

Факултет Технолошко-металуршки

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

35/194
(Број захтева)
04.09.2023.
(Датум)

Веће научних области техничких наука
(Назив већа научне области коме се захтев упућује)

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на одлуке о усвајању извештаја Комисије за оцену докторске дисертације и о именовању комисије за одбрану

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 4. Статута Универзитета у Београду ("Гласник Универзитета", број 186/15-пречишћени текст и 189/16), дате сагласност на одлуку о усвајању извештаја Комисије за оцену докторске дисертације:

КАНДИДАТ Марија (Јадранка) Јечменица Дучић
(име, име једног од родитеља и презиме)

студент докторских студија на студијском програму : **Хемијско инжењерство**

пријавио је докторску дисертацију под називом:
Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ

Технолошко инжењерство				
из научне области:				
Универзитет је дана	13.02. 2023.	својим актом под бр.	61206-480/2-23	дао сагласност на предлог теме докторске дисертације
која је гласила:				

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

Име и презиме ментора: др Милица Гвозденовић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршког факултета
Име и презиме ментора 2: др Драгана Васић Аниђијевић, виши научни сарадник, Универзитета у Београду, Института за нуклерне науке “Винча”, Институт од националног значаја за Републику Србију.

Комисија за оцену докторске дисертације именована је на седници одржаној 29.06.2023. одлуком факултета под бр. 35/175, у саставу:

	Име и презиме члана комисије	звање	научна област	Установа у којој је запослен
			Електрохемија	ТМФ
1.	Др Бранимир Гргур	редовни професор		
2.	Др Јелена Бајат	редовни професор	Електрохемија	ТМФ
	Др Радојица Пешић	доцент	Хемијско инжењерство	ТМФ
3.				
4.	Др Данка Аћимовић	научни сарадник	Биохемијско инжењерство и биотехнологија	Институт за нуклеарне науке „Винча“
5.	Др Бојан Јокић	ванредни професор	Инжењерство материјала	Факултет примењених уметности, Универзитет уметности у Београду

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

Датум стављања извештаја Комисије и докторске дисертације на увид јавности **13.07.2023.**

Наставно-научно веће факултета усвојило је извештај Комисије за оцену докторске дисертације на седници одржаној дана **29.06.2023.**

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

одлуком факултета под бр. 35/189, у саставу:

	Име и презиме члана комисије	звање	научна област	Установа у којој је запослен
1.	Др Бранимир Гргур	редовни професор	Електрохемија	ТМФ
2.	Др Јелена Бајат	редовни професор	Електрохемија	ТМФ
3.	Др Радојица Пешић	доцент	Хемијско инжењерство	ТМФ
4.	Др Данка Аћимовић	научни сарадник	Биохемијско инжењерство и биотехнологија	Институт за нуклеарне науке „Винча“
5.	Др Бојан Јокић	ванредни професор	Инжењерство материјала	Факултет примењених уметности, Универзитет уметности у Београду

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

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА
др Петар Ускоковић, редовни професор

- Прилози:
1. Одлука Наставно-научног већа о усвајању извештаја Комисије за оцену докторске дисертације и одлука о именовању Комисије за одбрану докторске дисертације
 2. Извештај Комисије о оцени докторске дисертације
 3. Примедбе на извештај Комисије о оцени докторске дисертације (уколико их је било) и мишљење Комисије о примедбама

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

ДІВа

На основу чл. 40. став 3. Закона о високом образовању, чл. 112. став 3. Статута Универзитета у Београду, чл. 88. став 3. Статута ТМФ-а и чл. 52. Правилника о докторским студијама ТМФ, на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 24.08.2023. године, донета је

О Д Л У К А

о прихватању Реферата о оцени докторске дисертације

Прихвата се Реферат Комисије у саставу: др Бранимир Гргур, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Јелена Бајат, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Радојица Пешић, доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Данка Аћимовић, научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“ - Институт од националног значаја за Републику Србију и др Бојан Јокић, ванредни професор Универзитета уметности у Београду, Факултет примењених уметности о прегледу и оцени урађене докторске дисертације под називом: **„Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ“** коју је поднела **Марија Јечменица Дучић**, дипломирани инжењер технологије и упућује се на сагласност Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду. Веће научних области техничких наука Универзитета у Београду дало је сагласност на предлог теме докторске дисертације Марије Јечменице Дучић, под називом **„Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ“** Одлуком број: 61206-480/2-23 од 13.02.2023. године.

Верификација научних доприноса:

Категорија M22:

1. Јечменица Дућић, М., 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 (**IF=4.927**) (ISSN 1420- 3049) (DOI: 10.3390/molecules27165203).

2. Јечменица Дућић, М., Krstić, A., Zdolšek, N., Aćimović, D., Savić, B., Brdarić, T., Vasić Anićijević, D. 2023. Low-Cost Graphene-Based Composite Electrodes for Electrochemical Oxidation of Phenolic Dyes. *Crystals* 13, 125 (**IF=2.670**) (ISSN 2073-4352) (DOI: 10.3390/cryst13010125).

Одлуку доставити: Већу научних области техничких наука Универзитета, менторима, Служби за наставно-студентске послове, Библиотеци и Архиви факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Петар Ускоковић

ДV

На основу чл. 40. став 3. Закона о високом образовању, чл. 112. став 3. Статута Универзитета у Београду, чл. 88. став 3. Статута ТМФ-а и чл. 52. Правилника о докторским студијама ТМФ, на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 24.08.2023. године, донета је

О Д Л У К А

о именовању Комисије за одбрану докторске дисертације

Именује се Комисија за одбрану докторске дисертације **Марије Јечменице Дучић**, дипломираног инжењера технологије, са темом под називом „Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ“, у саставу:

1. Др Бранимир Гргур, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет,
2. Др Јелена Бајат, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет,
3. Др Радојица Пешић, доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет,
4. Др Данка Аћимовић, научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“ - Институт од националног значаја за Републику Србију,
5. Др Бојан Јокић, ванредни професор Универзитета уметности у Београду, Факултет примењених уметности.

Одлуку доставити: Одлуку доставити: члановима Комисије, Универзитету у Београду, Служби за наставно-студентске послове и Архиви Факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Петар Ускоковић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Марије Јечменице Дучић, дипломираног инжењера технологије

На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, одржаној 29.06.2023. године, Одлуком бр. 35/175 именовани смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације кандидата Марије Јечменице Дучић, дипломираног инжењера технологије под насловом:

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

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

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1.Хронологија одобравања и израде дисертације

26.11.2020. Услед истека рока за завршетак докторских студија, Марија Јечменица Дучић поново уписује докторске студије програма Хемијско инжењерство на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, под менторством проф. др Милице Гвозденовић и др Драгане Васић Анићијевић.

15.11.2022. Кандидат је Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета предложио тему за израду докторске дисертације под називом „Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ“ (деловодни број одлуке: 21/20).

22.11.2022. На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета именована је Комисија за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације, у саставу: 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“ и др Бранимир Гргур, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет (деловодни број одлуке: 35/269).

02.02.2023. На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета усвојен је извештај Комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације (деловодни број одлуке: 35/16).

13.02.2023. На седници већа научних области техничких наука Универзитета у Београду дата

је сагласност на Одлуку Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета о прихватању теме докторске дисертације Марије Јечменице Дучић, под називом: „Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ“ и одређивању проф. др Милице Гвозденовић и др Драгане Васић Аниђијевић за менторе (деловодни број одлуке: 61206-480/2-23).

29.06.2023. На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета именује се Комисија за оцену докторске дисертације, у саставу: др Бранимир Гргур, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Јелена Бајат, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Радојица Пешић, доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Данка Аћимовић, научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“ и др Бојан Јокић, ванредни професор Универзитета уметности у Београду, Факултет примењених уметности (деловодни број одлуке: 35/175).

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство, ужа научна област Хемијско инжењерство, за коју је матичан Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. Ментори, 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, су на основу објављених научних радова и искуства компетентни да руководе изработком ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Марија Јечменица Дучић, рођена је 03.02.1982. године у Крагујевцу. Основну школу и Гимназију завршила је у Прибоју.

У периоду од 2000. до 2008. године похађала је основне студије програма Хемијско инжењерство Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, и дипломирала са просечном оценом 8,28.

Током постдипломских студија на матичном факултету и истом студијском програму, положила је све испите укључујући и завршни испит са оценом 10, 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 (енг. Carbon dioxide capture in cyclic process with electrothermal desorption using composite adsorbent of monolith structure)“.

До 2017. године, као истраживач је била запослена на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду. У току ангажмана на међународном пројекту MATESA – „Advanced Materials and Electric Swing Adsorption Process for CO₂ Capture“, FP7 – ENERGY – 2013 – 1, период од фебруара до августа 2016. године, провела је као гост истраживач на институту SINTEF Materials and Chemistry у Ослу, у Норвешкој.

Од 2018. године до данас запослена је у Институту за нуклеарне науке „Винча“ – Институту од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду, где је тренутно ангажована на истраживачким темама „Уклањање загађујућих супстанци из животне средине“ и „Фундаментални и примењени аспекти електрокатализе у енергетским системима и зеленим технологијама“. У наведеном периоду, била је ангажована на пројекту Иновационог фонда Републике Србије „Green chemistry for clean energy: Novel cost-effective carbon catalyst prepared from ionic liquid for hydrogen production“ (тип

пројекта/број пројекта: Proof of Concept project/5252) и пројекту Центра за промоцију науке, „Добродошли у водонични свет“ (број пројекта: CEN-672).

Услед истека рока за завршетак докторских студија, школске 2020/2021. године поново уписује докторске студије програма Хемијско инжењерство на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, под руководством ментора проф. др Милице Гвозденовић и др Драгане Васић Аниђијевић, и почиње рад на предложеној теми дисертације.

Из области којој припада предложена тема докторске дисертације, кандидаткиња је аутор, или коаутор, два научна рада у истакнутим међународним часописима и осам саопштења на међународним скуповима, а током свог истраживачког рада објављивала је радове и из других области.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1.Садржај дисертације

Докторска дисертација Марије Јечменице Дучић, дипломираног инжењера технологије, под називом „Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ“, написана је ћириличним писмом српског језика на укупно 102 стране куцаног текста.

Докторска дисертација састоји се од осам поглавља: 1. *Увод*, 2. *Електрохемијска оксидација посредством хидроксил радикала*, 3. *Припрема електрода и електрохемијска поставка процеса деградације*, 4. *Прелиминарна истраживања – деградација Родамина Б*, 5. *Деградација смеше органских боја*, 6. *Закључак*, 7. *Литература* и 8. *Прилог*, у којима је у оквиру 79 страна приказано укупно 34 слике и осам табела.

Након осмог поглавља дата је 9. *Биографија аутора* (две стране) и изјаве о ауторству, истоветности штампане и електронске верзије, коришћењу докторског рада и оцена провере оригиналности (четири стране).

Поред тога, ова дисертација садржи насловне стране на српском (једна страна) и енглеском (једна страна) језику, списак чланова комисије (једна страна), захвалницу (две стране), изводе на српском (две стране) и енглеском (две стране) језику, садржај (четири стране), списак слика (три стране) и списак табела (једна страна).

2.2.Кратак приказ појединачних поглавља

У поглављу 1. *Увод* представљен је значај процеса електрооксидације при третманима отпадних вода и потенцијал његове примене за електрохемијско уклањање органских полутаната из водених раствора. Дефинисани су предмет и циљ, полазне хипотезе и разматрања, као и релевантност и мотивација за истраживања које дисертација обухвата.

Поглавље 2. *Електрохемијска оксидација посредством хидроксил радикала* представља преглед доступне литературе везане за области:

- основа електрохемијске деградације органских полутаната у воденим растворима,
- индиректне оксидације органских полутаната посредством хидроксил радикала, утицаја природе материјала аноде на механизам и ефикасност процеса, и класификацију анода као активних и неактивних са обзиром на вредности почетног потенцијала реакције издвајања кисеоника (OER)

- утицаја процесних параметара на ефикасност индиректне оксидације – густине струје, концентрације полутаната, избора електролитичког медијума у експерименталним системима и рН вредности третираног раствора.

Главни резултати истраживања обухваћених Дисертацијом приказани су у Поглављима 3, 4 и 5., од којих свако садржи потпоглавље *Експериментални део, Резултати и дискусија* и *Закључци*. Преглед основних теоријских поставки и литературе везаних за тематику истраживања дати су у уводном делу сваког од ова три поглавља. У потпоглављу *Експериментални део* описана је апаратура на којој су изведени експерименти, примењене експерименталне методе и материјали, и конфигурације система у којима су изведени експерименти.

Резултати експеримената и прорачуна приказани су графички и табеларно и анализирани у потпоглављу *Резултати и дискусија*. У потпоглављу *Закључци* сумирани су резултати сваког поглавља уз стављање акцента на главне научне доприносе који су утицали на даљи ток истраживања обухваћених Дисертацијом.

Поглавље 3. *Припрема електрода и електрохемијска поставка процеса деградације* састоји се од 6 потпоглавља, у оквиру којих је представљена је методологија припреме испитаних електрода и анализа њихове примењивости у процесима електрохемијске оксидације:

- дат је преглед претходних истраживања на основу којих су одабрани материјали за припрему композита за облагање подлога од нерђајућег челика (SS), и натријум сулфат као медијум за електрохемијску оксидацију, односно деградацију органских полутаната,
- описани су материјали коришћени као угљенична основа (MWCNT, GNR и GNP) и оксиди метала (PbO_2 , SnO_2 и TiO_2), као и начин припреме композита ($\text{MO}_x/\text{угљенична основа}$), и приказани резултати структурне карактеризације подлога од нерђајућег челика и синтетисаних нано честица оксида метала,
- описана је методологија припреме електрода (угљенична основа@SS и $\text{MO}_x/\text{угљенична основа}@SS$), електрохемијска поставка, методе, експериментални услови, као и резултати одређивања почетног потенцијала реакције издвајања кисеоника (OER) и студија стабилности, репродуцибилности и поновљивости,
- доказано је да електроде могу бити припремане по описаној процедури и коришћене у процесу електрооксидације, као и да облагање SS електроде угљеничним или композитним материјалима за последицу има померање почетног потенцијала OER ка позитивнијим вредностима, на основу чега је пружен опис усвојене електрохемијске поставке процеса деградације органских боја, као модела полутаната.

Поглавље 4. *Прелиминарна истраживања – деградација Родамина Б* садржи 4 потпоглавља у оквиру којих је испитана деградација Родамина Б, као модела полутанта, применом $\text{MWCNT}@SS$, $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}@SS$ и $\text{PbO}_2/\text{GNR}@SS$ електрода. Главни предмет прелиминарних истраживања је разумевање интеракција реактивних кисеоничних врста (адсорбованог кисеоника – M_AO и адсорбованог хидроксил радикала – $\text{M}_A(\bullet\text{OH})$) са молекулом модела полутанта и компонентама испитиваних композитних облога (угљеником и оксидима метала), са циљем повезивања ефикасности процеса деградације и састава електрода, односно доприноса сваке компоненте у њиховом саставу на пораст почетног потенцијала OER. У оквиру овог поглавља приказани су:

- преглед основних теоријских параметара система за DFT прорачуне, подаци о програму и софтверу коришћеним за прорачуне и графички приказ резултата, DFT модели и оптимизовани параметри решетке истраживаних површина (графен(0001), SnO_2 -рутил(001) и PbO_2 -рутил(001)), параметри оптимизације изолованих хемијских врста од интереса (M_AO , $\text{M}_A(\bullet\text{OH})$ и H_2O), као и резултати прорачуна њихове енергије

адсорпције и енергетских профила првог и другог ступња OER, и прорачунати Fukui индекси реактивности свих атома молекула Родамина Б,

- метода, експериментални услови и резултати структурне карактеризације материјала MWCNT, SnO₂/MWCNT и PbO₂/GNR,
- експериментална поставка и услови деградације Родамина Б, методе праћења и квантификације процеса, и одређене вредности ефикасности и привидне константе брзине,
- даља стратегија развоја композитних електрода (угљенична основа@SS и MO_x/угљенична основа@SS) узимајући у обзир резултате прелиминарних истраживања, тренутне цене полазних материјала и ефекат њихове припреме и примене на животну средину и здравље људи.

У оквиру три потпоглавља која садржи поглавље 5. *Дегградација смеше органских боја*, истражена је примена електрода од угљеничног материјала GNP и његових композита са SnO₂ и TiO₂, у процесу електрохемијске деградације трокомпонентне смеше органских боја: бромокрезол зеленог (BCG, Bromocresol Green), крезол црвеног (CR, Cresol Red) и тимол плавог (TB, Thymol Blue). У овом поглављу приказни су:

- методе, експериментални услови и резултати структурне карактеризације материјала GNP, SnO₂/GNP и TiO₂/GNP, пре и после наношења на поглогу од нерђајућег челика,
- метода, поставка, експериментални услови и резултати електрохемијске карактеризације GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електрода,
- експериментална поставка и услови деградације смеше боја применом GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електрода и начин узорковања аликвота намењених даљим анализама,
- методе, експериментални услови и резултати квалитативне и квантитативне анализе, одређене вредности ефикасности и привидне константе брзине електрохемијске деградације смеше боја и њене компоненте CR, и степен минерализације као још један критеријум за процену ефикасности процеса,
- примењени параметри и резултати DFT прорачуна подложности молекула боје крезол црвено (CR) нападу хидроксил радикала, на основу којих је предложен механизам деградације ове боје који је у складу са производима идентификованим квалитативном анализом,
- поређење резултата са прелиминарним истраживањима.

У поглављу 6. *Закључак* сумирани су резултати истраживања обухваћених Дисертацијом уз стављање акцента на главне научне доприносе, даљи ток истраживања и планове за будући рад.

7. *Литература* садржи наводе цитиране у докторској дисертацији.

8. *Прилог* садржи пример улазних података за изведене DFT прорачуне.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Електрохемијска оксидација је напредна метода уклањања органских полутаната из водених раствора, која се може применити у случајевима када се третман отпадних вода конвенционалним методама пречишћавања покаже неефикасним, и која због једноставности

примене и еколошке прихватљивости привлачи све већу пажњу истраживача. Резултати електрохемијске деградације трокомпонентне смеше органских боја приказани у оквиру Дисертације, посебно су интересантни с обзиром на недостатак публикација у вези деградације смеса боја ниских концентрација. Поред тога, систематски увид у процес деградације органских боја упоредиве структуре на сличним (угљеничним) електродама пружа основу за будући развој лабораторијских или индустријских система заснованих на истој методологији, тако да резултати презентовани у оквиру Дисертације унапређују ниво знања из области електрохемијске оксидације органских полутаната.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У докторској дисертацији цитирано је 127 литературних извора, објављених у периоду од 1939. до 2023. године. Литература старијег датума (до 1985. године) углавном обухвата радове везане за теоретске основе механизма електрохемијске оксидације посредством хидроксил радикала и теорију функционала густине (DFT), док је 45 % литературних навода објављено у последних пет година, што указује на актуелност теме ове докторске дисертације.

Литература обухвата објављене радове везане за методе припреме (синтезу) угљеничних и композитних материјала за израду електрода примењивих за електрохемијску оксидацију органских полутаната (са акцентом на третмане вода загађених органским бојама), потенијалне механизме деградације и токсичност финалних производа, експерименталне студије утицаја процесних услова на ефикасност деградације и предложене кинетичке моделе, као и DFT прорачуне утицаја допирања моделованих површина на реакцију издвајања кисеоника (OER).

На основу списка коришћене литературе и радова који су објављени као део истраживања ове докторске дисертације, може се закључити да Кандидат адекватно познаје и прати актуелност области истраживања.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

Структурна карактеризација испитаних материјала изведена је пре и после примене електрода у процесу електрохемијске деградације.

Пре nanoшења на подлоге материјали су анализирани применом две спектроскопске методе: рендгенском фотоелектронском спектрометријом X-зрацима (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) и инфрацрвеном спектрометријом Фуријеове трансформације (FTIR, Fourier-transform infrared spectroscopy), чиме је потврђен њихов састав и постојање карактеристичних веза. Након примене електрода за електрохемијску деградацију органских боја, материјали су снимљени методом рендгенске дифрактометрије (XRD, X-ray diffraction analysis), чиме је потврђена постојаност карактеристичних кристалних структура након електрохемијског третмана.

Електрохемијске карактеристике електрода истражене су применом две волтаметријске технике. Методом волтаметрије са линеарном променом потенцијала (LSV, Linear sweep voltammetry) одређени су почетни потенцијали реакције издвајања кисеоника (OER) и упоређени са челичном електродом без облоге.

Применом технике цикличне волтаметрије (CV, Cyclic voltammetry) испитан је утицај концентрације органских боја у третираном раствору на пасивизацију електрода, њихова стабилност, репродуктивност и поновљивост процеса електрооксидације.

Деградација органских боја постављена је као хронопотенциометријски експеримент (HP, Chronopotentiometry), а резултати ових мерења такође су један од критеријума процене стабилности испитаних електрода током њихове примене.

За испитивање кинетике електрохемијске деградације коришћена је UV-Vis спектрофотометрија. Због ограничених могућности примене ове методе за испитивање

кинетики деградације трокомпонентне смеше (замућење раствора, преклапање спектра полазних супстанци и производа) примењена је и техника течне хроматографије ултрависоких перформанси (UPLC, Ultra performance liquid chromatography).

Аликвоти узети током хронопотенциометријских експеримената деградације органских боја анализирани су применом технике гасне хроматографије/масене спектроскопије (GC/MS, Gas chromatography/mass spectrometry), чиме је утврђено постојање интермедијера и идентификовани главни производи деградације, и претпостављен највероватнији механизам електрохемијске оксидације боје крезол црвено.

Садржај укупног органског угљеника (TOC, Total organic carbon) одређен је за почетне и растворе добијене по завршетку процеса деградације на испитиваним електродама. Смањење садржаја органског угљеника посматрано је као степен минерализације органских боја, и један је од критеријума процене ефикасности процеса деградације.

Претпоставка да се деградација органских боја одвија преко хидроксил радикала адсорбованих на површини испитаних електрода проверена је прорачунима базираним на теорији функционала густине (DFT). Прорачуни Fukui индекса реактивности указују на то који су делови молекула органских боја најподложнији интеракцији са хидроксил радикалом, као реактивном врстом у процесу индиректне електрохемијске оксидације. Са циљем бољег разумевања интеракције хидроксил радикала са компонентама композитних електрода, прорачунате су и енергије адсорпције хемијских врста од интереса (хидроксил радикала и атомског кисеоника) на одговарајућим моделима површина материјала. Прорачуни су изведени употребом pwscf кода интегрисаног у софтверском пакету Quantum ESPRESSO, а за графички приказ резултата коришћен је програм XcrysDen.

Комисија сматра да су примењене методе истраживања адекватне областима које су обухваћене у докторској дисертацији.

3.4. Применљивост остварених резултата

На основу представљених експерименталних и резултата DFT прорачуна, може се закључити да је остварен значајан допринос унапређењу знања из области електрохемијске деградације органских полутаната из водених раствора, и да се резултати истраживања ове докторске дисертације могу применити за будући стратешки развој композитних електрода намењених електрохемијским третманима вода загађених органским бојама:

- проверена је незахтевна метода припреме јефтиних електрода на бази угљеничних материјала, и испитан механизам и ефикасност деградације боја у сулфатном електролитичком медијуму,
- експериментално је потврђена стабилност и репродуцибилност, као и поновљивост процеса деградације током примене композитних електрода,
- појашњен је механизам електрохемијске оксидације боја фенолне структуре, чиме се може избећи формирање токсичних производа њихове деградације.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Марија Јечменица Дучић, дипл. инж. технологије, током израде докторске дисертације показала је самосталност, аналитичност и систематичност у претраживању литературе, анализирању теоријских концепата и експерименталних података, као и развоју математичких модела за прорачуне засноване на теорији функционала густине (DFT). Кандидат је показао висок ниво квалитета представљања резултата научно-истраживачког рада. На основу досадашњег залагања и показане стручности, Комисија је мишљења да Кандидат поседује све квалитете који су неопходни за самосталан научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Остварени научни допринос базиран на резултатима истраживања у оквиру ове Дисертације првенствено се односе на проширење научног и практичног знања у области електрохемијског пречишћавања воде и огледа се у:

- Разјашњењу улога металних оксида у композитним угљеничним/метал-оксидним електродама за електрохемијску оксидацију органских једињења на молекулском нивоу.
- Постављању смерница за циљани дизајн угљеничних/метал-оксидних електрода које би могле да имају ефикасну примену у електрохемијској оксидацији органских једињења.
- Успешном формирању, према дефинисаним смерницама, електрода које су коришћене за електрохемијско деградирања серије органских боја сличне хемијске (фенолне) структуре.
- Остваривању, применом серије електрода сличног хемијског састава, ефикасности деградације почетних једињења до 100% у времену од 4-6 сати.
- Утврђивању чињенице да се електрохемијском оксидацијом на испитиваним електродама најлакше разарају атомске групе и прстенови са хетеоратомима, док су угљенични ланци и фенолни прстенови најотпорнији, уз укупан степен минерализације 30-35%.
- Истицању значаја брзине дифузије молекула до електроде у укупној брзину електрохемијске оксидације.
- Омогућавање да се, применом једноставних и јефтиних композитних материјала у електрохемијској оксидацији органских боја, а уз разумевање њихових предности и ограничења, отвори пут даљем развоју малих, једноставних и приступачних система за примену у елиминацији хемијског отпада на лабораторијском нивоу.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Главни резултат истраживања ове Дисертације је поређење перформанси електрода са облогама од композитних и чисто угљеничних материјала, као и компаративна анализа њихове примене у процесима електрохемијске деградације органских боја из водених раствора сулфата.

Доказана примењивост незахтевне методе припреме јефтиних електрода и њихове електрохемијске подобности за примену у процесима електрооксидације значајни су за будући стратешки дизајн економски исплативих система за третмане отпадних вода загађених фенолним једињењима. Наиме, побољшање ефикасности процеса као резултат развоја специфичне површине честица оксида метала и њихове пажљиве диспозиције, а не развоја напредних угљеничних материјала, значи да се исплативост процеса може повећати употребом јефтиног и лако доступног угљеника задовољавајуће специфичне површине из одрживих извора.

Повећање електрокаталитичке активности композитних електрода потврђују вредности почетних потенцијала реакције ставарања кисеоника (OER), а настајање адсорбованог хидроксил радикала ($M_A(\bullet OH)$) показало се као енергетски повољније на површинама компоненете од оксида метала.

Током компетитивне електрооксидације по претпостављеном индиректном механизму у присуству хидроксил радикала и слободног кисеоника, настајање атомског кисеоника захтева мање енергије на угљеничним материјалима. Ови резултати довели су

до закључка да угљенична компонента уопштено одређује ефикасност оксидације, а да метални оксиди могу значајно допринети убрзању процеса, служећи као резервоар хидроксил радикала.

Резултати приказани у Дисертацији показују да избор оксида метала који се комбинују са угљеничним материјалима представља посебан изазов, због избегавања ефекта пасивизације електроде. Да би се смањили ови ефекти, оптимална концентрација полутанта у раствору који се третира би требало да буде релативно мала ($< 15 \text{ ppm}$), а закључено је да се пасивизација може потпуно избећи избором одговарајуће врсте метала уколико је врста полутанта позната.

Систематски преглед процеса електрохемијске деградације серије органских боја сличне хемијске структуре применом серије електрода сличног хемијског састава, показао је да материјал од кога је направљена електрода нема пресудан утицај на ефикасност њихове деградације већ хемијска структура третираног полутанта.

Такође, резултати показују да интеракције између компоненти смеше имају утицаја на појединачну ефикасност њихове деградације. Под истим процесним условима, комплексније боје брже се разграђују када се електрохемијски третирају њихови појединачни раствори него у трокомпонентној смеси. Боја BCG, са најволуминознијим супституентским групама брома у прстеновима фенола, најспорије се разграђује.

Квалитативном анализом и идентификацијом главних производа и интермедијера, потврђен је индиректни механизам деградације боја, оксидацијом посредством хидроксил радикала, који доводи до непотпуне минерализације органских полутаната.

DFT прорачуни показали су да је процес инициран нападом на хетероатоме кисеоника у супституентским групама фенолног прстена боја, на основу чега је предложен механизам деградације боје крезол црвено (CR).

На основу резултата приказаних у Дисертацији, изведен је закључак да је електрохемијска оксидација органских полутаната из водених раствора селективан процес, који не би требало примењивати за третман полутаната различите структуре.

У индустрији, где се третирају смеше високих концентрација, углавном неселектованих боја, примена испитаног типа електрода за примарни третман отпадних вода није перспективна, али има смисла за примену на лабораторијском нивоу (на лицу места) и у секундарним третманима ефлуената из претходних сепарација.

Комисија сматра да је Марија Јечменица Дучић, дипломирани инжењер технологије, значајно допринела разумевању процеса електрохемијске деградације фенолних једињења из водених раствора, са обзиром на то да ова докторска дисертација пружа веома корисне информације за будући развој композитних угљеничних електрода.

4.3.Верификација научних доприноса

Из докторске дисертације кандидата Марије Јечменице Дучић, дипломираног инжењера технологије проистекла су два рада, оба објављена у истакнутим међународним часописима.

Категорија 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 (**IF=4.927**) (ISSN 1420-3049) (DOI: 10.3390/molecules27165203).
2. **Ječmenica Dučić, M.**, Krstić, A., Zdolšek, N., Aćimović, D., Savić, B., Brdarić, T., Vasić Anićijević, D. 2023. Low-Cost Graphene-Based Composite Electrodes for Electrochemical Oxidation of Phenolic Dyes. *Crystals* 13, 125 (**IF=2.670**) (ISSN 2073-4352) (DOI: 10.3390/cryst13010125).

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу свега наведеног у Реферату, Комисија сматра да докторска дисертација Марије Јечменице Дучић, дипломираног инжењера технологије, под називом „Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ“ (енг. Application of composite carbon electrodes for electrochemical removal of organic dyes from aqueous solutions – experimental and theoretical approach), представља значајан и оригиналан научни допринос у области Технолошко инжењерство (ужа научна област Хемијско инжењерство), што је потврђено објављеним радовима и резултатима саопштеним на међународним скуповима.

Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета да се докторска дисертација под називом „Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ“, кандидата Марије Јечменице Дучић, прихвати, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду, и да се након завршетка ове процедуре Кандидат позове на усмену одбрану Дисертације пред Комисијом у истом саставу.

У Београду, 04.07.2023. године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

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

.....
др Јелена Бајат, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....
др Радојица Пешић, доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....
др Данка Аћимовић, научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију

.....
др Бојан Јокић, ванредни професор Универзитета уметности у Београду, Факултет примењених уметности