50-E61, (IF₂₀₁₉= 3.662, ISSN: 0013-4651)
2. W.M. Omyen, J.R. Rogan, B.Z. Jugović, M.M. Gvozdenović, **B.N.Grgur**, *Photo-assisted electrochemical oxidation of the urea onto TiO₂-nanotubes modified by hematite*, Journal of Saudi Chemical Society, 21(8) (2017) 990-997 (IF₂₀₁₇ = 2,456, ISSN: 1319-6103)
3. N.Ž. Šekuljica, M.M. Gvozdenović, Z.D. Knežević-Jugović, B.Z. Jugović, **B.N. Grgur**, *Biofuel cell based on horseradish peroxidase immobilized on copper sulfide as anode for decolorization of anthraquinone AV109 dye*, Journal of Energy Chemistry, 25(3) (2016) 403-408. (IF₂₀₁₆=2.594, ISSN: 2095-4956)
4. **D.Ž. Mijin**, M.M. Radišić, N.Ž. Šekuljica, B.N. Grgur, *Electrochemical decolorization of C.I. Acid Orange 3 in the presence of sodium chloride at iridium oxide electrode*, Chemical Papers, 71 (11) (2017) 2173-2184 (IF₂₀₁₇= 1,246, ISSN 2585-7290)
5. **Grgur, B.N.**, Mijin, D.T. *A kinetics study of the methomyl electrochemical degradation in the chloride containing solutions*, Applied Catalysis B: Environmental, 147 (2014) 429-438. (IF₂₀₁₄= 7.435, ISSN: 0926-3373)

Заокружити одговарајућу опцију (А, Б, В или Г):

☒ **А)** У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији техникотехнолошких, природно-математичких и медицинских наука ментор треба да има најмање три рада са SCI, SSCI, AHCI или SCIE листе, као и Math-Net.Ru листе.

Б) У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији друштвено-хуманистичких наука ментор треба да има најмање три рада са релевантне листе научних часописа (Релевантна листа научних часописа обухвата SCI, SSCI, AHCI и SCIE листе, као и ERIH листу, листу часописа које је Министарство за науку класификовало као M24 и додатну листу часописа коју ће, на предлог универзитета, донети Национални савет за високо образовање. Посебно се вреднују и монографије које Министарство науке класификује као M11, M12, M13, M14, M41 и M51.)

В) У случају израде докторске дисертације према ранијим прописима за кандидате који су стекли академски назив магистра наука ментор треба да има пет радова (референци) које га, по оцени Већа научних области, квалификују за ментора односно дисертације.

Г) У случају да у ужој научној области нема квалификованих наставника, приложити одлуку Већа докторских студија о именовању редовног професора за ментора.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Датум: 26.08.2020.

М.П.

Проф. др Петар Ускоковић

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. 31. и 32. Правилника о докторским студијама ТМФ-а на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 03.09.2020. године, донета је

О Д Л У К А

о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата
за израду докторске дисертације

Прихвата се Реферат Комисије за оцену подобности теме и кандидата и одобрава израда докторске дисертације **Стевана Ступара**, број индекса 4041/2015, под називом: „**Уклањање антрахинонских боја из водених раствора адсорпцијом, електрохемијском оксидацијом и вишим оксидационим процесима**“.

Одлуку о давању сагласности на предлог теме докторске дисертације доноси Универзитет у Београду.

За менторе се одређују др Душан Мијин, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет и др Бранимир Гргур, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет.

Одлуку доставити: Универзитету у Београду, кандидату, менторима, Служби за наставно студентске послове и архиви Факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Петар Ускоковић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Подобност теме и кандидата Стевана Ступара, маг. инж. за израду докторске дисертације.

Одлуком бр. 35/191 од 25.06.2020. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности теме и кандидата Стевана Ступара, маг. инж. за израду докторске дисертације и научне заснованости теме под насловом „Уклањање антрахинонских боја из водених раствора адсорпцијом, електрохемијском оксидацијом и вишим оксидационим процесима“.

На основу материјала приложеног уз Захтев кандидата, Комисија подноси следећи

РЕФЕРАТ

1. Подаци о кандидату

1.1. Биографски подаци

Кандидат Стеван Ступар, маг. инж. рођен је 15. јула 1991. године у Петровцу на Млави. По завршетку средње школе, школске 2010/2011. године започиње основне академске студије на Војној академији на смеру војнохемијско инжењерство. Основне академске студије завршава у септембру 2014. године, просечном оценом 9,05. По завршетку основних студија, кандидат је вршио дужности командира и инструктора у Центру за усавршавање кадрова АБХО и Центру АБХО где је изводио обуку на домаћим и међународним курсевима из области атомско-биолошко-хемијске одбране. Од октобра 2019. године, наређењем министра одбране ангажован је као истраживач у Сектору за материјале и заштиту Војнотехничког института у Београду. Почетком школске године 2014/2015. започиње школовање на мастер студијама (студијски програм Инжењерство заштите животне средине), а септембра 2015. године одбраном мастер рада под називом „Испитивање кинетике симултаног уклањања јона цинка, никла и бакра из водених раствора помоћу зеолитског туфа из рудника Златокоп“ (ментор: проф. др Невенка Рајић) успешно завршава своје мастер студије. Исте календарске године започиње школовање на докторским студијама, студијски програм Хемијско инжењерство.

1.2. Стечено научноистраживачко искуство

Стеван Ступар, маг. инж. је током вршења дужности у јединици Војске Србије која се бави реализацијом обуке активно одржавао предавања и практичне вежбе на

међународним курсевима и током обуке лица из састава Организације за забрану хемијског оружја (Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons) из области атомско-биолошко-хемијске одбране. Одлуком Наставно-научног већа Војне академије, кандидат је 2018. године изабран у звање асистента за ужу научну област „Опасне материје“. Такође, кандидат је учесник научно-истраживачког пројекта Војне академије: ВА-ТТ/1-18-20: „Изоловање и карактеризација супстанци из различитих биљних извора за потребе симулације дејства високотоксичних супстанци“, 2018-2020. године. По постављању на позицију истраживача у Војнотехничком институту, Стеван Ступар је ангажован на реализацији задатака повећања маскирне заштите војника и средстава наоружања и војне опреме. Поред својих примарних задатака, члан је тимова који се баве реализацијом модернизације борбених возила у области повећања маскирне заштите возила.

Област научно-истраживачког рада током докторских студија Стевана Ступара обухвата третман отпадних вода богатих антрахинонским бојама методама адсорпције, електрохемијске оксидације и виших оксидационих процеса, синтезу и карактеризацију материјала који се могу употребити као адсорбенти и/или катализатори током третмана отпадних вода наведеним методама.

У оквиру докторских студија положио је све испите предвиђене студијским планом и програмом са просечном оценом 9,08. Завршни испит је одбранио са оценом 10.

Положени испити и остварени бодови у оквиру докторских студија:

Р. бр.	Предмет	ЕСПБ	Оцена
1.	Одабрана поглавља нумеричке анализе	5	6
2.	Структура и реактивност органских молекула	5	6
3.	Хемијска термодинамика	5	10
4.	Аналогије феномена преноса	5	7
5.	Креативни инжењеринг	5	10
6.	Органске боје и пигменти	5	10
7.	Физичка органска хемија	5	10
8.	Катализа у органској хемији	5	10
9.	Структурна анализа органских молекула	6	10
10.	Принципи органске синтезе – савремене методе и реакције	6	10
11.	Енглески	-	10
12.	Завршни испит	30	10
	Укупно	82	
	Просечна оцена	9,00	

Стеван Ступар је објавио четири рада у међународним научним часописима категорије М20, коаутор је три рада објављена у зборницима међународних скупова и једног саопштења са међународног скупа штампаног у изводу и једног саопштења са скупа националног значаја штампаног у изводу. Из области истраживања из које је предложена тема докторске дисертације до сада је објављен један рад у врхунском међународном часопису (М21) и један рад у часопису међународног значаја (М23). Један рад је саопштен на

скупу националног значаја и штампан је у изводу (M34), такође и једно саопштење на скупу националног значаја штампано у изводу (M64).

Објављени научни радови и саопштења:

РАДОВИ ОБЈАВЉЕНИ У НАУЧНИМ ЧАСОПИСИМА МЕЂУНАРОДНОГ ЗНАЧАЈА – M20

Рад у врхунском међународном часопису (M21)

1. **Stupar S. LJ.**, Grgur B. N., Radišić M. M., Onjia A. E., Ivanković N. D., Tomašević A. V., Mijin D. Ž.: *Oxidative degradation of Acid Blue 111 by electro-assisted Fenton process*, Journal of Water Process Engineering, Vol. 36, 2020, 101394, ISSN 2214-7144 (IF₂₀₁₈=3,173; Water Resources 17/91; Engineering, Chemical 42/138; Engineering, Environmental 23/52), DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101394.

Рад у истакнутом међународном часопису (M22):

1. Stojaković Đ., Milenković J., **Stupar S.**, Veličković Z., Rajić N.: *Binary adsorption of nickel and zinc from aqueous solutions onto the Serbian natural clinoptilolite*, Desalination and Water Treatment, Vol 57, 2015, pp. 1-7. ISSN 1944-3994 (IF₂₀₁₅=1,272; Engineering, Chemical 74/135; Water Resources 50/85), DOI: 10.1080/19443994.2015.1094426.

Рад у међународном часопису (M23):

1. **Stupar S. LJ.**, Grgur B. N., Onjia A. E., Mijin D. Ž.: *Direct and Indirect Electrochemical Degradation of Acid Blue 111 Using IrOx Anode*, International Journal of Electrochemical Science, Vol 12, No 9, 2017, pp. 8564-8577, ISSN 1452-3981 (IF₂₀₁₈=1,284; Electrochemistry 22/26), DOI: 10.20964/2017.09.44.
2. Ivanković N., Rajić D., Karkalić R., Janković D., Radovanović Z., **Stupar S.**, Janković D.: *Influence of the aerosol flow and exposure time on the structural changes in the filtering half masks material*, Journal of Serbian Chemical Society, Vol 12, No 4, 2018, pp. 463-471. ISSN 0352-5139 (IF₂₀₁₈=0,828; Chemistry, Multidisciplinary 140/172), DOI: 10.2298/JSC170624004I.

ЗБОРНИЦИ МЕЂУНАРОДНИХ НАУЧНИХ СКУПОВА – M30

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33):

1. Ivanković N., Rajić D., Karkalić R., Janković D., **Stupar S.**: *The Use of Various Instrumental Methods for Testing the Characteristics of Respiratory Protection Devices*, 8th International Scientific Conference on Defensive Technologies, Belgrade 2018., pp. 448-451.
2. Ivanković N., Indić D., Janković D., **Stupar S.**: *Integrated Response in Accidental Situations in Republic of Serbia*, 13th International Conference on Risk and Safety Engineering, Kopaonik 2018., pp. 104-112.
3. Ivanković N., Jocić N., **Stupar S.**: *Usage of Highly Toxic Substances Simulators for Training of Integrated Response Subjects in Accidental Situations*, 16th International Conference on Risk and Safety Engineering, Kopaonik 2020., pp. 137-145.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34):

1. **Stupar S.**, Tomašević A., Grgur B., Onjia A., Mijin D.: *Degradation of Anthraquinone dye using Fenton and Photo-Fenton Process*, The 6th European Conference on Environmental

ЗБОРНИЦИ СКУПОВА НАЦИОНАЛНОГ ЗНАЧАЈА – М60

Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу (М64):

1. Tomašević A., Stupar S., Grgur B., Onjia A., Mijin D.: *Electrochemical Degradation of Acid Blue*, 13th Symposium with International Participation "Novel Technologies and Economic Development", Faculty of Technology, Leskovac 2019. ISBN 978-86-89429-35-0.

1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

На основу досадашњег рада и постигнутих резултата током докторских студија до данас, Стеван Ступар, маг. инж. показао је склоност и способност за бављење научно-истраживачким радом. До сада је објавио четири рада, од којих један из категорије М21, један из категорије М22 и два из категорије М23. Од ових радова, два рада су из области докторске дисертације. На основу досадашње сарадње са кандидатом као и објављених научних радова, Комисија сматра да испуњава све потребне услове за рад на предложеној теми докторске дисертације.

2. Предмет и циљ истраживања

Антрахинонске боје (деривати 9,10-антрахинона) представљају једну од две најзаступљеније групе боја и пигмената са широком применом у текстилној, графичкој, прехранбеној и другим индустријама^[1-3]. У текстилној индустрији, боје које у свом молекулу имају антрахинон као основу, могу се користити за бојење природних и синтетичких влакана^[4].

Штетност испуштања отпадних вода богатих молекулима боја у водотокове јесте вишеструка. Ову врсту отпадних вода карактерише висока обојеност, високе вредности хемијске и биолошке потрошње кисеоника, укупног органског угљеника и укупне количине растворених честица^[5]. Појава обојености изазвана присуством боја омета преламање и продирање сунчеве светлости кроз воду, што умањује могућност фотосинтезе биљног света на већим дубинама^[6]. Отпадне воде из текстилне индустрије имају канцерогено и мутагено дејство^{[4],[7]}.

Мноштво ранијих испитивања је показало да су конвенционалне методе уклањања боја неефикасне због способности загађујућих материја из текстилне индустрије да инхибирају биолошке процесе у постројењима за третман отпадних вода. Из наведених разлога, појавила се потреба за проналаском нових, ефикасних метода којима би се квалитет отпадних вода довео на ниво законом прописан^[8]. Последњих година, повећава се број испитивања која имају за циљ проналазак ефикасних метода за уклањање бионеразградивих честица, неке од метода су: адсорпција^[9], виши оксидациони процеси^[10] и електрохемијска оксидација^[11].

Појава у којој се концентрација честица диспергованих у ваздуху или води спонтано смањује, док се на површини адсорбента у граници фаза повећава, назива се адсорпција^[12]. Према врсти веза које се успостављају између адсорбованих честица (адсорбата) и адсорбента, адсорпција може бити физисорпција и хемисорпција. Боје се најчешће везују за површину адсорбента водоничним везама, Вандер Валсовим (Vander Waals) силама и дипол-дипол интеракцијама^[13]. Једна од група материјала који се могу користити као ефикасни адсорбенти јесу честице на бази алуминијум-оксида. Алуминијум-оксид има стабилну

кристалографску структуру познату као корунд. Ова структура је добијена у различитим природним кристалима и позната је по чврстоћи и тврдоћи. С друге стране, када се алуминијум-оксид припрема сол-гел техником, прекурсори су растворљива једињења алуминијума и кроз низ хидроксидних и оксидних облика структура се може оптимизовати за адсорпцију^[14] или другу употребу. Познато је да се метастабилни облици алуминијум-оксида, као што је γ -алуминијум-оксид, користе као адсорбенти због њиховог високог апсорпционог капацитета и отворености структуре која омогућава стварање честица које имају висок однос површине и масе. Друге форме алуминијум-оксида као што су κ и η потенцијално могу бити добри адсорбенти честица органских материја из раствора^[14].

Током последње деценије, испитивања електрохемијске оксидације у обезбојавању и резградњи молекула боја растворених у воденим растворима показала су високу ефикасност наведене методе^[15]. Електрохемијска оксидација се може поделити према механизму на директну и индиректу електрохемијску оксидацију^{[15],[16]}. Током процеса деградације директом електрохемијском оксидацијом, загађујуће материје директно учествују у редокс реакцијама са површином аноде уз најчешћу производњу хидроксил-радикала који због своје неселективности и лаког ступања у редокс реакције учествују у реакцијама разградње боја^[15]. За разлику од директне, индиректна електрохемијска оксидација се не одиграва само на аноди већ се реакције разградње загађујуће материје одвија преко честица посредника које ступају у редокс реакције. Најчешће се у ове сврхе употребљавају честице активног хлора (смеша Cl_2 , HClO , ClO^-)^[17]. Значајну улогу у реакцијама електрохемијске оксидације имају материјали од које се израђују аноде. Према досадашњим испитивањима, постоје „активне“ и „неактивне“ аноде, које се разликују по својствима адсорпције на површини аноде. Активне аноде могу адсорбовати загађујућу материју и имају низак O_2 потенцијал. „Неактивне“ имају потпуно супротна својства, због чега се за површину тешко адсорбују честице загађујуће материје те је хемијска реактивност већа у односу на „активну“ аноду. Неке од „активних“ анода су Pt , IrO_2 и RuO_2 , а „неактивних“ PbO_2 , SnO_2 и бор-дופованим дијамантским анода^[18].

Виши оксидациони процеси представљају методе пречишћавања отпадних вода реакцијама оксидације у којима оксидационо средство разара бионеразградиву органску загађујућу материју и ствара интермедијере (органске радикале) који даље настављају ланац разградње почетне супстанце све до угљен-диоксида^[19]. Виши оксидациони процеси су ефикасни при амбијенталним температурама и атмосферском притиску, такође не захтевају додатну енергију приликом деградације органских загађујућих материја^[19]. У процесима из ове групе најчешће се користе хидроксил-радикали због своје велике реактивности и неселективности. Хидроксил-радикали могу реаговати са већином органских загађујућих материја у оксидационим процесима и разградити их без претходне екстракције. Првенствено је циљ третмана отпадних вода вишим оксидационим процесима да се смањи концентрација органске загађујуће материје и да у што већој мери као крајњи производ реакција деградације у отпадној води преостану CO_2 , H_2O и евентуално неоргански јони, чиме би се у реципијент отпустила потпуно минерализована и пречишћена вода^[20].

Овом дисертацијом биће обухваћено испитивање ефикасности уклањања молекула антрахинонских боја, као што су киселе антрахинонске боје (Acid Blue 111 и Acid Violet 109), из водених раствора адсорпцијом, што укључује синтезу нових адсорбената на бази алуминијум-оксида као и утврђивање оптималних услова испитивањем утицаја различитих параметара на ефикасност процеса адсорпције. Биће одређена кристалографска структура, морфологија и расподела величина честица, елементарни састав и масени удео синтетисаних адсорбената. Испитивање ефикасности електрохемијске оксидације обухватиће испитивање ефикасности директне и индиректне електрохемијске оксидације употребом IrO_x аноде, одређивање оптималних услова процеса, поређење спектра добијених техником инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом пре и након третирања водених раствора боје и израчунавање специфичног утrophка електричне енергије приликом

разградње антрахинонских боја директном и индиректном електрохемијском оксидацијом. Испитивање ефикасности виших оксидационих процеса, обухватиће испитивање ефикасности Фентон, фото-Фентон и електро-Фентон реакција. За све три наведене реакције, испитаће се утицај свих параметара на кинетику разградње боја, дефинисаће се оптимални услови под којим је свака од реакција најефикаснија, код електро-Фентон реакције ће се испитати и утицај две аноде (IrO_x и Pt анода) на ефикасност процеса. Биће одређени производи разградње који настају током виших оксидационих процеса и вредност укупног органског угљеника у одређеним временским интервалима. Такође, биће извршена токсиколошка испитивања употребом третираних раствора над семеном пасуља врсте мунго (*Vigna mungo*) и приказ економске исплативости виших оксидационих процеса.

Научни циљеви истраживања у оквиру ове дисертације су:

- Синтеза и детаљна карактеризација нових адсорбената на бази алуминијум-оксида. Испитивање ефикасности уклањања молекула боја из водених раствора синтетисаним адсорбентима на бази алуминијум-оксида.
- Одређивање оптималних услова и кинетике адсорпције молекула боја.
- Применом Лангмировог (Langmuir) и Фројндлиховог (Freundlich) модела описаће се површина адсорбента и формацију молекула боје (адсорбата) на површини адсорбента. Такође, из експериментално добијених података одредиће се термодинамички параметри и на основу њих утврдити да ли су везе адсорбат–адсорбент физичке или хемијске.
- Испитати ефикасност директне и индиректне електрохемијске оксидације употребом „активне“ IrO_x аноде за разградњу молекула антрахинонских боја из водених раствора.
- Одређивање оптималних услова и кинетике разградње молекула загађујуће материје директном и индиректном електрохемијском оксидацијом.
- Израчунавање специфичног утршка електричне енергије употребљене током разградње молекула боја директном и индиректном електрохемијском оксидацијом.
- Испитивање ефикасности разградње молекула боја вишим оксидационим процесима (Фентон, фото-Фентон и електро-Фентон), одређивање оптималних услова, и кинетике разградње молекула боја.
- Одређивање продуката деградације и деградационих путева молекула боја.
- Поређење ефикасности електро-Фентон процеса употребом IrO_x и Pt анода.
- Испитивање токсиколошких својстава раствора боја третираних наведеним методама.

Списак релевантне литературе:

- [1] Belbachir I., Makhoukhi B.: *Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers., Vol. 75, 2017, pp. 105–111, ISSN 1876-1070 (IF₂₀₁₇=3,849; Engineering, Chemical 24/137), DOI: 10.1016/j.jtice.2016.09.042.
- [2] Brillas E., Martínez-Huitle C. A.: “*Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review*,” Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 166–167, 2015, pp. 603–643, ISSN 0926-3373 (IF₂₀₁₅=8,328; Chemistry, Physical 14/144; Engineering, Chemical 3/135; Engineering, Environmental 1/50), DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.11.016.
- [3] Ranjitha S., Aroulmoji V., Mohr T., Anbarasan P. M., Rajarajan G.: *Structural and Spectral Properties of 1,2-dihydroxy-9,10-anthraquinone Dye Sensitizer for Solar Cell Applications*, Acta Physica Polonica A, Vol. 126, No. 3, 2014, pp. 833–839, ISSN 0587-4246

- (IF₂₀₁₄=0,530; Physics, General 69/78), DOI: 10.12693/APhysPolA.126.833.
- [4] de Luna L. A. V., da Silva T. H. G., Pupo Nogueira R. F., Kummrow F., Umbuzeiro G. A.: *Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 276, 2014, pp. 332–338, ISSN 0304-3894 (IF₂₀₁₄=4,529; Engineering, Civil 2/125; Engineering, Environmental 5/47; Environmental Sciences 13/223), DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.047.
 - [5] Holkar C. R., Jadhav A. J., Pinjari D. V., Mahamuni N. M., Pandit A. B.: *A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches*, Journal of Environmental Management, Vol. 182, 2016, pp. 351–366, ISSN 0301-4797 (IF₂₀₁₆=4,010; Environmental Sciences 39/229), DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.
 - [6] Ngulube T., Gumbo J. R., Masindi V., Maity A.: *An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review*, Journal of Environmental Management, Vol. 191, 2017, pp. 35–57, ISSN 1944-3994 (IF₂₀₁₇=4,005; Environmental Sciences 39/229), DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.12.031.
 - [7] Brüscheweiler B. J., Merlot C.: *Azo dyes in clothing textiles can be cleaved into a series of mutagenic aromatic amines which are not regulated yet*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, Vol. 88, 2017, pp. 214–226, ISSN 0273-2300 (IF₂₀₁₇=2,815; Medicine, Legal 2/16; Pharmacology & Pharmacy 106/261; Toxicology 39/94), DOI: 10.1016/j.yrtph.2017.06.012.
 - [8] Argun M. E., Güçlü D., Karatas M.: *Adsorption of Reactive Blue 114 dye by using a new adsorbent: Pomelo peel*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 20, No. 3, 2014, pp. 1079–1084, ISSN 1226-086X (IF₂₀₁₄=3,512; Chemistry, Multidisciplinary 38/157; Engineering, Chemical 14/135), DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.045.
 - [9] Ahmed M. A., brick A. A., Mohamed A. A.: *An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route*, Chemosphere, Vol. 174, 2017, pp. 280–288, ISSN 0045-6535 (IF₂₀₁₇=4,427; Environmental Sciences 35/242), DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.01.147.
 - [10] di Luca C., Ivorra F., Massa P., Fenoglio R.: *Iron – alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions*, Chemical Engineering Journal, Vol. 268, 2015, pp. 280–289, ISSN 1385-8947 (IF₂₀₁₅=5,310; Engineering, Chemical 8/135; Engineering, Environmental 4/50), DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.074.
 - [11] Lan Y., Coetsier C., Causserand C., Serrano K. G.: *On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode*, Electrochimica Acta, Vol. 231, 2017, pp. 309–318, ISSN 0013-4686 (IF₂₀₁₇=5,116; Electrochemistry 5/28), DOI: 10.1016/j.electacta.2017.01.160.
 - [12] Hauffe K., Morrison S. R.: *Adsorption – Eine Einführung in die Problem der Adsorption*, Berlin: De Gryter, 1974, ISBN: 978-3110039580.
 - [13] Kausar A., Iqbal M., Javed A., Aftab K., Nazli Z. Bhatti H. B., Nouren S.: *Dyes adsorption using clay and modified clay: A review*, Journal of Molecular Liquids, Vol. 256, 2018, pp. 395–407, ISSN 0167-7322 (IF₂₀₁₈=4,561; Chemistry, Physical 42/148; Physic, Atomic, Molecular & Chemical 7/36), DOI: 10.1016/j.molliq.2018.02.034.
 - [14] Milanović P., Vuksanović M. M., Mitrić M., Kojović A., Mijin D., Jančić-Heinemann R.: *Alumina Particles Doped With Ferric as Efficient Adsorbent for Removal of Reactive Orange 16 from Aqueous Solutions*, Science of Sintering, Vol. 50, 2018, pp. 467–476, ISSN 0350-820X (IF₂₀₁₈=0,885; Materials Science, Ceramics 17/28; Metallurgy & Metallurgical Engineering 51/76), DOI: 10.2298/SOS1804467M.
 - [15] Zhang C., Tang J., Peng C., Jin M.: *Degradation of perfluorinated compounds in wastewater treatment plant effluents by electrochemical oxidation with Nano-ZnO coated electrodes*, Journal of Molecular Liquids, Vol. 221, 2016, pp. 1145–1150, ISSN 0167-7322 (IF₂₀₁₆=3,648; Chemistry, Physical 42/146; Physical, Atomic, Molecular & Chemical 7/36), DOI: 10.1016/j.molliq.2016.06.093.

- [16] Rocha J. H. B. Gomes M.M.S., dos Santos E. V., de Moura E. C. M., da Silva D. R., Quiroz M. A., Martínez-Huitle C.A.: *Electrochemical degradation of Novacron Yellow C-RG using boron-doped diamond and platinum anodes: Direct and Indirect oxidation*, *Electrochimica Acta*, Vol. 140, 2014, pp. 438–446, ISSN 0013-4686 (IF₂₀₁₄=4,504; *Electrochemistry* 4/28), DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.030.
- [17] Sirés I., Brillas E., Oturan M. A., Rodrigo M. A., Panizza M.: *Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Today and Tomorrow. A Review*, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 21, 2014, pp. 8336–8367, ISSN 0944-1344 (IF₂₀₁₄=2,828; *Environmental Sciences* 54/223), DOI: 10.1007/s11356-014-2783-1.
- [18] Benito A., Penadés A., Lliberia J. L., Gonzalez-Olmos R.: *Degradation pathways of aniline in aqueous solutions during electro-oxidation with BDD electrodes and UV/H₂O₂ treatment*, *Chemosphere*, Vol. 166, 2017, pp. 230–237, ISSN 0045-6535 (IF₂₀₁₇=4,427; *Environmental Sciences* 35/242), DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.105.
- [19] Babuponnusami A., Muthukumar K.: *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 2, No. 1, 2014, pp. 557–572, ISSN 2213-2929, DOI: 10.1016/j.jece.2013.10.011.
- [20] Ribeiro A. R., Nunes O. C., Pereira M. F. R., Silva A. M. T.: *An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU*, *Environment International*, Vol. 75, 2015, pp. 33–51, ISSN 0160-4120 (IF₂₀₁₅=5,929; *Environmental Sciences* 8/225), DOI: 10.1016/j.envint.2014.10.027.

3. Полазне хипотезе

Детаљним увидом у доступну литературу, као и на основу прелиминарних истраживања, може се закључити да предложене методе адсорпције, електрохемијске оксидације и виших оксидационих процеса могу ефикасно уклонити или разградити честице антрахинонских боја присутних у воденим растворима.

У циљу испитивања ефикасног начина пречишћавања вода пореклом из текстилне индустрије, потребно је испитати кинетику уклањања или деградације, у зависности од испитиваног процеса, као и параметре који утичу на ефикасност испитиваних процеса.

Током испитивања ефикасности адсорпције, потребно је испитати утицај почетне концентрације адсорбента, адсорбата, рН вредност раствора и утицај температуре на брзину уклањања као и израчунавање кинетичких и термодинамичких параметара утврђеним моделима. Честице на бази алуминијум-оксида су се показале, у зависности од начина синтеровања, као мање или више ефикасни адсорбенти.

Електрохемијска оксидација представља ефикасну методу за смањење концентрације бионедеградабилних честица у воденим растворима. Ова метода се може поделити према механизму деловања на директну и индиректну електрохемијску оксидацију. Директна електрохемијска оксидација представља поступак деградације загађујућих материја директном разменом електрона између загађујућих материја и активне површине аноде (хетерогена реакција), након чега настају интермедијери који могу оксидовати загађујуће материје. За разлику од директне, индиректна електрохемијска оксидација се заснива на генерисању врста које могу оксидисати загађујуће материје у хомогеној реакцији у електролиту.

Виши оксидациони процеси обухватају више метода које све чешће налазе примену у третману отпадних вода пореклом из фармацеутске, текстилне, прехранбене и других извора вода богатих бионеразградивим честицама. Методе ове групе карактерише настајање јаких оксидационих средстава, најчешће хидроксил-радикала који разарају бионедеградабилну органску загађујућу материју. Виши оксидациони процеси су ефикасни при амбијенталним

температурама и атмосферском притиску и не захтевају додатну енергију приликом деградације.

4. Научне методе истраживања

Промена концентрације антрахинонских боја током уклањања и разградње биће праћена одређивањем апсорпционих максимума помоћу UV/Vis спектрофотометра. Кристалографска анализа свих синтерованих материјала који ће се употребити вршиће се рендгентском дифракционом анализом (X-ray diffraction – XRD). Морфологија и елементарни састав адсорбената биће одређен скенирајућом електронском микроскопијом са енерго дисперзионом спектроскопијом.

Карактеризација продуката разградње молекула боје и адсорпционог материјала пре и након адсорпције биће праћена снимањем спектра техником инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом. Вредност укупног органског угљеника (TOC) у раствору биће праћена TOC анализатором. Одређивање садржаја јона током процеса разградње вршиће се јонском хроматографијом. Даља карактеризација деградационих продуката вршиће се употребом течне хроматографије високе перформансе спрегнуте са масеном спектрометријом (HPLC/MS) и гасне хроматографије спрегнуте са масеном спектрометријом (GC/MS).

Испитивање токсиколошких својства антрахинонских боја и продуката разградње након електрохемијске оксидације и виших оксидационих процеса вршиће се применом здравих семенки исте величине, пасуља врсте мунго (*Vigna mungo*). Токсиколошка испитивања ће представљати компаративну анализу резултата добијених мерењем клица семена након седам дана заливања растворима боја и производима деградације. У циљу одређивања економске исплативости процеса и вршења техноекономске анализе оправданости процеса, биће одређена потрошња електричне енергије током разградње молекула боје употребом електрохемијске оксидације и електро-Фентон процеса.

Уклањање антрахинонских боја адсорпцијом може се описати кинетичким моделима псеудо-првог и псеудо-другог реда, док се Ленгмировим и Фројндлиховим изотермама може описати површина адсорбента и начин формирања система адсорбент-адсорбат. Разградња честица боја употребом електрохемијске оксидације и виших оксидационих процеса, може се описати кинетичким моделима првог и другог реда.

Кинетика разградње молекула боја употребом електрохемијске оксидације и виших оксидационих процеса може се описати кинетичким моделима првог и другог реда. Током испитивања ефикасности електрохемијске оксидације биће употребљена IrO_x анода. Испитивање ефикасности уклањања антрахинонских боја из водених раствора употребом виших оксидационих процеса биће подељено на три целине: Фентон, фото-Фентон и електро-Фентон процеси. Испитаће се утицај свих параметара који учествују у процесима и биће одређени оптимални услови за сва три процеса. Током фото-Фентон процеса, биће испитан утицај светлости на редокс реакције, док ће током електро-Фентон процеса бити испитани утицаји јачине употребљене електричне енергије и типа аноде (IrO_x и Pt анода). Сви добијени резултати биће подвргнути компаративној анализи.

5. Очекивани научни допринос

Очекује се да ће се научни допринос истраживања, обухваћен овом докторском дисертацијом, огледати у:

- Бољем разумевању механизма уклањања и разградње молекула боја и проширењу фундаменталних знања о адсорпцији, електрохемијској оксидацији и вишим

оксидационим процесима као методама за ефикасно уклањање и разградњу органских загађујућих материја које могу инхибирати биолошке процесе.

- Свеобухватном утврђивању степена ефикасности смањења концентрације боје у воденим растворима употребом адсорпције, електрохемијске оксидације и виших оксидационих процеса.
- Одређивању кинетичких параметара потребних за могуће пројектовање постројења за третман отпадних вода.
- Испитивању утицаја различитих почетних параметара на ефикасност метода као и проналазак оптималних услова за све методе.
- Синтетисању и карактеризацији нових адсорбената на бази алуминијум-оксида.
- Испитивању ефикасности електрохемијске оксидације и електро-Фентон процеса употребом IrO_x и Pt анода.
- Одређивању продуката као и тока разградње антрахинонских боја, директним и индиректним електрохемијском оксидацијом и вишим оксидационим процесима.
- Утврђивању токсиколошких својстава воденог раствора боје пре и након третмана.
- Техноекономској анализи електрохемијске оксидације и виших оксидационих процеса.

6. План истраживања и структура рада

План рада ове докторске дисертације обухвата испитивање ефикасности адсорпције, електрохемијске оксидације (директне и индиректне) и виших оксидационих процеса у уклањању честица антрахинонских боја из водених раствора, утицаја различитих параметара на ефикасност, синтезу нових адсорбената и њихову карактеризацију, токсиколошка испитивања продуката разградње и економску исплативост процеса.

У докторској дисертацији биће обрађена следећа поглавља: *Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак, Литература.*

У поглављу *Увод* биће приказана актуелност и значај испитивања у оквиру предложене докторске дисертације, циљеви рада, као и предмет истраживања.

Поглавље *Теоријски део* обухватиће преглед литературе која је релевантна за предложена истраживања као и преглед и анализа до сада објављених резултата из области испитивања ефикасности наведених метода. У теоријском делу биће обухваћене следеће целине:

- Утицај органских молекула на животну средину,
- Боје, дефиниција, подела и штетност,
- Антрахинонске боје, подела и штетност,
- Третман отпадних вода и конвенционална постројења за третман отпадних вода,
- Карактеристике и третман отпадних вода из текстилне индустрије,
- Уклањање боја адсорпцијом, кинетика адсорпције, параметри који утичу на ефикасност уклањања боја и термодинамички изотермски модели,
- Разградња органских загађујућих материја електрохемијском оксидацијом, параметри и материјали који се могу употребити као аноде у процесима разградње молекула органских загађујућих материја,
- Разградња органских загађујућих материја вишим оксидационим процесима, основни механизми и параметри који могу утицати на ефикасност разградње. Такође и механизми виших оксидационих процеса када су јони гвожђа замењени јонима других елемената из групе прелазних метала,
- Материјали који се могу употребити као адсорбенти и/или катализатори у процесима адсорпције и хетерогеним вишим оксидационим процесима.

У *Експерименталном делу* дисертације биће описани:

- Полазни материјали и коришћена опрема,
- Припрема система за испитивање ефикасности наведених метода и почетни услови,

- Детаљан опис синтезе нових адсорбената,
- Поступак токсиколошких испитивања,
- Начин израчунавања економске исплативости процеса, и
- Употребљене аналитичке методе.

Поглавље *Резултати и дискусија* садржаће детаљан приказ свих добијених резултата. Добијени резултати испитивања биће критички сагледани. Наведено поглавље биће конципирано у три целине које презентују резултате испитивања ефикасности адсорпције, електрохемијске оксидације и виших оксидационих процеса.

У делу који обухвата резултате адсорпције, биће приказани резултати добијени испитивањем уклањања молекула боје адсорбентима на бази алуминијум-оксида допираним различитим количинама гвожђа и синтерованим на температурама 700, 800 и 900 °C. Биће приказани сви резултати карактеризације материјала коришћених као адсорбенти. Такође, биће приказани резултати испитивања утицаја почетне концентрације боје и адсорбента, pH вредности и температуре на адсорпциони капацитет употребљених честица на бази алуминијум-оксида. Добијени резултати ће бити анализирани Ленгмировим и Фројндлиховим изотермским моделима ради одређивања уређености површине адсорбента и начина формирања слојева адсорбент-адсорбат.

У другој целини поглавља, биће приказани резултати испитивања утицаја врсте и концентрације употребљеног електролита, концентрације боје, почетне pH вредности на ефикасност електрохемијске оксидације. Такође, у овом делу биће приказани и резултати прорачуна потрошње електричне енергије током третмана раствора боје директном и индиректом оксидацијом. У овој целини ће се ефикасност процеса испитати и одређивањем промене вредности укупног органског угљеника у реакционом систему. Извршиће се поређење спектра добијених снимањем инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом узорка боје и узорака након директне и индиректне електрохемијске оксидације.

У последњој целини, биће приказани резултати и дискусија испитивања утицаја почетних параметара на ефикасност уклањања антрахинонских боја из раствора помоћу Фентон, фото-Фентон и електро-Фентон процеса. Као и током испитивања ефикасности електрохемијске оксидације, и током истраживања ефикасности виших оксидационих процеса, вредност укупног органског угљеника ће бити праћена током третмана. Такође, биће одређен могући ток разградње боја наведеним методама као и структура крајњих продуката разградње. У циљу одређивања штетности продуката разградње, биће приказани резултати токсиколошке анализе добијене заливањем семена мунго пасуља раствором боје и растворима након третмана. У овом делу биће приказана целокупна техноекономска анализа Фентон, фото-Фентон и електро-Фентон процеса.

У поглављу *Закључак* биће приказани најважнији закључци до којих је кандидат дошао током израде ове дисертације, уз осврт на иновативност, важност и потенцијалну практичну примену испитиваних метода.

У делу *Литература* биће наведене све референце цитиране у докторској дисертацији, које су релевантне за истраживање, као и радови проистекли током израде ове дисертације.

7. Закључак и предлог

На основу изнетих података, Комисија сматра да је тема предложене докторске дисертације кандидата Ступар Стевана под називом „Уклањање антрахинонских боја из водених раствора адсорпцијом, електрохемијском оксидацијом и вишим оксидационим процесима” научно заснована и предлаже Наставно-научном већу да је прихвати. За менторе се предлажу др Душан Мијин, редовни професор Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, и др Бранимир Гргур, редовни професор Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду. Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области технолошко инжењерство, ужа научна област хемијско инжењерство за коју је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа.

У Београду, 26. августа 2020. године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

др Душан Мијин, редовни професор Универзитета у
Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Бранимир Гргур, редовни професор Универзитета у
Београду, Технолошко-металуршки факултет

др Радмила Јанчић-Хајнеман, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Антоније Оњиа, ванредни професор Универзитета у
Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Анђелка Томашевић, научни сарадник
Институт за пестициде и заштиту животне средине, Београд