

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ – ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

НАСТАВНО - НАУЧНОМ ВЕЋУ

На III редовној седници Наставно – научног већа Факултета за Физичку хемију Универзитета у Београду одржаној 08.12.2022. године именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације мастер еколога Слађане Доронтић, под насловом „Синтеза и модификација графенских квантних тачака и њихова примена у детекцији катјона Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} “. Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно – научног већа са III редовне седнице 10.12.2021. године. На основу те одлуке Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на седници одржаној 23.12.2021. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације. На основу прегледа и анализе докторске дисертације, подносимо Наставно – научног већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Слађане Доронтић написана је на 133 стране куцаног текста према упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду, а садржи следеће делове: насловне стране на српском и енглеском језику (2 стране), информације о менторима и члановима комисије (1 страна), захвалницу (1 страна), страницу са подацима о докторској дисертацији на српском и енглеском језику (2 стране) и садржај (3 стране). Текст рада по поглављима је подељен на Увод (2 стране), теоријски део који се састоји од следећих глава: Структура и својства графена (4 стране), Графенске квантне тачке (17 страна), Примена графенских квантних тачака (10 страна), Загађујуће супстанце (5 страна), Примена графенских квантних тачака у фотолуминисцентној детекцији тешких метала и пестицида (6 страна), као и поглавља Циљ истраживања (1 страна), Експерименталне методе (17 страна), Резултати и дискусија (33 стране), Закључци (2 стране) и Литература (302 навода, 16 страна). Кандидаткиња је уз текст дисертације приложила Биографију (2 стране) и Изјаве прописане од стране Универзитета (4 стране). Дисертација садржи укупно 87 слика и 10 табела од којих 34 слика и 8 табела приказују резултате истраживања кандидаткиње.

У делу *Увод* описан је предмет истраживања докторске дисертације и основни појмови везани за изабране материјале. Такође, дат је преглед фаза истраживања које подразумевају синтезу, структурну модификацију, карактеризацију графенских квантних тачака (ГКТ) као и њихову примену у фотолуминисцентној (ФЛ) детекцији одабраних загађујућих супстанци. На крају овог дела истакнут је научни допринос ове дисертације у области заштите животне средине.

Теоријски део подељен је на пет целина. У првој целини *Структура и особине графена* приказана је структура графена и описана су његова оптичка, електрична и механичка својства, као и класификација на основу димензионалности. Такође, описана су најважнија својства графен оксида као једног од прекурсора у синтези ГКТ. Целина *Графенске квантне тачке* посвећена је опису њихове структуре, као и објашњењу ефекта квантног ограничења. Поред тога, описана су два главна приступа у синтези ГКТ „одоздо-нагоре“ и „одозго-надоле“. Наведени су различити поступци у оквиру сваког приступа са анализом њихових предности и недостатака. У овом делу су описани полазни материјали из којих се ГКТ, према подацима из литературе, синтетишу. Такође, приказана су оптичка својства ГКТ међу којима је фотолуминисценција (ФЛ) детаљно дискутована. Објашњена је појава ФЛ, као и њено порекло код ГКТ. Дат је увод у постсинтетску модификацију ГКТ са посебним освртом на гама зрачење и његову примену у структурној модификацији угљеничних наноматеријала као и ефекте на њихове оптичке особине. У трећој целини *Примена графенских квантних тачака* дат је преглед могућности примене ГКТ, при чему је њихова потенцијална примена као ФЛ сензора за детекцију различитих анализата детаљно описана. Објашњени су механизми фотолуминисцентне детекције и детаљно описани типови интеракција између графенских тачака и анализата. Четврта целина *Загађујуће супстанце* посвећена је тешким металима и пестицидима као загађујућим супстанцама у животној средини. Посебно су истакнути ефекти јона Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и Pd^{2+} на здравље људи и животну средину. У овој целини, такође је описана употреба пестицида, дата је њихова класификација и увид у тренутну годишњу потрошњу на глобалном нивоу. Наведени су начини уношења пестицида у организам и њихови токсиколошки ефекти. Посебно су обрађени негативни здравствени ефекти инсектицида малатиона и карбофурана и хербицида 3-амино-1,2,4-триазола. У оквиру пете целине *Примена графенских квантних тачака у фотолуминисцентној детекцији тешких метала и пестицида* описане су методе које се користе за детекцију тешких метала и пестицида, њихове предности и недостаци. Истакнути су разлози и објашњене потребе за развојем нових метода у мониторингу ових супстанци, у циљу превазилажења недостатака постојећих метода. Посебна пажња посвећена је оптичкој детекцији као новој потенцијалној методи за мониторинг. Истакнуте су графенске квантне тачке као могући оптички фотолуминисцентни сензори за детекцију јона тешких метала и пестицида, са навођењем свих њихових предности у односу на већ постојеће методе. У овој целини дат је детаљан преглед литературе из ове области.

У поглављу *Циљ истраживања*, наведени су циљеви ове докторске дисертације.

У поглављу *Експерименталне методе*, описан је поступак синтезе графенских квантних тачака електрохемијском оксидацијом графитних електрода. Детаљно је описан поступак припрема ГКТ за излагање гама зрачењу у различитим срединама и при различитим дозама зрачења. Прецизно су описане све технике коришћење у анализи структуре, морфологије и оптичких својстава графенских тачака. Такође описана је припрема узорака за

фотолуминисцентну детекцију Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} , малатиона, карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола, као и за испитивање интеракција које се успостављају између ових анализата и ГКТ. Осим тога, представљене су методе за испитивање цитотоксичности, антиоксидативних и антимикуробних својстава ГКТ.

Поглавље **Резултати и дискусија** подељено је на 9 целина. У првој целини су приказани, дискутовани и упоређени резултати добијени анализом морфологије, структуре и оптичких својстава неозрачених и гама зрацима озрачених ГКТ. Коришћене технике у карактеризацији ГКТ су: микроскопија атомских сила (АФМ), трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ), динамичко расејање светлости (енгл. *Dynamic Light Scattering*, DLS), мерење ξ потенцијала, инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (ФТИЦ), фотоелектронска спектроскопија X зрацима (енгл. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), ултраљубичаста-видљива спектроскопија (УЉ-Вид) и фотолуминисцентна (ФЛ) спектроскопија. Друга целина посвећена је фотолуминисцентној детекцији Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} јона и малатиона. Такође, испитана је и детекција Co^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} јона у узорцима речне воде и извршена је процена тачности аналитичког поступка за сваки од анализата и изражена је као проценат приноса R (%) (енгл. *recovery*). У трећој и четвртој целини су приказани и објашњени резултати UV-Vis анализе интеракција између озрачених ГКТ са Co^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} јонима, појединачно. У петој и шестој целини приказани су резултати добијени мерењем интензитета ФЛ озрачених ГКТ у присуству карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола као и резултати испитивања природе хемијске везе између ГКТ и ових пестицида добијени помоћу ФТИЦ спектроскопије. Седма целина овог поглавља садржи резултате анализе цитотоксичности немодификованих и модификованих ГКТ добијене помоћу 3-(4,5-диметил-2-тиазолил)-2,5 дифенил тетразолијум бромидног (МТТ) теста и тестова за бојење живих и мртвих ћелија (енгл. LIVE/DEADTM, (LD) тестова). Ови експерименти су урађени на комерцијално доступној ћелијској линији која није предмет етичког разматрања нити је потребна дозвола етичке комисије за рад са њом. У осмој и деветој целини приказани су резултати испитивања антиоксидативних и антимикуробних својстава помоћу 2,2-дифенил-1-пикрилхидразила (DPPH) и тестова минималне инхибиторне концентрације (енгл. *Minimal inhibitory concentration*, MIC), редом.

У поглављу **Закључци**, сумирани су сви закључци изведени на основу резултата приказаних у овој докторској дисертацији.

У поглављу **Литература** наведене су референце по редоследу цитирања у тексту дисертације.

Б. Опис резултата дисертације

Циљ ове докторске дисертације је добијање нетоксичних фотолуминисцентних сензора за детекцију јона тешких метала Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , и Fe^{3+} као и пестицида малатиона, карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола.

У првом делу истраживања урађена је синтеза ГКТ еколошки оправданом методом електрохемијске оксидације графитних електрода коришћењем дисперзије NaOH у етанолу као електролита за одвијање реакције. Графитне електроде коришћене су истовремено као анода и катода током реакције, али и као полазни материјал за синтезу графенских тачака. Након синтезе, структура графенских тачака је модификована њиховим излагањем гама зрацима у различитим срединама и применом различитих доза за зрачење. Као извор гама зрачења коришћен је радиоактивни изотоп кобалта ^{60}Co . За модификацију гама зрачењем припремљене су две групе узорка ГКТ. Прва група се састојала од три типа узорка добијених озрачивањем водене дисперзије ГКТ, 4 %v/v етилендиамина (ЕДА) а и 3 %v/v изопропил алкохола (ИПА) трима различитим дозама гама зрачења (25, 50 и 200 kGy). Етилендиамин је био извор азота док је изопропил алкохол имао улогу у уклањању кисеоничних радикала насталих радиолизом воде у току зрачења. Ова средина одабрана је у циљу уградње функционалних група са азотом у структуру ГКТ, али и уклањања једног дела кисеоничних група. Друга група су биле ГКТ зрачене истом дозом гама зрачења (200 kGy), али у присуству три различита масена удела ЕДА (1, 5 и 10 g). Ови узорци су зрачени у одсуству ИПА. Одабрана средина за зрачење испитана је са циљем да се анализира веза између процента уграђеног азота у структури тачака и масеног удела ЕДА у средини за гама зрачење. Такође, циљ је био да се упореде ефекти гама зрачења на структуру ГКТ у присуству и одсуству изопропил алкохола. Увођење функционалних група са азотом у структуру ГКТ гама зрачењем урађено је са циљем побољшања њихових оптичких својстава као што су интензитет и квантни принос ФЛ, што је од суштинског значаја за примену у фотолуминисцентној детекцији. Кроз све узорке, пре излагања зрачењу, пропуштен је аргон уз ултразвучни третман у циљу уклањања раствореног кисеоника.

Резултати добијени помоћу АФМ микроскопа показали су да су честице у узорцима неозрачених ГКТ, као и оних озрачених дозама од 25 и 50 kGy добро дисперговане, кружног облика и висина 0,5-5 nm, док је у узорцима озраченим са 200 kGy уочена је појава агломерата који достижу висину и до 20 nm. Метода динамичког расејања светлости показала је да са повећањем дозе зрачења у узорцима зраченим са ИПА вредност хидродинамичког пречника честица расте, док код оних зрачених без ИПА, са порастом удела ЕДА долази до смањења пречника.

Структура неозрачених и озрачених ГКТ испитана је помоћу ФТИЦ спектроскопије и фотоелектронске спектроскопије X зрака. Овим спектроскопијама доказана је графенска структура и присуство кисеоничних група у узорцима неозрачених ГКТ. Након зрачења у средини вода/ЕДА/ИПА доказана је редукција кисеоничних група, као и успешна уградња азота у њихову структуру искључиво у форми амино група, док је графенска структура очувана. XPS анализом установљено је смањење удела кисеоника (од 37 до 12 ат%) са повећањем примењене дозе зрачења. Анализом узорка ГКТ озрачених у средини вода/ЕДА у одсуству ИПА, при дози од 200 kGy, доказана је уградња N атома у облику амидних и амино функционалних група. XPS анализа је такође показала да је након гама зрачења у

присуству ИПА, у структуру квантних тачака уведено ~3 at.% азота код свих узорака ГКТ, док је након зрачења без ИПА процентуални удео овог атома био 7,05 at.% у узорку озраченом при 10 g ЕДА. Овим је потврђен утицај дозе гама зрачења и медијума у коме је узорак диспергован на структуру ГКТ.

Оптичка својства ГКТ испитана су помоћу УЉ-Вид и фотолуминисцентне спектроскопије. Положај апсорпционог максимума у спектру неозрачених ГКТ који потиче од π - π^* електронског прелаза у sp^2 коњугованим доменима је померен у спектрима свих озрачених узорака. Такође, појављује се померај апсорпционог максимума који потиче од n - π^* прелаза у карбонилној групи у озраченим узорцима у поређењу са неозраченим. Промене положаја апсорпционих трака у последица структурне модификације гама зрачењем, као и уградње азота у структуру ГКТ. Резултати добијени помоћу фотолуминисцентне спектроскопије показали су да је азот у структури допираних ГКТ довео до смањења зависности интензитета ФЛ од таласне дужине ексцитационе светлости, у односу на недопиране ГКТ. Полазне ГКТ показују емисију од плаво-љубичастог до плаво-зеленог дела спектра, док све модификоване ГКТ емитују искључиво плаву светлост. Структурна модификација је довела до повећања интензитета ФЛ, као и њеног квантног приноса чија је највећа вредност (18,40%) забележена у узорку озраченом на 200 kGy у средини вода/ЕДА/ИПА.

Гама зрацима озрачене ГКТ са аминок групама су испитане као потенцијалне фотолуминисцентне пробе за детекцију Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} јона и малатиона док су тачке са amidним групама испитане у детекцији карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола. Са повећањем концентрације јона, примећено је смањење интензитета ФЛ ГКТ, док је у присуству растућих концентрација малатиона и карбофурана забележен његов пораст. 3-амино-1,2,4-триазол је детектован посредством јона Pd^{2+} , при чему су ови јони прво смањили интензитет ФЛ, док је по додатку растућих концентрација пестицида дошло до његовог поновног повећања. Између интензитета ФЛ ГКТ и анализа установљена је линеарна зависност. Границе детекције за Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , малатион и карбофуран су у сагласности са већ постојећим резултатима у литератури, док детекција Pd^{2+} јона и 3-амино-1,2,4-триазола помоћу графенских тачака до сада није испитана. На АФМ сликама ГКТ у присуству јона метала, уочени су агломерати. Помоћу УЉ-Вид спектроскопије је доказано да метали формирају комплексе са функционалним групама као и са π електронима ГКТ. Помоћу ФТИЦ спектроскопије доказано је да се између кисеоничних група ГКТ и аминок групе карбофурана успостављају водоничне везе. Анализом ГКТ/ Pd^{2+} комплекса у присуству 3-амино-1,2,4-триазола доказано је да по додатку овог пестицида долази до уклањања Pd^{2+} јона због њиховог већег афинитета према овом хербициду него према ГКТ. Вредности R (99,1%, 91,3%, 104,8%) добијене испитивањем ФЛ детекције Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} у узорцима речне воде, указују на могућу практичну примену ГКТ као сензора за детекцију анализираних јона.

Резултати МТТ и LD теста цитотоксичности указују да ГКТ модификоване гама зрачењем у присуству ЕДА/ИПА нису цитотоксични материјали. Такође, помоћу DPPH теста је

потврђена њихова способност уклањања радикалских врста. Тестирањем њихових антимикробних својстава МІС тестом на осам различитих микроорганизама, утврђено је да ове ГКТ немају инхибиторни ефекат на испитане сојеје.

В. Упоредна анализа резултата дисертације са подацима из литературе.

У последњих неколико година, велика пажња је посвећена испитивању оптичких метода у детекцији загађујућих супстанци у животној средини, захваљујући низу предности као што су селективност, висока осетљивост, једноставност, краткотрајност поступака и исплативост. Наноматеријали нашли су се у центру истраживања као потенцијални оптички сензори, а међу њима су и ГКТ које су због своје специфичне структуре и физичко-хемијских, а посебно оптичких својстава већ испитане као ФЛ сензори јона Cu^{2+} , Co^{2+} и Fe^{3+} .

ГКТ са аминок групама први пут су употребљене у фотолуминисцентној детекцији Cu^{2+} јона, 2013. године. Ове ГКТ синтетисали су Sun и сарадници из графена у хидротермалном реактору коришћењем амонијака као извора атома азота [1]. Квантни принос ФЛ ових ГКТ био је 16,4%. У присуству Cu^{2+} јона, интензитет њихове ФЛ се линеарно смањило са повећањем концентрације јона, при чему је граница детекције била $6,9 \text{ nmol L}^{-1}$. Исти тим истраживача је 2015. године детектовао Cu^{2+} јоне коришћењем глутатион-функционализованих ГКТ [2]. Ове тачке синтетисане су загревањем лимунске киселине и глутатиона на $240 \text{ }^\circ\text{C}$. Након синтезе овај материјал пречишћен је коришћењем хроматографских метода. Добијене графенске тачке емитовале су светлост у плавом делу спектра. У присуству растућих концентрација Cu^{2+} у опсегу $0,1\text{-}1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, примећено је линеарно смањење интензитета ФЛ глутатион-функционализованих ГКТ. Граница детекције у овом случају била је 530 nmol L^{-1} . Касније, 2017. године Wang и сарадници синтетисали су ГКТ из 3D графенске наномреже, модификованом Hummer-овом методом која подразумева коришћење концентрованих киселина као што су H_2SO_4 и HNO_3 . Квантни принос ФЛ ових тачака био је 4,5 % [3]. Помоћу ових ГКТ јони Cu^{2+} детектовани су „turn-off“ механизмом детекције при чему је вредност границе детекције била $0,067 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ови јони су детектовани истим механизмом помоћу ГКТ чији је квантни принос ФЛ био око 6 % [4]. Граница детекције у овом случају била је $0,29 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.

Графенске квантне тачке су детаљно испитане као потенцијални сензори за детекцију Fe^{3+} јона, што потврђују многобројни научни радови. Qiang и сарадници испитали су ГКТ као потенцијалне ФЛ сензоре за детекцију Fe^{3+} у воденој средини [5]. ГКТ су показале високу осетљивост и селективност према Fe^{3+} . У присуству Fe^{3+} дошло је до смањења интензитета ГКТ. Висока линеарност забележена је у опсегу концентрација $0\text{-}20 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Вредност границе детекције била је $0,23 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. У другој студији Fe^{3+} јони су детектовани коришћењем ГКТ, при чему је линеарност између интензитета ФЛ пробе и концентрације анализата била од 0 до $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ [6]. Вредност границе детекције била је $2,5 \pm 0,3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.

Прегледом литературе пронађен је мали број научних радова везаних за детекцију Co^{2+} помоћу ГКТ као ФЛ сензора. Voonta и сарадници су синтетисали ГКТ функционализоване атомима сумпора и азота „одоздо-нагоре“ методом из лимунске киселине и β -меркапто-етиламин-хидрохлорида у хидротермалном реактору, на $160\text{ }^\circ\text{C}$ [7]. У присуству Co^{2+} јона интензитет ФЛ ових тачака линеарно је опадао у опсегу концентрација $0\text{--}40\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. Показано је да постоји линеаран однос између концентрације Co^{2+} и интензитета ФЛ. Вредност границе детекције је била $1,25\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. Могућност детекције Co^{2+} помоћу аминокиселина функционализованих ГКТ као фотолуминисцентних сензора испитали су Zhang и сарадници [8]. Ове тачке су синтетисане из полиетеримида и лизина као извора угљеника и атома азота. При повећању концентрације Co^{2+} од 10 nmol L^{-1} до $5\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, дошло је до линеарног смањења интензитета ФЛ. Вредност границе детекције у овом случају била је 2 nmol L^{-1} .

У многим од истраживања, фазе синтезе, пречишћавања или структурне модификације ГКТ захтевају употребу токсичних и корозивних хемикалија попут концентрованих киселина или јаких оксидационих средстава. Супротно томе, у овој дисертацији ГКТ су синтетисане еколошки прихватљивом методом електрохемијске оксидације графитних електрода. Такође, у овом поступку аминокиселина и амидне групе су уведене у структуру графенских тачака у једном кораку применом гама зрачења што до сада није описано у литератури. Предност предложеног поступка је избегавање употребе токсичних и опасних реагенаса који се примењују у класичним хемијским поступцима за увођење функционалних група у структуру графенских материјала. Додатно, изостаје стварање нестабилних споредних производа хемијске реакције, који захтевају посебно складиштење, опасни су по здравље људи и животну средину. Вредност квантног приноса ФЛ добијена у овој дисертацији ($18,4\%$), већа је у односу на вредности приказане у прегледу литературе из области примене тачака у ФЛ детекцији, што говори о изузетним оптичким својствима предложених материјала за коришћење у сензорима. Вредност квантног приноса ФЛ је од суштинског значаја за оптичку детекцију. Када је реч о осетљивости ових ГКТ као сензора за детекцију испитаних јона, поредећи границе детекције добијене у овој дисертацији (156 nmol L^{-1} , $1,79\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ и $2,55\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, за Cu^{2+} , Co^{2+} и Fe^{3+} , редом), може се приметити да су реда величине или чак ниже од неких приказаних вредности из литературе.

У овој докторској дисертацији по први пут су детектовани Pd^{2+} јони коришћењем ГКТ као ФЛ проба. Повећање концентрације ових јона од 0 до $4\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ довело је до линеарног смањења интензитета ФЛ ГКТ озрачених на 25 kGy озрачених у средини вода/ЕДА/ИПА. Вредност границе детекције била је 657 nmol L^{-1} . Прегледом литературе није пронађен ниједан објављен рад са ГКТ као могућим сензорима детекцију Pd^{2+} јона.

Претрагом литературе, пронађен је мали број истраживачких радова на тему детекције пестицида помоћу ГКТ као ФЛ проба у периоду од 2016. до 2022. године, што указује на недовољну истраженост. У последње три године, почео је да се појављује одређени број радова који се бави овом тематиком, па се може рећи да је област актуелна.

За детекцију пестицида испитане су потенцијалне ФЛ пробе где у средини поред ГКТ постоји нека посредна супстанца која доприноси промени интензитета ФЛ и омогућава детекцију молекула пестицида. То могу бити ензими [9], биомолекули или јони метала [10-12]. Roushani и сарадници 2018. године детектовали су малатион испитујући ГКТ као сензоре за ФЛ детекцију овог пестицида и Hg^{2+} јона. У присуству растућих концентрација јона живе, интензитет ФЛ графенских тачака је смањен. Додавањем малатиона у систем, интензитет ФЛ се повећавао са повећањем његове концентрације од 80-120 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Вредност границе детекције у била је 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (500 nmol L^{-1}). У овој дисертацији, испитивањем ГКТ озрачених са 200 kGy у средини вода/ЕДА/ИПА, развијен је потенцијални сензор за директну „turn-on“ фотолуминисцентну детекцију малатиона, без употребе додатне супстанце у систему. Интензитет ФЛ линеарно је повећан са повећањем концентрације малатиона од 160-360 ng mL^{-1} (0,48-1 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Граница детекције била је 31,41 ng mL^{-1} што одговара вредности од 94 nmol L^{-1} . Чињеница да не постоји потреба за додатном супстанцом у раствору која би посредовала у детекцији малатиона, али и добијена вредност границе детекције, дају увид у већу исплативост и осетљивост потенцијалног ФЛ сензора представљеног у овој дисертацији у односу на једини пронађени рад у коме су испитани сензори за малатион на бази ГКТ.

Карбофуран је први пут детектован уз помоћ S-допираних ГКТ као ФЛ пробе 2020. године [13]. Ове ГКТ синтетисане су хемијском оксидацијом ГО оксидацијом графита са KMnO_4 у концентрованој H_2SO_4 . Карбофуран је довео до смањења ФЛ ГКТ захваљујући комплексу који је формиран између карбаматне групе пестицида и сулфонских група на површини ГКТ. Вредност границе детекције у овом истраживању била је 0,45 ppb. У овој дисертацији, ГКТ са амидним групама добијене гама зрачењем дозом од 200 kGy у средини вода/ЕДА(1g) испитане су као потенцијални ФЛ сензори за детекцију карбофурана. У присуству растућих концентрација карбофурана од 15-100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, примећен је линеаран пораст интензитета ФЛ ГКТ. Развијен потенцијални „turn-on“ сензор за карбофуран на бази ГКТ. Вредност границе детекције била је 5,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Допринос ове тезе је да су помоћу ФТИЦ спектроскопије детаљно испитане интеракције између карбофурана и ГКТ које су довеле до пораста интензитета ФЛ.

Такође, у оквиру истраживања везаних за ову дисертацију први пут је развијена ФЛ проба за детекцију 3-амино-1,2,4-триазола „turn-off/turn-on“ механизмом, користећи Pd^{2+} јоне у гашењу ФЛ ГКТ. Граница детекције била је 2,03 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Поређењем са резултатима других истраживања, може се закључити да су у овој дисертацији еколошки прихватљивим методама електрохемијске оксидације и структурном модификацијом гама зрачењем, добијене ГКТ изузетних оптичких својстава и које се могу применити као осетљиве, економски исплативе и нетоксичне пробе за детекцију Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{3+} јона, као и пестицида малатиона, карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола. Ова докторска дисертација има значајан научни допринос у развијању нових метода за детекцију тешких метала и пестицида, а посебно оних који раније нису детектовани ФЛ

методом. Такође, доприноси и разумевању природе интеракција између испитиваних анализата и функционалних група ГКТ на морфолошком и структурном нивоу. Са аспекта науке о угљеничним материјалима, резултати ове дисертације доприносе разумевању утицаја различитих доза гама зрачења на морфологију, структуру и оптичка својства ГКТ.

Референце

1. Sun, H., et al., *Highly Photoluminescent Amino-Functionalized Graphene Quantum Dots Used for Sensing Copper Ions*. Chemistry – A European Journal, 2013. 19(40): p. 13362-13368.
2. Sun, X., et al., *Graphene-quantum-dots-based ratiometric fluorescent probe for visual detection of copper ion*. Analyst, 2015. 140(19): p. 6742-6747.
3. Wang, C., et al., *Graphene quantum dots nanosensor derived from 3D nanomesh graphene frameworks and its application for fluorescent sensing of Cu²⁺ in rat brain*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. 258: p. 672-681.
4. Zhang, Y., et al., *Coal-Derived Graphene Quantum Dots Produced by Ultrasonic Physical Tailoring and Their Capacity for Cu(II) Detection*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. 7(11): p. 9793-9799.
5. Qiang, R., et al., *Electrochemical Trimming of Graphene Oxide Affords Graphene Quantum Dots for Fe³⁺ Detection*. ACS Applied Nano Materials, 2021. 4(5): p. 5220-5229.
6. Abbas, A., et al., *High yield synthesis of graphene quantum dots from biomass waste as a highly selective probe for Fe(3+) sensing*. Scientific reports, 2020. 10(1): p. 21262-21262.
7. Boonta, W., et al., *The synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene quantum dots for fluorescence detection of cobalt(ii) ions in water*. Materials Chemistry Frontiers, 2020. 4(2): p. 507-516.
8. Wang, N., et al., *The aggregation induced emission quenching of graphene quantum dots for visualizing the dynamic invasions of cobalt(ii) into living cells*. Journal of Materials Chemistry B, 2017. 5(31): p. 6394-6399.
9. Sahub, C., et al., *Effective biosensor based on graphene quantum dots via enzymatic reaction for directly photoluminescence detection of organophosphate pesticide*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. 258: p. 88-97.
10. Nemati, F., et al., *Sensitive recognition of ethion in food samples using turn-on fluorescence N and S co-doped graphene quantum dots*. Analytical Methods, 2018. 10(15): p. 1760-1766.
11. Roushani, M., et al., *Dual detection of Malation and Hg (II) by fluorescence switching of graphene quantum dots*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2018. 10: p. 308-313.
12. Du, F., et al., *A highly sensitive and selective “on-off-on” fluorescent sensor based on nitrogen doped graphene quantum dots for the detection of Hg²⁺ and paraquat*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019. 288: p. 96-103.
13. Nair, R.V., et al., *Fluorescent turn-off sensor based on sulphur-doped graphene quantum dots in colloidal and film forms for the ultrasensitive detection of carbamate pesticides*. Microchemical Journal, 2020. 157: p. 104971.

Г. Научни радови и саопштења публикована из резултата дисертације

M21a - Објављени радови у међународним часописима изузетних вредности

Svetlana Jovanović, **Sladana Dorontić**, Dragana Jovanović, Gabriele Ciasca, Milica Budimir, Aurelio Bonasera, Michelangelo Scopelliti, Olivera Marković, Biljana Todorović Marković, Gamma irradiation of graphene quantum dots with ethylenediamine: Antioxidant for ion sensing, *Ceramics international*, 2020, 40 (15), 23611 – 23622,

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.133>

M21 - Објављени радови у врхунским међународним часописима

1. **Sladana Dorontić**, Aurelio Bonasera, Michelangelo Scopelliti, Olivera Marković, Danica Bajuk Bogdanović, Gabriele Ciasca, Sabrina Romano, Ivica Dimkić, Milica Budimir, Dragana Marinković, Svetlana Jovanovic, Gamma-ray-induced structural transformation of GQDs towards the improvement of their optical properties, monitoring of selected toxic compounds, and photoinduced effects on bacterial strains, *Nanomaterials* 2022, 12(15), 2714;

<https://doi.org/10.3390/nano12152714>

2. **Sladana Dorontić**, Aurelio Bonasera, Michelangelo Scopelliti, Marija Mojsin, Milena Stevanovic, Olivera Markovic, Svetlana Jovanovic, Blue luminescent amino-functionalized graphene quantum dots as a responsive material for potential detection of metal ions and malathion, *Journal of luminescence* 2022, 252, 119311,

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119311>

M33 - Саопштења са међународног скупа штампана у целини

1. **Sladana Dorontić**, Olivera Marković, Aurelio Bonasera, Svetlana Jovanović, Application of graphene quantum dots in heavy metals and pesticides detection, 26th International symposium on analytical and environmental problems, Szeged, Hungary, November 23-24, 2020, Proceedings, p. 179-182, ISBN 978-963-306-771-0

2. **Sladana Dorontić**, Olivera Marković, Duška Kleut, Svetlana Jovanović, Amino functionalized graphene quantum dots - new fluorescent sensor for Co²⁺ ions, 27th International symposium on analytical and environmental problems, Szeged, Hungary, November 22-23, 2021, Proceedings, p. 107-111, ISBN 978-963-306-835-9

3. **Sladana Dorontić**, Olivera Marković, Duška Kleut, Svetlana Jovanović, N-doped graphene quantum dots for detection of palladium(ii) ions and carbofuran, 27th International symposium on analytical and environmental problems, Szeged, Hungary, November 22-23, 2021, Proceedings p. 143-147, ISBN 978-963-306-835-9

4. **Sladana Dorontić**, Dušan Sredojević, Danica Bajuk-Bogdanović, Svetlana Jovanović, The mechanism behind Pd(II) and cabofuran-induced change of graphene quantum dots photoluminescence intensity, 28th International symposium on analytical and environmental problems, Szeged, Hungary, November 14-15, 2022, Proceedings p. 124-128, ISBN 978-963-306-904-2

M34 - Саопштења са међународног скупа штампана у изводу

1. **Sladana Dorontić**, Olivera Marković, Duška Kleut, Svetlana Jovanović, Graphene quantum dots with amino groups as a potential photoluminescent probe for Fe(III) ions, Nineteenth young researchers' conference materials science and engineering, Belgrade, December 1-3, 2021, Program and the Book of Abstracts, 35, ISBN 978-86-80321-36-3

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

На основу правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма „iThenticate“ којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „**Синтеза и модификација графенских квантних тачака и њихова примена у детекцији катјона Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+}** “ дана 19.1.2023. кандидаткиње Слађане Доронтић констатовано је да подударање текста са другим изворима износи 8%. Овај степен подударности последица је назива експерименталних метода и референци што је у складу са чланом 9. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду.

Б. Закључак комисије

На основу чињеница изложених у овом извештају и процењујући резултате докторске дисертације, Комисија сматра да они представљају значајан и оригиналан допринос сазнањима у области физичке хемије материјала и физичке хемије у заштити животне средине. Ова докторска дисертација обухвата савремену проблематику модификације графенских квантних тачака применом гама зрачења и примене ових нанометеријала у детекцији различитих загађујућих супстанци. Резултати дисертације кандидаткиње публиковани су у виду једаног научног рада у међународном часопису изузетних вредности (M21a), два научна рада у врхунским међународним часописима (M21), четири научна саопштења са међународних скупова штампана у целини (M33) и једног саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34). У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидаткиња испуњава услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду.

На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно - научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да рад Слађане Доронтић под насловом „Синтеза и модификација графенских квантних тачака и њихова примена у детекцији катјона Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} “ прихвати као дисертацију за стицање научног степена доктора физичкохемијских наука и одобри њену јавну одбрану.

У Београду, 19.1.2023.

Комисија:

др Маја Милојевић Ракић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Даница Бајук Богдановић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Јована Прекодравац, научни сарадник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“, институт од националног значаја за Републику Србију

др Милош Мојовић, редовни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Дејан Кепић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“, институт од националног значаја за Републику Србију