

Факултет ТЕХНОЛОШКО-
МЕТАЛУРШКИ

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

35/16

Веће научних области техничких наука

(Број захтева)

(Назив већа научне области коме се захтев
упућује)

03.02.2023.

(Датум)

ЗАХТЕВ

**за давање сагласности на одлуку о прихватању теме докторске дисертације
и о одређивању ментора**

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 3. Статута Универзитета у Београду ("Гласник Универзитета", број 186/15-пречишћени текст и 189/16), дате сагласност на одлуку о прихватању теме докторске дисертације:

**Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских
боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ**

(пун назив предложене теме докторске дисертације)

НАУЧНА ОБЛАСТ ТЕХНОЛОШКО ИНЖЕЊЕРСТВО

ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ:

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

Марија (Војо) Јечменица Дучић

2. Претходно образовање (назив и седиште факултета, студијски програм):

Универзитет у Београду,

Технолошко-металуршки факултет, дипломирани инжењер технологије

3. Година завршетка
претходног нивоа студија: 2008.

4. Година уписа на докторске студије: 2020.

5. Назив студијског програма
докторских студија:

Хемијско инжењерство

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ 1 :

Име и презиме ментора: др Милица Гвозденовић

Звање: редовни професор Технолошко-металуршког факултета, Универзитет у Београду

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. **Gvozdenović, M.M.**, Jugović, B.Z., Jokić, B.M., Džunuzović, E.S., Grgur, B.N.: *Electrochemical synthesis and characterization of poly(o-toluidine) as high energy storage material*, *Electrochimica Acta*, Vol 317, 2019, pp. 746–752.
IF (2019): 6.215, ISSN: 0013-4686
2. Grgur, B.N., Janačković, M., Jugović, B.Z., **Gvozdenović, M.M.**: *The initial characteristics of the polypyrrole based aqueous rechargeable batteries with supercapattery characteristics*, *Materials Science and Engineering B*, Vol 243, 2019, pp. 175–182.
IF (2019): 4.706 , ISSN: 0921-5107
3. Grgur, B.N., **Gvozdenović, M.M.**, Jugović, B.Z., Trišović, T.Lj.: *Characteristics of the citrate-based zinc–polyaniline secondary cell with supercapattery behaviour*, *Journal of the Serbian Chemical Society*, Vol 84 No 11, 2019, pp. 1261–1270.
IF (2019): 1.097, ISSN: 0352-5139
4. Grgur, B.N., Jugović, B.Z., **Gvozdenović, M.M.**: *Oxygen reduction on SILAR deposited iron oxide onto graphite felt electrode*, *Electrochimica Acta*, Vol 212, 2016, pp. 254–259.
IF (2016): 4.798 , ISSN: 0013-4686
5. Omymen, W.M., Ebshish, A.S., Jugović, B.Z., Trišović, T.Lj., **Gvozdenović, M.M.**, Grgur, B.N.: *Photoelectrochemical behavior of TiO₂-NT's modified with SILAR deposited iron oxide*, *Electrochimica Acta*, Vol 203, 2016, pp. 136–143.
IF (2016): 4.798 , ISSN: 0013-4686

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ 2:

Име и презиме ментора: др Драгана Васић Анићијевић

Звање: виши научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“, институт од националног значаја за Републику Србију

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. **Vasić Aniċijević, D.**; Nikolić, V.; Marčeta-Kaninski, M.; Pašti, I. Is Platinum Necessary for Efficient Hydrogen Evolution? – DFT Study of Metal Monolayers on Tungsten Carbide. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38 (36), 16071–16079, ISSN: 0360-3199, (IF(2013)=2.930). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.079>.
2. Maslovara, S.; **Vasić Aniċijević, D.**; Kijevcanin, M.; Radovic, I.; Nikolic, V.; Lausevic, P.; Marceta Kaninski, M. Improved HER Activity of Ni and Stainless Steel Electrodes Activated by NiCoMo Ionic Activator – A Combined DFT and Experimental Study. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017, 42 (8), 5072–5082, ISSN: 0360-3199, (IF(2017)=4.229). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.116>.
3. Lazarević-Pašti, T.; Aniċijević, V.; Baljuzović, M.; **Vasić Aniċijević, D.**; Gutić, S.; Vasić, V.; Skorodumova, N. V.; Pašti, I. A. The Impact of the Structure of Graphene-Based Materials on the Removal of Organophosphorus Pesticides from Water. *Environmental Science: Nano* 2018, 5 (6), 1482–1494, ISSN: 2051-8153, (IF(2018)=7.704). <https://doi.org/10.1039/C8EN00171E>.
4. Maslovara, S.; **Vasić Aniċijević, D.**; Brković, S.; Georgijević, J.; Tasić, G.; Kaninski, M. Experimental and DFT Study of CoCuMo Ternary Ionic Activator for Alkaline HER on Ni Cathode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2019, 839, 224–230, ISSN: 1572-6657, (IF(2019)=3.519). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.044>.
5. Aniċijević, V.; Lazarević-Pašti, T.; Vasić, V.; **Vasić Aniċijević, D.** An Insight into the Efficient Dimethoate Adsorption on Graphene-Based Materials—A Combined Experimental and DFT Study. *Applied Sciences* 2021, 11 (9), 4014, ISSN: 2076-3417, (IF(2021)= 2.838). <https://doi.org/10.3390/app11094014>.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф.дрПетарУскоковћ

- Прилог
1. Одлука Наставно-научног већа о прихватању теме и одређивању ментора
 2. Извештај Комисије о оцени научне заснованости теме докторске дисертације

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

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. 43. Правилника о докторским студијама ТМФ-а на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 02.02.2023. 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 **Марије Јечменице Дучић**, број индекса 4030/20, под називом: **„Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ“**.

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

За менторе се одређују др Милица Гвозденовић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет и др Драгана Васић Аниђијевић, виши научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“, Институт од националног значаја за Републику Србију.

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
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКОГ ФАКУЛТЕТА
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ

Одлуком Наставно–научног већа Технолошко–металуршког факултета бр. 35/269 од 22.11.2022. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности кандидата Марије Јечменица Дучић за израду докторске дисертације под темом „Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ“, као и научне заснованости теме докторске дисертације.

На основу материјала приложеног уз Захтев кандидата, Комисија подноси следећи

РЕФЕРАТ

1. Подаци о кандидату

1.1. Биографски подаци

Марија Јечменица Дучић, дипломирани инжењер технологије, рођена је 03.02.1982. године у Крагујевцу. Основну школу и Гимназију завршила је у Прибоју. Основне студије уписала је на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, на одсеку за Хемијско инжењерство, школске 2000/2001. године. Дипломирала је 2008. године, са просечном оценом 8,28. Докторске студије уписала је школске 2014/2015. године на матичном факултету и истом смеру, и од Универзитета у Београду добила сагласност на предлог теме докторске дисертације под називом „Уклањање угљен-диоксида употребом композитног адсорбенса монолитне структуре у цикличном процесу са електротермичком десорпцијом (Carbon dioxide capture in cyclic process with electrothermal desorption using composite adsorbent of monolith structure)“. Услед истека рока за завршетак докторских студија, школске 2020/2021. поново уписује докторске студије на одсеку за Хемијско инжењерство Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.

Као истраживач, до 2016. године, била је запослена у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета и Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду. Од 2018. године до данас запослена је у Институту за нуклеарне науке „Винча“ – Институту од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду. Од 2008 до 2018. године била је ангажована у компанији за експериментални развој, инжењеринг и консалтинг, Биеко Технологије д.о.о., као спољни стручни сарадник. Од 2009. године активно учествује у реализовању наставе на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду. У периоду од 2011. до 2012. године, била је ангажована као асистент пројект менаџера у Фонду за иновациону делатност Републике Србије.

1.2. Стечено научноистраживачко искуство

Марија Јечменица Дучић положила је све испите предвиђене планом и програмом докторских студија, укључујући и завршни испит, са просечном оценом 10,00. Списак положених испита са оценама и оствареним бодовима приказан је у следећој табели:

	Предмет	Оцена	ЕСПБ
1	Завршни испит	10	30
2	Одабрана поглавља пројектовања у биохемијском инжењерству	10	5
3	Индустријске воде	10	4
4	Физичко-хемијске основе фармацеутског инжењерства	10	4
5	Хемијска кинетика	10	5
6	Одабрана поглавља пројектовања у хемијској индустрији	10	5
7	Виши курс термодинамике	10	5
8	Феномени преноса у биолошким системима	10	5
9	Вишефазни системи	10	4
10	Специјална поглавља преноса масе	10	4
11	Биомаса као извор енергије	10	4
12	Математичка обрада експерименталних података	10	5
13	Енглески језик	10	-

До сада је била ангажована на реализацији следећих пројеката:

- Пројекат основних истраживања Министарства науке и заштите животне средине „Интеракција имобилизованих ћелија, ткива и биолошки активних молекула у биореакторским системима“, ОИ 142075.
- Пројекат интегралних интердисциплинарних истраживања „Развој нових инкапсулационих и ензимских технологија за производњу биокатализатора и биолошки активних компонента хране у циљу повећања њене конкурентности, квалитета и безбедности, ИИИ 46010.
- Међународни пројекат MATESA – „Advanced Materials and Electric Swing Adsorption Process for CO₂ Capture“, FP7 – ENERGY – 2013 – 1. Током реализације пројекта, период од фебруара до августа 2016. године, провела је као гост истраживач на институту SINTEF Materials and Chemistry у Ослу, у Норвешкој.
- Пројекат Иновационог фонда Републике Србије, „Green chemistry for clean energy: Novel cost-effective carbon catalyst prepared from ionic liquid for hydrogen production“, Тип пројекта/project number: Proof of Concept project; Project ID: 5252
- Пројекат Центра за промоцију науке, „Добродошли у водонични свет“, број пројекта CEN-672.

Списак објављених научних и стручних радова

Радови у истакнутим међународним часописима (M22)

1. **Ječmenica Dučić, M.**, Aćimović, D., Savić, B., Rakočević, L., Simić, M., Brdarić, T., Vasić Anićijević, D., 2022. Is It Possible to Restrain OER on Simple Carbon

Electrodes to Efficiently Electrooxidize Organic Pollutants? *Molecules* 27, 5203.
<https://doi.org/10.3390/molecules27165203>

Саопштења са међународног скупа штампана у целини (M33)

1. Vasić Anićijević, D., **Ječmenica Dučić, M.**, Aćimović, D., Savić, B., Momčilović, M., Brdarić, T., 2021. Ab Initio Modelling of Electrooxidation of Organic Pollutants. Presented at the VII International Congress Engineering, Environment and Materials in Process Industry EEM2021, Jahorina, Republic of Srpska, B&H, pp. 116–122. <https://doi.org/DOI 10.7251/EEMEN2101116VA>
2. Aćimović, D., Savić, B., Brdarić, T., Vasić Anićijević, D., **Ječmenica Dučić, M.**, Maksin, D., 2021. Investigation of Benzophenone-3 Electrochemical Degradation on Titanium Electrode. Presented at The Contemporary Materials, Banja Luka, Republic of Srpska, B&H, pp. 49–58.
3. Brdarić, T., Aćimović, D., Savić, B., Abazović, N., Čomor, M., **Ječmenica Dučić, M.**, Maksin, D., 2022. Investigation of ZrO₂ and ZrO₂/TiO₂ Electrodes by Cyclic Voltammetry. Presented at the 29 th International Conference Ecological Truth and Environmental Research – EcoTER'22, Sokobanja, Serbia, pp. 495–498
4. Savić, B., Aćimović, D., Brdarić, T., Ognjanović, M.R., Vasić Anićijević, D., **Ječmenica Dučić, M.**, Simić, M., 2022. Testing the Electrochemical Behavior of BPA on GC, WO₃ And MWCNT Electrodes. Presented at the 29 th International Conference Ecological Truth and Environmental Research – EcoTER'22, Sokobanja, Serbia, pp. 499–503.

Саопштења са међународног скупа штампана у изводу (M34)

1. Savić, B., Vasić Anićijević, D., **Ječmenica Dučić, M.**, Maksin, D., Brdarić, T., 2021. Electrochemical Degradation of Phenols on PbO₂ /Graphene Nanoribbons Electrodes – a Combined Experimental and DFT Approach. Presented at the 21st European Meeting on Environmental Chemistry EMEC 21, Novi Sad, Serbia, p. 113.

1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

Истраживачко искуство и остварени резултати током докторских студија указују на надареност и способност Марије Јечменица Дучић за бављење научно–истраживачким радом, и истичу њен мултидисциплинаран приступ истраживању актуелних проблема. Из области којој припада предложена тема докторске дисертације, кандидаткиња је аутор, или коаутор, једног научног рада у истакнутом међународном часопису и пет саопштења на међународним скуповима, а објављивала је радове и из других области. Марија поседује радно искуство на лабораторијској опреми за одговарајућа експериментална истраживања, што указује на њену компетентност за рад на предложеној теми.

2. Предмет и циљ истраживања

Електрохемијска оксидација (ЕО) припада групи напредних метода уклањања органских полутаната из водених раствора, примењивих у случајевима када се третман отпадних вода конвенционалним методама пречишћавања покаже неефикасним [1], [2]. Због једноставности примене, као и еколошке прихватљивости јер не захтева

употребу токсичних хемијских реагената, електрохемијска оксидација привлачи све већу пажњу истраживача [3].

Као основни недостатак шире употребе ЕО у третманима отпадних вода показао се висок захтев процеса у смислу потрошње енергије, што смањује његову ефикасност [4]. Тренутне стратегије које имају за циљ побољшање односа трошкова и ефикасности процеса, тј. примењивости ЕО у пракси, подразумевају контролисани развој нових материјала за облагање електрода (ређе њихову производњу), који би били лако синтетисани, специфичне намене и високе ефикасности [5], [6]. Развојем иновативних материјала постижу се задовољавајуће перформансе анода, али често су резултат компликована и скупа решења, међу којима се истичу дијамантске електроде допиране бором (Boron-doped Diamond, BDD) [7]–[10]. Међу осталим актуелним решењима истичу се још и електроде од оксида метала и њихових композита [11], [12], чија се ефикасност у уклањању органских загађивача заснива на виском наднапону реакције издвајања кисеоника (OER, Oxygen Evolution Reaction) [13], [14].

Иако софистицирани дизајн несумњиво доприноси оптимизацији перформанси електрода, закључак које се намеће је да се ЕО може одрживо применити само ако је процес заснован на употреби јефтиних и лако обрадивих материјала за припрему електрода. Електроде од угљеничних материјала и њихових композита [15]–[17] показале су задовољавајућу ефикасност разградње полутаната из иницијалних раствора и хлоридних [18], [19] и сулфатних електролита [20], [21]. У идеалном, 100% ефикасном случају, електрохемијска оксидација из водених раствора за резултат би имала тоталну минерализацију органских полутаната до угљен-диоксида, воде и неорганских соли [22]. Међутим, тотална минерализација на оваквим анодама ретко прелази вредност од 30–40% [23], [24], тако да познавање механизма електрохемијске оксидације и избегавање формирања нежељених споредних производа представља посебан изазов. На пример, добро је познато да се токсичност хлоридних раствора полутаната повећава након ЕО третмана у односу на нетретирани узорак [25]–[27].

Предмет научног истраживања ове дисертације је уклањање органских боја из водених раствора електрохемијском оксидацијом на анодама од нерђајућег челика са облогом од угљеничних, као и композитних материјала угљеничне основе са оксидима метала. Као угљенична основа за припрему композитних облога биће испитана два материјала: угљеничне наноцеви (multiwall carbon nanotube, MWCNT) и графенске наноплателете (graphene nanoplatelets, GNP). Композитни материјали ће бити припремани са SnO_2 , TiO_2 и PbO_2 (MWCNT/ MO_x или GNP/ MO_x). Електрохемијска оксидација на припремљеним анодама изводиће се у воденом раствору натријум-сулфата, а као модел полутанта користиће се две врсте боја: а) родамин Б и б) смеша три боје на бази фенола, бромокрезол зеленог (BSG, Bromocresol Green), крезол црвеног (CR, Cresol Red) и тимол плавог (TB, Thymol Blue), као посебно интересантна у недостатку публикованих резултата за деградацију смеша боја ниских концентрација [28]. Поређење перформанси анода са облогама од композитних и чисто угљеничних материјала, један су од главних резултата истраживања обухваћеног овом дисертацијом.

Циљ истраживања је компаративно испитивање примене композитних угљеничних материјала за електрохемијску деградацију органских боја из водених раствора сулфата. Очекивани резултати би могли бити значајни за будући стратешки дизајн композитних електрода. Уколико се покаже да је за побољшање ефикасности електрохемијске деградације органских полутаната довољно улагати у развој специфичне површине честица оксида метала и њихову пажљиву диспозицију, а непотребно и сувишно у напредне угљеничне материјале великих површина, исплативост процеса могла би се повећати употребом јефтиних и лако доступних

угљеничних материјала из одрживих извора [29]. У супротном, резултати ће бити значајни имајући у виду избор оксида метала, као посебан изазов због избегавања ефекта пасивизације електроде [30]–[32]. Систематски увид у процес деградације органских боја упоредиве структуре на сличним (угљеничним) електродама могао би бити основа за будући развој лабораторијских или индустријских система заснованих на истој методологији.

Литература

- [1] E.-S. Z. El-Ashtoukhy and N. K. Amin, 'Removal of acid green dye 50 from wastewater by anodic oxidation and electrocoagulation—A comparative study', *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, no. 1–3, pp. 113–119, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.066.
- [2] P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, 'Removal of Rhodamine B from aqueous solution using graphite–graphite electro-Fenton system', *Desalination and Water Treatment*, vol. 52, no. 10–12, pp. 1872–1877, Mar. 2014, doi: 10.1080/19443994.2013.790321.
- [3] D. M. de Araújo, C. Sáez, C. A. Martínez-Huitle, P. Cañizares, and M. A. Rodrigo, 'Influence of mediated processes on the removal of Rhodamine with conductive-diamond electrochemical oxidation', *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 166–167, pp. 454–459, May 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.11.038.
- [4] D. Clematis and M. Panizza, 'Electrochemical oxidation of organic pollutants in low conductive solutions', *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 26, p. 100665, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.coelec.2020.100665.
- [5] F. Sopaj, M. A. Rodrigo, N. Oturan, F. I. Podvorica, J. Pinson, and M. A. Oturan, 'Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin', *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, pp. 286–294, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.100>.
- [6] J. Qiao and Y. Xiong, 'Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants', *Journal of Water Process Engineering*, vol. 44, p. 102308, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102308>.
- [7] J. A. Barrios, E. Becerril, C. De León, C. Barrera-Díaz, and B. Jiménez, 'Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge', *Fuel*, vol. 149, pp. 26–33, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.10.055.
- [8] S. O. Ganiyu *et al.*, 'Sub-stoichiometric titanium oxide (Ti₄O₇) as a suitable ceramic anode for electrooxidation of organic pollutants: A case study of kinetics, mineralization and toxicity assessment of amoxicillin', *Water Research*, vol. 106, pp. 171–182, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.09.056.
- [9] S. O. Ganiyu and M. Gamal El-Din, 'Insight into in-situ radical and non-radical oxidative degradation of organic compounds in complex real matrix during electrooxidation with boron doped diamond electrode: A case study of oil sands process water treatment', *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 279, p. 119366, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119366.
- [10] D. R. Ryan, E. K. Maher, J. Heffron, B. K. Mayer, and P. J. McNamara, 'Electrocoagulation-electrooxidation for mitigating trace organic compounds in model drinking water sources', *Chemosphere*, vol. 273, p. 129377, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.129377.

- [11] S. El-Kacemi *et al.*, 'Nanostructured ZnO-TiO₂ thin film oxide as anode material in electrooxidation of organic pollutants. Application to the removal of dye Amido black 10B from water', *Environ Sci Pollut Res*, vol. 24, no. 2, pp. 1442–1449, Jan. 2017, doi: 10.1007/s11356-016-7920-6.
- [12] Y. Chen, Y. Tu, Y. Bai, J. Li, and J. Lu, 'Electrosorption enhanced electrooxidation of a model organic pollutant at 3D SnO₂-Sb electrode in superimposed pulse current mode', *Chemosphere*, vol. 195, pp. 63–69, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.074.
- [13] N. Yuan, Q. Jiang, J. Li, and J. Tang, 'A review on non-noble metal based electrocatalysis for the oxygen evolution reaction', *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 4294–4309, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2019.08.006.
- [14] O. Garcia-Rodriguez, E. Mousset, H. Olvera-Vargas, and O. Lefebvre, 'Electrochemical treatment of highly concentrated wastewater: A review of experimental and modeling approaches from lab- to full-scale', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 52, no. 2, pp. 240–309, Jan. 2022, doi: 10.1080/10643389.2020.1820428.
- [15] B. G. Savić *et al.*, 'Electrochemical oxidation of a complex mixture of phenolic compounds in the base media using PbO₂-GNRs anodes', *Applied Surface Science*, vol. 529, p. 147120, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147120.
- [16] M. Ječmenica Dučić *et al.*, 'Is It Possible to Restrain OER on Simple Carbon Electrodes to Efficiently Electrooxidize Organic Pollutants?', *Molecules*, vol. 27, no. 16, Art. no. 16, Jan. 2022, doi: 10.3390/molecules27165203.
- [17] T. P. Brdarić, D. D. Aćimović, B. G. Savić, M. D. Simić, M. R. Ognjanović, and D. M. Stanković, 'Degradation of bisphenol A on SnO₂-MWCNT electrode using electrochemical oxidation', *J. Water Process Eng.*
- [18] N. Nordin, M. A. F. Pisal, N. I. H. Razman, and N. F. Jaafar, 'Electrochemical Degradation of Reactive Blue 21 and Synthetic Textile Effluent by Using Co47.5/C47.5-PVC5 Composite Electrode', *Acta Chimica Slovenica*, vol. 66, no. 2, Art. no. 2, Jun. 2019, doi: 10.17344/acsi.2018.4705.
- [19] N. R. Vaghela and K. Nath, 'Reduced graphene oxide coated graphite electrodes for treating Reactive Turquoise Blue 21 rinse water using an indirect electro-oxidation process', *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 11, p. 1839, Nov. 2020, doi: 10.1007/s42452-020-03719-6.
- [20] L.-F. Zhai, M.-F. Duan, M.-X. Qiao, M. Sun, and S. Wang, 'Electro-assisted catalytic wet air oxidation of organic pollutants on a MnO@C/GF anode under room condition', *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 256, p. 117822, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117822.
- [21] M. R. Samarghandi, A. Dargahi, A. Shabanloo, H. Z. Nasab, Y. Vaziri, and A. Ansari, 'Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO₂ anode: Optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater', *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 13, no. 8, pp. 6847–6864, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.06.038.
- [22] A. Kapałka, G. Fóti, and C. Comninellis, 'Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment', in *Electrochemistry for the Environment*, vol. 1, C. Comninellis and G. Chen, Eds. New York, NY: Springer New York, 2010, pp. 1–23. doi: 10.1007/978-0-387-68318-8_1.

- [23] F. Orts, A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, 'Study of the Reuse of Industrial Wastewater After Electrochemical Treatment of Textile Effluents without External Addition of Chloride', *Int. J. Electrochem. Sci.*, pp. 1733–1750, Feb. 2019, doi: 10.20964/2019.02.27.
- [24] X. Duan, F. Ma, Z. Yuan, L. Chang, and X. Jin, 'Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 44, no. 1, pp. 95–102, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jtice.2012.08.009.
- [25] E. Chatzisyneon, N. P. Xekoukoulotakis, A. Coz, N. Kalogerakis, and D. Mantzavinos, 'Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents', *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, no. 2, pp. 998–1007, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.03.032.
- [26] T. D. Lazarević-Pašti, A. M. Bondžić, I. A. Pašti, and V. M. Vasić, 'Indirect electrochemical oxidation of organophosphorous pesticides for efficient detection via acetylcholinesterase test', *Pesticide Biochemistry and Physiology*, vol. 104, no. 3, pp. 236–242, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2012.09.004>.
- [27] M. Sun, Z. Ye, D. Xing, Z. Xu, C. Zhang, and D. Fu, 'Rethinking electrochemical oxidation of bisphenol A in chloride medium: Formation of toxic chlorinated oligomers', *Science of The Total Environment*, vol. 830, p. 154825, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154825>.
- [28] F. Orts, A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, 'Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 808, pp. 387–394, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.06.051.
- [29] M.-M. Titirici *et al.*, 'Sustainable carbon materials', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 1, pp. 250–290, 2015, doi: 10.1039/C4CS00232F.
- [30] J. Wang, T. Martinez, D. R. Yaniv, and L. D. McCormick, 'Scanning tunneling microscopic investigation of surface fouling of glassy carbon surfaces due to phenol oxidation', *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 313, no. 1–2, pp. 129–140, Sep. 1991, doi: 10.1016/0022-0728(91)85176-P.
- [31] X. Duan, L. Tian, W. Liu, and L. Chang, 'Study on electrochemical oxidation of 4-Chlorophenol on a vitreous carbon electrode using cyclic voltammetry', *Electrochimica Acta*, vol. 94, pp. 192–197, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.151.
- [32] A. Ghanam, A. A. Lahcen, and A. Amine, 'Electroanalytical determination of Bisphenol A: Investigation of electrode surface fouling using various carbon materials', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 789, pp. 58–66, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.02.026.

3. Полазне хипотезе

Да би се неки материјал могао користити у процесима електрохемијске оксидације, он мора да задовољи три основна услова:

1. Материјал мора бити проводан, задовољавајуће специфичне површине да би се електрохемијски процеси на електродама могли несметано одвијати, и електрохемијски стабилан у интервалу потенцијала од интереса за електрохемијску оксидацију.
2. Електрохемијска оксидација одабраних боја на испитиваном материјалу мора резултовати смањењем концентрације полазних загађивача и смањењем укупне количине органске материје у третираном узорку.

3. Претпостављен је индиректни механизам електрохемијске оксидације у коме посредује ОН радикал као главна реактивна врста. Разлике у електрохемијском понашању ОН радикала на угљенику и на металним оксидима требало би да допринесу побољшаној ефикасности композита у односу на чисте угљеничне материјале.

Хипотеза о електрохемијској подобности истраживаних електрода биће проверена анализом студија стабилности и поновљивости. Неопходни експерименти за ове студије биће изведени у оквиру електрохемијске карактеризације електрода, која за један од резултата има и одређивање почетних потенцијала реакције еволуције кисеоника. Померање почетних потенцијала композитних електрода ка вредностима позитивнијим у односу на електроду од нерђајућег челика би значило могућност вођења процеса при вишим оперативним вредностима потенцијала, односно енергетски повољнију електрохемијску оксидацију, чиме би била потврђена предност употребе електрода са облогама у односу на електроде од нерђајућег челика без облоге.

Ефикасност електрохемијске деградације органских боја ће се пратити одређивањем и поређењем кинетичких параметара процеса и садржаја укупног органског угљеника полазних и третираних раствора (ТОС анализом). Компаративном анализом кинетичких параметара и степена минерализације за процесе вођене на различитим електродама, потврдиће се деградација загађивача и провериће се допринос металних оксида ефикасности процеса.

Хипотеза о механизму оксидације преко ОН радикала и његовом очекиваном утицају на ефикасност деградације биће проверена на основу квалитативне анализе третираних раствора у току и на крају процеса деградације, као и прорачунима у оквиру анализе засноване на теорији функционалне густине (DFT, Density Functional Theory).

4. Научне методе истраживања

Методе истраживања у овој дисертацији обухватају експерименталне методе и математичко-нумеричке методе.

Експерименталне методе:

Експерименти за карактеризацију структуре композитних облога испитиваних електрода

Да би се потврдио састав и постојање карактеристичних веза, синтетисани материјали за припрему облога ће бити анализирани применом две спрегтоскопске методе: рендгенском фотоелектронском спектрометријом Х-зрацима (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) и инфрацрвеном спектрометријом Фуријеове трансформације (FTIR, Fourier-transform infrared spectroscopy).

Да би се потврдила постојаност карактеристичних кристалних структура, односно непромењен састав материјала након примене истраживаних електрода за електрохемијску деградацију органских боја, електроде ће бити снимљене методом рендгенске дифрактометрије (XRD, X-ray diffraction analysis).

Електрохемијски експерименти – карактеризација испитиваних електрода и деградација органских боја

Електрохемијске карактеристике припремљених електрода биће истражене применом две волтамеријске технике. Методом волтаметрије са линеарном променом потенцијала (LSV, Linear sweep voltammetry) биће одређени почетни потенцијали

реакције издвајања кисеоника истраживаних електрода (OER) ради поређења са челичном електродом без облоге. Техником цикличне волтаметрије (CV, Cyclic voltammetry) биће идентификовани карактеристични оксидо-редукциони пикови ради стицања општег увида у потенцијални механизам деградације, стабилност и репродуцибилност истраживаних електрода, као и утицаја концентрације органских боја у третираном раствору на њихову пасивизацију.

Деградација органских боја на испитиваним електродама биће постављена као хронопотенциометријски експеримент (HP, Chronopotentiometry). Резултати ових мерења ће такође бити један од критеријума процене стабилности истраживаних електрода током примене у процесу деградације.

Експерименти за испитивање кинетике електрохемијске деградације органских боја

За испитивање кинетике деградације боја биће коришћена UV-Vis спектрофотометрија. У случају појаве ограничених могућности за примену ове методе (замућење раствора, преклапање спектра полазних супстанци и производа) прибећи ће се анализи техником течне хроматографије ултрависоких перформанси (UPLC, Ultra performance liquid chromatography).

Експерименти за испитивање производа деградације органских боја на испитиваним електродама

Аликвоти узети током хронопотенциометријских експеримената деградације органских боја биће анализирани применом технике гасне хроматографије/масене спектроскопије (GC/MS, Gas chromatography/mass spectrometry). Овим квалитативним анализама биће утврђено постојање интермедијера и идентификовани главни производи деградације, и на основу резултата биће претпостављен највероватнији механизам електрохемијске оксидације боја.

Садржај укупног органског угљеника (TOC, Total organic carbon) биће одређен за почетне и растворе добијене по завршетку процеса деградације на испитиваним електродама. Смањење садржаја органског угљеника сматраће се степеном минерализације која ће бити један од критеријума процене ефикасности процеса деградације.

Математичко – нумеричке методе

Претпоставка да се деградација органских боја одвија преко ОН радикала адсорбованих на површини истраживаних електрода биће проверена прорачунима базираним на теорији функционалане густине (DFT). Прорачуни Фукуијевих индекса реактивности ће указати на то који су делови молекула органских боја најподложнији радикалном нападу и интеракцији са ОН радикалом као реактивном врстом у индиректној електрохемијској оксидацији. Са циљем бољег разумевања интеракције ОН радикала са компонентама композитних електрода, биће прорачунате и енергије адсорпције врста значајних за настајање и нестајање ОН радикала на површини аноде (тј. самог ОН радикала и атомског кисеоника) на одговарајућим моделима површина угљеничних материјала (MWCNT, GNR и GNP) и оксида метала (SnO_2 , TiO_2 и PbO_2). Прорачуни ће бити изведени употребом pwscf кода интегрисаног у софтверском пакету Quantum ESPRESSO, док ће за графички приказ резултата бити коришћен програм XcrysDen. Резултати прорачуна ће омогућити разумевање и предвиђање понашања система и дати усмерење за даља истраживања.

5. Очекивани научни допринос

Очекује се да ће резултати истраживања ове докторске дисертације дати следеће научне доприносе:

- допринос будућим стратегијама за развој композитних електрода за електрохемијски третман вода загађених органским бојама: незахтевна метода припреме јефтиних електрода на бази угљеничних материјала и експериментална потврда њихове стабилности и репродуцибилности, као и поновљивости процеса деградације током њихове примене.
- допринос разумевању механизма деградације боја преко ОН радикала и утицају присуства нано честица оксида метала у угљеничним облогама електрода на конкурентну електрооксидацију у присуству ОН и О радикала.
- систематски преглед процеса електрохемијске деградације серије органских боја сличне хемијске структуре применом серије електрода сличног хемијског састава, који би могао да представља основу за будући развој лабораторијских или индустријских система за пречишћавање отпадних вода базираних на истој методологији.

6. План истраживања и структура рада

Планом истраживања у оквиру ове докторске дисертације прво је предвиђена припрема угљеничних и композитних материјала који ће се користити за облагање челичних електрода. Након што се анализом резултата структурне карактеризације потврди састав припремљених материјала, они ће бити употребљени за облагање подлога од нерђајућег челика.

Након облагања, припремљене електроде биће електрохемијски карактерисане са циљем потврде могућности њихове примене у електрохемијским процесима. Анализа експерименталних резултата овог дела дисертације пружиће увид у стабилност и репродуцибилност истраживаних електрода примењених у процесима електрооксидације у сулфатном електролиту, као и поновљивост самог процеса који се одвија на њиховој површини. Биће испитани утицај концентрације боја у третираном раствору на пасивизацију електрода и одређени онсет потенцијали реакције стварања кисеоника (OER), који представљају параметре међусобног поређења примене истраживаних електрода за електрооксидацију органских боја у сулфатном медијуму.

Следећи корак представљају прелиминарна истраживања процеса деградације на испитиваним електродама, која ће бити изведена коришћењем боје родамин Б као модела полутанта. У оквиру овог дела истраживања обухваћеног дисертацијом испитаће се кинетика и механизам процеса деградације родамина Б на испитиваним електродама у сулфатном медијуму. На основу експерименталних резултата квантитативне анализе аликвота третираних раствора родмина Б, узетих током процеса деградације раствора исте почетне концентрације на испитиваним електродама, биће одређени кинетички параметри (константе брзине и времена полуреакције) који ће послужити као параметри процене повећања ефикасности процеса услед допирања угљеничних материјала оксидима метала. Претпостављени механизам деградације преко ОН радикала ће бити проверен нумеричким DFT прорачунима Фукуијевих индекса реактивности атома молекула родамина Б и енергија адсорпције присутних радикала (ОН и О) на моделима површина материјала (угљеника и оксида метала) присутних у саставу испитиваних електрода.

У даљим истраживањима обухваћеним дисертацијом, планира се извођење експерименталне електрохемијске деградације смеше органских боја сличног хемијског

састава (BCG, CR и TB). На основу резултата структурне и електрохемијске карактеризације и прелиминарних истраживања, биће одабран један угљенични материјал (MWCNT, GNR или GNP) и два оксида метала за даљу припрему електрода, тј. планира се припрема три материјала за облагање електрода од нерђајућег челика. Експерименти за одређивање кинетичких параметара и DFT анализа ће бити урађени аналогно прелиминарним истраживањима. У овом делу дисертације више пажње ће бити посвећено анализи производа деградације смеше органских боја, тако да ће аликвоти третираних раствора, узорковани током процеса деградације на испитиваним електродама, бити и квалитативно анализирани са циљем идентификације интермедијера и производа током и након одређеног времена трајања третмана. На основу резултата DFT прорачуна и квалитативне анализе биће предложен могући механизам електрохемијске оксидације преко ОН радикала на површини испитиваних електрода. За експериментално испитивање производа деградације смеше органских боја предвиђа се и ТОС анализа раствора добијених након деградације, и одређивање степена минерализације поређењем са садржајем укупног органског угљеника почетне смеше. Резултати кинетичких и ТОС мерења послужиће као критеријуми компаративне процене ефикасности процеса на испитиваним електродама.

Предвиђа се следећа структура докторске дисертације:

Значај електрооксидације у процесима третмана отпадних вода, потенцијал примене процеса за уклањања органских полутаната из водених раствора, главни циљеви дисертације, предмет истраживања, као и научни и практични допринос дисертације биће приказани у поглављу *1. Увод*;

Основни принципи и историјат развоја процеса електрооксидације и примена за деградацију органских полутаната из водених раствора, материјали за припрему електрода и њихове предности и недостаци, значај специфичних особина електрода и актуелни трендови у истраживањима од интереса, биће приказани у поглављу *2. Преглед досадашњих истраживања*;

Затим следе поглавља са резултатима докторске дисертације: *3. Одабир електролита и модела полутанта*, *4. Припрема анода и електрохемијска поставка процеса деградације*, *5. Прелиминарна истраживања – деградација родамина Б*, *6. Деградација трокомпонентне смеше органских боја*. Свако од ових поглавља садржаће потпоглавља *Теоријски део*, *Експериментални део* и *Резултати и дискусија*. Потпоглавље *Теоријски део* садржаће преглед основних теоријских поставки и литературе везаних за тематику истраживања сваког поглавља. У потпоглављу *Експериментални део* биће описана апаратура на којој су изведени експерименти, примењене експерименталне методе и материјали, и конфигурације система у којима су изведени експерименти. Резултати експеримената и прорачуна ће бити приказани графички и табеларно и анализирани у потпоглављу *Резултати и дискусија*;

Закључци изведени у оквиру дисертације, којим ће бити истакнут њихов главни научни допринос, биће приказан у поглављу *7. Закључак*;

Сви литературни наводи цитирани у овој докторској дисертацији биће приказани у поглављу *Литература*.

7. Закључак и предлог

На основу изложеног Комисија сматра да кандидат Марија Јечменица Дучић, дипломирани инжењер технологије, испуњава све услове за израду предложене докторске дисертације. Такође, на основу изнетих података, Комисија сматра да је

израда докторске дисертације са предложеном темом научно утемељена, и да ће резултати истраживања у оквиру предложене теме дати значајан допринос научној области Технолошко инжењерство, ужа научна област Хемијско инжењерство, за коју је Технолошко–металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа. Комисија предлаже Наставно–научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да кандидату Марији Јечменица Дучић одобри израду докторске дисертације под насловом **„Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ“**, а за менторе се предлажу др Милица Гвозденовић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, и др Драгана Васић Анићијевић, виши научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“, институт од националног значаја за Републику Србију.

У Београду, 23.01.2023. год.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

др Милица Гвозденовић, редовни професор Универзитета у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

др Драгана Васић Анићијевић, виши научни сарадник Универзитета у Београду,
Институт за нуклеарне науке „Винча“

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