

**Универзитет у Београду – Хемијски факултет**

**Наставно-научно веће**

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета, Универзитета у Београду, одржаној 13. новембра 2014. године, одређени смо у Комисију за преглед и оцену докторске дисертације Маријане (Драган) Марковић, истраживача сарадника Института за хемију, технологију и металургију (ИХТМ), пријављене под насловом:

**„Испитивање екотоксичности производа деградације органских загађујућих супстанци у води након третмана унапређеним оксидационим процесима“**

Пошто смо поднели дисертацију прегледали, подносимо следећи

## **ИЗВЕШТАЈ**

### **А. Приказ садржаја дисертације**

Докторска дисертација Маријане Марковић, дипломираног биолога заштите животне средине, под наведеним насловом написана је на 217 страна А4 формата (проред 1,5), садржи 54 слике и 15 табела. Рад обухвата следећа поглавља: 1. **Увод** (3 стране), 2. **Општи део** (95 страна), 3. **Експериментални део** (26 страна), 4. **Резултати и дискусија** (56 страна), 5. **Закључак** (5 страна) и 6. **Литература** (33 стране, 318 цитата). Поред наведеног, рад садржи изводе на српском и енглеском језику, садржај, захвалницу и биографију Кандидата са списком радова и саопштења.

У **Уводу** Кандидат наводи актуелност проблема све већег уноса загађујућих органских супстанци у животну средину и наводи неопходност развоја нових метода за уклањање ових супстанци из вода. Дат је кратак опис испитиваних супстанци као и унапређених оксидационих процеса који се заснивају на генерисању хидроксилних радикала. Основни циљ ове докторске дисертације је испитивање екотоксиколошког

ефекта раствора загађујућих органских супстанци (хлорфенола, азо боја и ибупрофена), као и њихових производа деградације насталих применом различитих унапређених оксидационих процеса, као и идентификација производа и механизма деградације.

У Општем делу је описан утицај загађујућих супстанци на животну средину, као абиотички и биотички фактори који утичу на трансформацију загађујућих органских супстанци. Описан је механизам биотрансформације ксенобиотика у организмима, примена екотоксиколошких тестова у циљу контроле квалитета воде, процени ризика за животну средину, као и повезаност екотоксиколошких испитивања и легислативе.

Дат је преглед унапређених оксидационих процеса који се користе у третману вода: Фентонов реагенс, фото-Фентон, озонизација, фотокатализа, плазма третмани. Описани су основни принципи рада и примене наведених метода у области третмана загађујућих органских супстанци. Објашњене су реакције насталог хидроксилног радикала са органским једињењима. Код третмана плазмом детаљно је описано настајање свих реактивних врста и други механизми деградације (кисеоничне врсте, редукционе врсте, UV зрачење). Објашњен је принцип рада реактора на бази диелектричног баријерног пражњења и могућност примене катализатора у третманима плазмом. Потом је дат преглед електрохемијских метода које се користе у деградацији испитиваних органских загађујућих супстанци. Укључен је и преглед литературе о примени АОР-а у деградацији хлорфенола, реактивних азо боја и ибупрофена, као и екотоксиколошки подаци за те супстанце.

У оквиру поглавља **Експериментални део** Кандидат даје детаљан опис апарата, реагенаса и експерименталних поступака коришћених током израде докторске дисертације.

У поглављу **Резултати и дискусија** Кандидат приказује и образлаже резултате својих истраживања. На почетку је дат опис оптимизације метода за праћење деградације испитиваних супстанци, идентификација производа деградације на HPLC-DAD и LC-MS(TOF) систему, као и добијене  $EC_{50}/LC_{50}$  вредности за почетне супстанце и њихове производе деградације након третмана. Приказни су механизми деградације 4-хлорфенола и ибупрофена након третмана DBD (*енг. Dielectric Barrier Discharge, диелектрично баријерно пражњење,*) реактором са или без додатка катализатора ( $Fe^{2+}$  или  $H_2O_2$ ), као и након третмана Фентоновим реагенсом. Испитана је и електрохемијска деградација реактивних азо боја жуте (RY125), зелене (RG15), плаве (RB52) и

ибупрофена у двоелектродној, неподељеној ћелији, са натријум-сулфатом као помоћним електролитом. Код електрохемијске деградације су оптимизовани различити параметри: електродни материјал, рН и јачина струје. На оптималним условима деградације реактивних боја испитана је и деградација високих концентрација боје. У циљу проучавања екотоксиколошког ефекта производа деградације загађујућих органских супстанци након третмана различитим АОП-има, коришћени су стандардни тест модели *A. salina* и *V. fischeri* брзу и поуздану процену еколошке токсичности.

У поглављу **Закључак** сумирани су резултати добијени у оквиру докторске дисертације.

Наведена **Литература** (318 цитата) обухвата радове из области истраживања и исцрпно покрива све делове дисертације.

## **Б. Кратак опис постигнутих резултата**

У оквиру ове дисертације испитана је деградација различитих органских загађујућих супстанци применом унапређених оксидационих процеса као методе за њихово уклањање из воде. Испитана је деградација 4CP, реактивних азо боја и ибупрофена помоћу следећих процеса: Фентонов реагенс, NTP (енг.. „*non-thermal plasma*”) третман помоћу DBD реактора, као и електрохемијска деградација. Ефикасност деградације загађујућих супстанци применом DBD реактора је модификована додавањем хомогених катализатора ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) у циљу побољшања ефикасности процеса деградације и смањења екотоксиколошког ефекта.

Третман “неравнотежном” плазмом у DBD реактору је испитан током деградацији 4CP до бидеградабилних и мање токсичних интермеђијера. Експериментални рад је обухватио три система за деградацију 4CP -а: DBD, DBD/ $\text{H}_2\text{O}_2$  и DBD/ $\text{Fe}^{2+}$ . Праћена је ефикасност деградације раствора 4CP у функцији броја пролаза кроз DBD реактор. Концентрација 4CP, као и концентрација појединих производа деградације мерене су након сваког пролаза. Уочено је да су концентрације сирћетне и мравље киселине током третмана 4 CP биле ниже у систему где је као катализатор употребљено  $\text{Fe}^{2+}$  у поређењу са системом где је као катализатор примењен водоник пероксид (DBD/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ). У односу на друга две система у систему DBD/ $\text{Fe}^{2+}$  забележен је слаб пик оксалне киселине. Концентрација хлорида у сва три система је расла током процеса деградације, а највиша концентрација хлорида је забележена у систему са

додатком  $\text{Fe}^{2+}$ . Концентрација ослобођених хлорида била је у корелацији са уклањањем 4CP из третираног раствора.

Процена токсичности почетног раствора 4CP, као и раствора третираних у сва три система испитана је помоћу *A. salina*. У односу на почетни (нетретирани) раствор 4CP, након третмана DBD/ $\text{Fe}^{2+}$  процента преживелих ларви *A. salina* се повећао за 95%. Систем у коме је гвожђе додато као хомогени катализатор, дао је мањи ниво токсичног ефекта у односу на систем са додатком  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Деградација реактивних азо боја (RG15, RY125 и RB 52) применом ЕАОР метода испитана је у неподељеној двоелектродној ћелији, где је као анода примењена Фишер платинска електрода, а као катода коришћене су: Pd, Zr или C електроде. Првобитно је урађена оптимизација ефикасности деградације реактивних боја и установљено је да се вредности као примењени рН и напона разликују. Optimalni услови деградације за RG15 и RY 125 били су напон од 12 V и рН вредност 9, док је деградација RB52 била знатно ефикаснија при рН 3. Ефикасност деградације при оптималним условима за деградацију је даље испитана у три различита ЕАОР третмана: Pt-Pd, Pt-Zr или Pt-C. Уочено је да се Pt-Pd третман у свим испитаним експерименталним поставкама показао као најефикаснији третман у деградацији реактивних азо боја. Забележени проценат деградације при третману концентрације од 1000 mg/L, сваке боје појединачно био је 98% за RG15 и 97% за RY125. Екотоксиколошки ефекат третиране RY125 или RG15 био је најнижи или није био детектован у раствору боја након Pt-Pd третмана. Раствори реактивних боја RG15 и RY125 након ЕАОР третмана не превазилазе токсичност почетних раствора боја и према резултатима тестова акутне токсичности за *A. salina* сви раствори могу бити класификовани као „ниско токсични“ до „нетоксичних“. Најповољнији услови деградације реактивне плаве боје (RB 52) били су рН вредност 3 и напон од 4.5 V у Pt-Zr систему (95%). Токсичност производа деградације након свих третмана била је већа од токсичности полазног раствора RB 52 боје за *A. salina*. Уочено је да се токсични ефекат третираног раствора испољава и на соју *V. fischeri*. Већа осетљивост оба test модела на производе деградације RB 52 применом ЕАОР-а, упућује на то да ова техника у описаним условима није оптимизована за деградацију RB 52 и да будућа истраживања треба усмерити на друге АОР технике.

Деградација ибупрофена помоћу Фентона, некаталитичког и каталитичког DBD третмана је била веома ефикасна. Након краткотрајног третмана од 15 мин у

некаталитичком DBD и Фентон третману проценат деградације ибупрофена је износио 80%, док је у систему DBD/Fe<sup>2+</sup> достигао 99%. Додатак хомогеног катализатора је значајно побољшао DBD третман и допринео ефикасности деградације и минерализације загађујуће супстанце у односу на некаталитички DBD и Фентон третман. У свим третманима анализом масених спектра, идентификовано је 12 производа деградације ибупрофена: пет ароматичних и седам алифатичних производа. Током некаталитичког DBD третмана идентификовано је 9 производа деградације: четири ароматична и пет алифатичних киселина. Након Фентоновог третмана идентификовано је шест производа деградације: 4 ароматична и два алифатична производа. Након DBD/Fe<sup>2+</sup> третмана детектоване су само 4 алифатичне карбоксилне киселине, којесу уједно и биле крајњи производи деградација ибупрофена. Током израде ове докторске дисертације први пут је примењен приступ каталитичког DBD третмана у деградацији ибупрофена.

Екотоксиколошки ефекат третираних раствора у DBD реактору није детектован, ни у случају када је Fe<sup>2+</sup> коришћено као катализатор. У односу на *A.salina* тест са *V. fischeri* је показао већу осетљивост на производе деградације настале током Фентон третмана. Токсични ефекат раствора ибупрофена након Фентон третмана је мерљив и може се категорисати као класа III – “токсичан”. Бач третман је довео до формирања високо хидроксилованих производа деградације, тако да се мора узети у обзир екотоксиколошки ефекат након Фентон третмана у деконтаминацији воде.

Највиши проценат деградације ибупрофена прменом EAOP- а је постигнут третманом раствора у Pt-Pd систему - 98%, при јачини струје од 100 mA и pH3. Анализа масених спектра је открила да није дошло до отварања ароматичног прстена већ до оксидације почетног молекула ибупрофена и уклањања бочних супституената. Токсични ефекат раствора ибупрофена третираног у Pt-Pd системуна *A.salina* био је испод 30% при највишој тестираној концентрацији од 100% (с, v/v), док је *V. fischeri* био осетљивији модел (45%) за процену токсичног ефекта производа деградације ибупрофена након EAOP третмана.

Каталитички третман у DBD реактору показао се као најефикаснији третман за деградацију 4CP и ибупрофена у односу на некаталитички третман. EAOP - и су се показали као потенцијално ефикасни третмани у деградацији реактивних азо боја, али не и ибупрофена.

## Ц. Упоредна анализа резултата Кандидата са резултатима из литературе

У испитивању примене АОР третмана за деградацију различитих ксенобиотика у воденом медијуму већина аутора описује кинетику деградације и производе деградације, али изузетно мали број аутора узима у обзир финалну токсичност третираног раствора на животну средину. Веома често када су АОР-и коришћени као пост-третман конвенционалном пречишћавању воде, утврђено је да токсичност или није смањена или је повећана нарочито након третмана реалних узорака (смеша). У овој дисертацији су коришћена два тест модела за одређивање екотоксиколошког ефекта третираних раствора загађујућих органских супстанци *A.salina* и *V.fischeri*.

Технике деградације фенола електричним пражњењем у контакту са водом или у води до сада су комбиноване са различитим адитивима (гвожђе, титан диоксид, зеолит...итд) или са различитим гасовима који се уносе у течност (кисеоник, аргон, ваздух...). У већини процеса деградација фенола је остварена генерисањем  $\text{OH}$  радикала, али и директно са озоном у нешто споријој реакцији. У овој дисертацији примена гвожђа у реакцији налик Фентовоној је допринела деградацији хлорфенола, а испитана екотоксиколошки ефекат је био значајно умањен у поређењу са некаталитичким третманом или са нетретираним раствором.

Различите врсте третмана примењене су и за уклањање органских боја у модел системима и реалним узорцима. Степен деградације праћен је преко степена деколоризације, јер је апсорпциони спектар сваке боје одређен хемијском структуром хромофорне групе у молекулу боје, као што је потврђено и у овој дисертацији. Производи деградације су најчешће: ароматични амини, нафтохинони или фенолне супстанце, и даљом оксидацијом настају алифатичне и карбоксилне киселине, што је и постигнуто при изради дисертације за жуту и зелену боју, где је забележени токсични ефекат третираног раствора (након деколоризације) био знатно нижи од нетретираног раствора. Ефикасност деградације се оптимизује применом различитијх материјала аноде и катоде уз  $\text{NaCl}$  као помоћни медијум, али како при електролизи могу настати органохлорна једињења у експерименталном раду ове дисертације коришћен је  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

У неколико ревијалних радова је детаљно описана примена различитих АОР-а у деградацији фармацеутских резидуа као што су: озонлиза, хемијски АОР –и ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , Фентонов реагенс, ултразвук и WET), фотохемијски АОР-и ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , фото-Фентон( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )) и хетерогени или хомогени фотокатализатори; сами или у комбинацији са класичним третманом воде. У овој дисертацији је први пут описана каталитичка деградација ибупрофена помоћу неравнотежне плазме.

За разлику од осталих АОР-а мали број радова описује ефикасност ЕАОР-а, као што су анодна оксидација, електро Фентон или фотоелектро Фентон у деградацији фармацеутских резидуа, а још мањи број публикација који описује екотоксиколошки ефекат производа деградације. У једном раду дат је детаљан преглед ЕАОР-а у деградацији нестероидних антиинфламаторних лекова (NSAIL), где се истиче значај анодне оксидације у неподељеној ћелији, као што је и рађено у овој дисертацији, али без процене токсичности третираног раствора. У току израде дисертације применом ЕАОР-а у деградацији ибупрофена, није постигнуто отварање ароматичне структуре, а токсичност третираног раствора је била виша од почетног раствора ибупрофена. Наравно све студије су рађене са концентрацијама већим него у природи и будућа истраживања захтевају реалне узорке воде.

Закључак је да се свим испитаним процесима деградације загађујућих органских супстанци помоћу DBD реактора, оне могу успешно уклонити из воде уз високу ефикасност деградације, али када се анализирају и екотоксиколошки подаци увиђамо да је најприменљивији каталитички DBD систем са додатком  $Fe^{2+}$ . Идентификовани деградациони производи нису токсични по водене организме, и након DBD/ $Fe^{2+}$  третмана то су углавном алифатичне карбоксилне киселине које се могу уклонити биолошким третманом.

#### **Д. Објављени и саопштени радови који чине део дисертације**

##### **Радови објављени у врхунском часопису међународног значаја (M21)**

1. М. Марковић, М. Јовић, Д. Станковић, В. Ковачевић, Г. Роглић, Г. Гојгић-Цвијовић, Д. Манојловић, „*Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen*“, *Science of Total Environment*, 505 (2015) 1148-1155, оригинални научни рад. ИССН 0048-9697, Импакт фактор: 3.163 (2013); Област: Наука о животној средини (35/216)

##### **Научни рад публикован у међународном часопису (M23):**

1. М. Марковић, М. Јовић, Д. Станковић, Ј. Мутић, Г. Роглић, Д. Манојловић, „*Toxicity Screening after Electrochemical Degradation of Reactive Textile Dyes*“, Polish Journal of Environmental Studies, 23 (2014) 2103-2109, оригинални научни рад. ИССН 1230-1485, Импакт фактор = 0.600 (2013), Област: Наука о животној средини (181/216).

#### **Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (М34):**

1. М. Марковић, Ј. Анђелковић - Берберман, Д. Станковић, М. Златар, М. Перић, Г. Роглић и Д. Манојловић, „*Utilization of AOPs for degradation of emerging contaminants and reactive dyes*“, International conference Contaminated sites Bratislava, 27 – 29 мај 2015, У Братислави, Словачка, Књига апстракта стр. 220-221

#### **Саопштење са националног скупа штампано у изводу (М64):**

1. М. Марковић, Д. Манојловић, М. Јовић, Д. Станковић, Б. Дојчиновић, Г. Роглић, „*Процена токсичности азо боје Reactive Blue 52 након електрохемијског третмана*“, Програм и кратки изводи, Прва конференција младих младих хемичара Србије (19-20. октобар, 2012, Београд, Србија), Игор Опсеница, Александар Декански, Ур., Српско хемијско друштво, Београд 2012, стр. 76.
2. М. Марковић, Б. Дојчиновић, Ј. Нешић, М. Натић, Т. Тости, Б. Обрадовић, Г. Роглић, „*Процена токсичности пара-хлорфенола након деградације у DBD реактору*“, Књига извода, 6. Симпозијум хемија и заштита животне средине EnviroChem 2013 са међународним учешћем, (21-24 мај 2013. Вршац, Србија), И. Гржетић, Б. Радак, ВП Бешкоски, Ур, Српско хемијско друштво, Београд 2013. стр 144

#### **Е. Закључак**



На основу свега изложеног може се закључити да је у поднетој дисертацији под насловом **„Испитивање екотоксичности производа деградације органских загађујућих супстанци у води након третмана унапређеним оксидационим процесима“** кандидат Маријана (Драган) Марковић, успешно решила постављене задатке који се односе на примену унапређених оксидационих процеса у деградацији загађујућих органских супстанци, идентификацију насталих производа и проучавање екотоксиколошког ефекта третираних раствора супстанци.

Кандидат је у својој докторској дисертацији показао да се унапређени оксидациони процеси могу успешно применити за деградацију загађујућих органских супстанци из вода. Поред тога, је утврђено да производи настали након каталитичког третмана у DBD реактору нису изазвали токсични ефекат код тест модела *A.salina* и *V.fischeri*. Поред тога, ова докторска дисертација даје значајан допринос у области истраживања и практичне примене хомогених катализатора за побољшање ефекта третмана помоћу диелектричног баријерног пражњења о чему у литератури постоји мали број података, као и екотоксиколошке анализе третираних раствора.

У досадашњем научно-истраживачком раду Кандидат је објавио девет научних радова штампаних у часописима међународног значаја и једанаест научних саопштења на међународним научним скуповима и на скуповима националног значаја који су штампани у целини или у изводу.

Комисија сматра да резултати објављени у оквиру ове докторске дисертације представљају значајан и оригинални научни допринос у области хемије животне средине, а посебно у области третмана органских загађујућих супстанци. Комисија такође сматра да се ова дисертација неоспорно уклапа у савремене трендове хемије животне средине и примењене хемије.

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у оквиру једног рада који је штампан у врхунском часопису међународног значаја категорије M21, једног рада који је штампан у међународном часопису M23, једног саопштења са међународног скупа M34 и два саопштења са националног скупа штампана у изводу M64.

На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду, да поднету докторску дисертацију Маријане (Драган) Марковић, дипл. биолога заштите животне средине под насловом **„Испитивање екотоксичности производа деградације органских загађујућих супстанци у води након третмана унапређеним оксидационим процесима“** прихвати и одобри њену одбрану за стицање звања Доктор наука – хемијске науке.

Београд,  
08. јун 2015. године

Чланови комисије:

др Драган Манојловић, редовни професор (ментор)  
Хемијски факултет, Универзитет у Београду

---

др Биљана Дојчиновић, виши научни сарадник (ментор)  
Институт за хемију, технологију и металургију,  
Универзитет у Београду

---

др Мирослав Врвић, редовни професор,  
Хемијски факултет, Универзитет у Београду

---

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

---