

З А Х Т Е В

за давање сагласности на реферат о урађеној докторској дисертацији за кандидата на докторским студијама

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 4. Статута Универзитета у Београду ("Гласник Универзитета", број 162/11-пречишћени текст, 167/12, 172/13 и 178/14), дате сагласност на реферат о урађеној докторској дисертацији:

КАНДИДАТ : **МАРИЈА (ЈЕЛЕНКА) ЖУНИЋ**

студент докторских студија на студијском програму **ХЕМИЈА**

пријавио је докторску дисертацију под називом:

Електрохемијско понашање 4-нитрофенола на модификованој електроди од стакластог угљеника

из научне области **ХЕМИЈА - АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА**

Универзитет је дана 25. 09. 2014. својим актом под бр. 61206-4038/2-14 дао сагласност на предлог теме докторске дисертације која је гласила:

Електрохемијско понашање 4-нитрофенола на модификованој електроди од стакластог угљеника

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације образована је на седници одржаној 10. 04. 2014. године одлуком факултета под бр. 404/2, у саставу:

	Име и презиме члана комисије	звање	научна област	Установа у којој је запослена
1.	др Драган Манојловић	ванредни професор	Хемија - Аналитичка хемија	Хемијски факултет
2.	др Предраг Банковић	виши научни сарадник	Наука о материјалима	НУ ИХТМ ЦКХИ
3.	др Јелена Мутић	доцент	Хемија - Аналитичка хемија	Хемијски факултет
4.	др Горан Роглић	ванредни професор	Хемија - Примењена хемија	Хемијски факултет
5.	др Александра Милутиновић-Николић	научни саветник	Наука о материјалима	НУ ИХТМ ЦКХИ
6.	др Наташа Јовић-Јовичић	нучни сарадник	Хемија - Примењена хемија	НУ ИХТМ ЦКХИ

Наставно-научно веће Хемијског факултета прихватило је реферат Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације на седници одржаној дана 11. 12. 2014. године.

Прилог: 1. Реферат комисије са предлогом
2. Акт Наставно-начног већа факултета о усвајању реферата
3. Електронска верзија

ДЕКАН ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА

проф.др Бранимир Јованчићевић

На основу члана 43. Статута Хемијског факултета чланови Наставно-научног већа Хемијског факултета су дана **11. 12. 2014.** године донели следећу

О Д Л У К У

404/7

Члан 1.

Прихвата се извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације **Марије (Јеленка) Жунић**, мастера хемичара, под насловом:

"Електрохемијско понашање 4-нитрофенола на модификованој електроди од стакластог угљеника"

Члан 2.

Састав комисије за оцену и одбрану: **др Драган Манојловић**, ванредни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду, ментор, **др Предраг Банковић**, виши научни сарадник НУ ИХТМ-ЦКХИ, ментор, **др Јелена Мутић**, доцент Хемијског факултета Универзитета у Београду, **др Горан Роглић**, ванредни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду, **др Александра Милутиновић-Николић**, научни саветник НУ ИХТМ-ЦКХИ и **др Наташа Јовић-Јовичић**, научни сарадник НУ ИХТМ-ЦКХИ.

Члан 3.

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на седници одржаној дана **25.09.2014.** године дало сагласност на предлог теме докторске дисертације.

Члан 4.

Радови у врхунским међународним часописима (M₂₁)

1. Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, P. Banković, **M. Žunić**, A. Abu Rabi-Stanković, A. Milutinović-Nikolić, D. Jovanović, "Electrooxidation of phenol on different organo bentonite-based electrodes", Applied Clay Science, 53 (2011) 331–335. IF (2012) = 2,474; 4/26; Mineralogy; ISSN 0169-1317.
2. A. Abu Rabi-Stanković, Z. Mojović; A. Milutinović-Nikolić, N. Jović-Jovičić, P. Banković, **M. Žunić**, D. Jovanović, "Electrooxidation of p-nitrophenol on organobentonite modified electrodes" Applied Clay Science, 77–78 (2013) 61–67. IF (2013) = 2,703; 6/27; Mineralogy; ISSN 0169-1317.
3. **M. Žunić**, A. Milutinović-Nikolić, D. Stanković, D. Manojlović, N. Jović-Jovičić, P. Banković, Z. Mojović, D. Jovanović, "Electrooxidation of p-nitrophenol using a composite organo-smectite clay glassy carbon electrode", Applied Surface Science, 313 (2014) 440–448. IF (2013) = 2,538; 2/18; Materials Science, Coatings & Films; ISSN 0169-4332.

Члан 5.

Одлуку, Извештај комисије и Захтев доставити надлежном органу Универзитета у Београду. Одлуку доставити члановима Комисије, докторанту и Архиви Факултета.

ДЕКАН ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА

проф. др Бранимир Јованчићевић

Универзитет у Београд - Хемијски факултет
Наставно - научном већу Хемијског факултета

Предмет: Извештај Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације Марије Ј. Жунић, дипл. хемичара-мастера истраживача сарадника запосленог на Универзитету у Београду-Институту за хемију, технологију и металургију, Центру за катализу и хемијско инжењерство.

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду, одржаној 10. априла 2014. године смо одређени за чланове Комисије за подношење извештаја о оцени научне заснованости и оправданости предложене теме за израду докторске дисертације (која је према члану 17 Правилника о докторским студијама и Комисија за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације) Марије Ј. Жунић, дипл. хемичара-мастера истраживача сарадника запосленог на Универзитету у Београду-Институту за хемију, технологију и металургију, Центру за катализу и хемијско инжењерство, пријављене под насловом:

„Електрохемијско понашање 4-нитрофенола на модификованој електроди од стакластог угљеника“

Након што смо поднели дисертацију прегледали, подносимо Наставно - научном већу Хемијског факултета следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Марије Жунић, дипломираног хемичара-мастера, под наведеним насловом написана је на 106 страна А4 формата (проред 1,5), садржи 40 слика и 8 табела. Рад обухвата следећа поглавља: 1. **Увод** (2 стране); 2. **Теоријски део** (34 стране); 3. **Циљ** (1 страна); 4. **Експериментални део** (9 страна); 5. **Резултати и дискусија** (44 стране); 6. **Закључак** (4 стране), 7. **Литература** (12 страна). Поред

наведеног, рад садржи Извод на српском и енглеском језику, Садржај, Захвалницу и Биографију са списком радова.

У **Уводу** су дата основна разматрања о значају очувања водених ресурса од загађења са акцентом на отпадне воде које садрже деривате фенола. Такође, указано је на потребу да се развију технике за уклањање фенолних једињења као и одређивање ових једињења у отпадним водама. Наведен је значај електрохемијских техника које се заснивају на коришћењу модификованих електрода за одређивање фенолних једињења. Посебно је истакнута примена глина за модификовање електрода због широке распрострањености и лаке модификације глина. У уводу су наглашени и општи циљеви овог рада.

Теоријски део обухвата седам поглавља. Прва три поглавља се односе на глине и глинене минерале са детаљним прегледом литературе који се односи на глинене минерале из групе смектита. У делу који се бави смектитима дато је објашњење структуре и класификације смектита. Указано је на структурне карактеристике смектита и њихов утицај на појаву специфичних особина које карактеришу смектите као што су порозност, капацитет катјонске измене, моћ бубрења, тиксотропија и присуство Бронштед-ових и Луис-ових киселих центара.

У делу који се бави смектитима модификованим тетраалкиламонијум катјонима (органоглине) дате су уобичајене методе њиховог добијања. Посебна пажња је посвећена описивању структура које настају у међуламеларном простору при интеркалацији тетраалкиламонијум катјона, као и условима у којима оне могу да настану. Такође, дат је преглед литературе који се односи на адсорпцију нејонизованих органских једињења на органоглинама.

У наставку су дате теоријске основе најчешће коришћених адсорпционих изотерми: Лангмирове и Фројндлихове.

Посебно поглавље је посвећено примени глина за модификовање електрода. Дат је детаљан приказ развоја електрода на бази глина, као и правци којима су се одвијала испитивања везана за електроде модификоване глинама. Део поглавља је посвећен прегледу литературе који се односи на феномен преноса наелектрисања кроз слој глине нанет на электроду, факторе који утичу на ефикасност преноса наелектрисања кроз слој глине до површине електроде, као и методе којима се пренос наелектрисања побољшава. Други део овог поглавља је посвећен електроаналитичкој примени електрода модификованих слојем глине. Дат је литературни преглед који се односи на одређивање неорганских ањона и катјона као и органских једињења. Посебно је

наглашен значај ограномодификације глине на примену глином модификованих електрода.

У последњем поглављу теоријског дела дат је кратак осврт на електрохемијске технике које ће бити коришћене за испитивање електрохемијског понашања 4-нитрофенола.

У оквиру поглавља **Циљ** истакнуто је да је циљ рада био добијање хибридних органско-неорганских материјала којима би се модификовала електрода од стакластог угљеника ради могућности примене ових електрода у електрохемијским испитивањима електрооксидације 4-нитрофенола.

У **Експерименталном делу** су наведени сви материјали коришћени у оквиру ове докторске дисертације. У даљем тексту детаљно је описан поступак јонске измене узорака бентонита јонима натријума, а затим модификација добијених узорака различитим количинама бензилтриметиламонијум (БТМА) катјона. Дат је и кратак приказ коришћених метода карактеризације који укључују рендгено–дифракциону анализу (XRD), спектрометрију са индуковано спрегнутом плазмом, елементалну анализу, амонијум-ацетатну методу одређивања капацитета катјонске измене, инфрацрвену спектроскопију са Фуријеовом трансформацијом (ИЦФТ) као и текстуралну анализу. Такође, приказана је и метода UV-Vis спектрофотометрије која је коришћена за праћење промене концентрације 4-нитрофенола. У даљем тексту дати су услови у којима су рађена адсорпциона и електрохемијска испитивања за све испитиване узорке.

Поглавље **Резултати и дискусија** се састоји из четири целине у оквиру којих Кандидат приказује и образлаже резултате својих истраживања. У прве две целине приказани су резултати карактеризације полазних и модификованих узорака.

У следећој целини су приказани адсорпциони експерименти. Приказана је адсорпција различитих концентрација 4-нитрофенола на БТМА модификованим узорцима и утврђен је механизам адсорпције овог загађивача на испитиваним узорцима. У даљем тексту је приказано поређење ефикасности натријумски и БТМА модификованих узорака. Постављени су изотермни и кинетички модели за адсорпцију 4-нитрофенола на БТМА модификованим узорцима.

У последњој целини приказана су електрохемијска испитивања понашања 4-нитрофенола на електроди од стакластог угљеника која је модификована са по једним од натријумски измењених и БТМА модификованих узорака појединачно, методом цикличне волтаметрије. Представљени су цикловолтамограми за одабране

модификоване електроде у основном електролиту као и цикловолтамограми чисте и свих модификованих електрода у раствору 4-нитрофенола у основном електролиту. Добијене вредности за густине струје су међусобно упоређене и продискутоване. У даљем тексту представљени су диференцијално-пулсни волтамограми при различитим концентрацијама 4-нитрофенола за модификоване електроде које су показале највећу стабилност. Добијени детекциони лимит за обе испитане електроде су упоређени са вредностима из литературе.

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

Поглавље **Литература** (220 цитата) обухвата радове из области истраживања и исцрпно покрива све делове дисертације.

Б. Кратак опис постигнутих резултата

У оквиру овог рада проучавана је електрохемијска оксидација 4-нитрофенола на модификованој електроди од стакластог угљеника (Glassy Carbon Electrode – ГЦЕ). За модификацију ГЦЕ су коришћене натријумски измењене и органоглине.

У ту сврху, урађена је натријумска измена смектитне фазе у глинама бентонитног типа из два налазишта у Србији: „Боговина“ (Б) и „Мечји До“ (МД). На- измењене глине су затим модификоване интеркалацијом различитих количина БТМА катјона у међуламеларни простор смектита.

Карактеризација полазних узорака из два налазишта потврдила је доминантно присуство смектита у узорцима бентонитних глина. Поред тога у узорку Б кварц је најзаступљенији пратећи минерал, а кристобалит у узорку МД. Такође, узорак МД је богатији смектитном фазом и има мањи садржај гвожђа у односу на узорак Б. Утврђено је да у смектитној фази однос монтморијонит: бајделит у случају бентонита из налазишта „Боговина“ 1:9, док је код бентонита из налазишта „Мечји До“ тај однос 3:2.

Код свих модификованих узорака коришћеним методама (XRD, ИЦФТ и елементалном анализом) потврђено је да је модификација полазних узорака била успешна. Резултати елементалне анализе су показали да је за веће примењене количине БТМА катјона приликом модификације, уграђена количина БТМА катјона била мања од теоријски израчунатих вредности. Рендгенском дифракционом анализом потврђено је да је примењена модификација код свих узорака довела до интеркалације БТМА катјона у међуламеларни простор смектита у облику монослоја.

Добијене вредности за текстурална својства Na-измењених и органомодификованих узорака су показале да БТМА катјони при модификацији глине изазивају интермедијерни ефекат у поређењу са два екстрема у односу на дужину алкил ланаца (тетраметиламонијум и хексадециламонијум катјона). Значајна разлика уочена је у мезопорозној области код узорака из два налазишта и приписана је различитом слагању тактоида.

Експерименти који су укључивали адсорпцију 4-нитрофенола на испитиваним узорцима су показали да органомодификација мења адсорпциони афинитет глине према 4-нитрофенолу. Повећање количине интеркалраних БТМА катјона у међуламеларном простору смектита има за последицу повећање адсорпције 4-нитрофенола. Овај тренд се наставља све док количина катјона достигне вредност када додатно интеркалисани БТМА катјони нису доступни за интеракцију са 4-нитрофенолом.

Испитивања електрооксидације 4-нитрофенола методом цикличне волтаметрије на чистој ГЦЕ и ГЦЕ која је модификована са сваком од Na-измењених и органоглина, појединачно, показала су да модификација ГЦЕ добијеним материјалима знатно утиче на густину струје и стабилност модификованих електрода. Густине струје које су добијене за чисту ГЦЕ су 15–47 пута мање од струја добијених за модификоване ГЦЕ, при чему је чиста ГЦЕ показала нагли губитак активности одмах након првог циклуса. Веће вредности густине струје код БТМА модификованих ГЦЕ у односу на оне модификоване Na-измењеним глинама указују да уградња БТМА катјона у структуру смектита доводи до повећања вредности густине струје. Након десет циклуса активност модификованих електрода највише опада за ГЦЕ модификоване Na-измењеним узорцима. Одсуство пикова који се односе на оксидацију хидрохинона и катехола и драстична деактивација ових електрода указују да је доминантан пут оксидације 4-нитрофенола код ГЦЕ модификованих Na-измењеним глинама онај код ког долази до стварања полимера.

Вредности густине струје на потенцијалу $\approx 1,2$ V (пику оксидације 4-нитрофенола) опадају са порастом уградње БТМА катјона, док стабилност струје расте у супротном смеру. Стабилност се може објаснити тиме да реакциони пут оксидације 4-нитрофенола који води до стварања полимерних производа постаје мање значајан са повећањем уградње БТМА катјона код БТМА-бентонит модификованих ГЦЕ. Нешто веће струје за модификоване електроде на бази узорака органоглина из налазишта „Боговина“ у односу на оне из налазишта „Мечји до“ могу се приписати већем садржају

гвожђа у структури смектита. Гвожђе присутно у структури смектита највероватније има улогу посредника у преносу електрона и утиче на пораст струје на потенцијалу оксидације 4-нитрофенола.

Мотодом диференцијалне пулсне волтаметрије одређен је детекциони лимит за модификоване електроде на бази модификованих глина из оба налазишта које су показале највећу стабилност, при чему су добијене вредности за детекциони лимит сличне вредностима које су други аутори при електрохемијском одређивању 4-нитрофенола.

Ц. Упоредна анализа резултата Кандидата са резултатима из литературе

Развој хемијски модификоване електрода које се добијају наношењем танког слоја глине на чврсту проводну подлогу почео је од осамдесетих година прошлог века. Модификовање електрода природним материјалима, као што су глине, последњих година добија на значају због тога што су глине јефтине, распрострањени и нетоксични материјали. Глине које садрже значајан удео глинеог минерала смектита су од посебног интереса. Својства смектита као што су променљиво међуламеларно растојање, велика специфична површина, јонска измена као и могућност да се у међуламеларни простор смектита интеркалирају органска једињења чине групу смектита погодним материјалима за припрему модификованих електрода.

Модификација смектита тетраалкиламонијум катјонима, као резултат има добијање хибридних органско-неорганских материјала (органоглина) са измењеним својствима међуламеларног простора у односу на полазну глину. Истраживања везана за органоглине су веома актуелна и литературни подаци указују да су ови материјали интензивно коришћени као адсорбенси органских загађивача (анјонских и реактивних боја, хербицида, пестицида и фенолних једињења итд.), синтези композита и за модификацију електрода. Прегледом литературе је уочено да су за модификацију глина коришћени различити тетраалкиламонијум катјони, али да су глине модификоване БТМА катјонима веома мало проучаване. Ова чињеница се посебно односи на модификацију глина различитим количинама БТМА катјона.

Кандидат је у овој докторској дисертацији први пут дао детаљну карактеризацију БТМА модификованих бентонитних глина са различитом количином уграђеног БТМА катјона као и испитивња њихових адсорпционих својстава коришћењем 4-нитрофенола као модел једињења. Такође, оригинални допринос кандидата се огледа и у примени

БТМА-бентонита за модификовање ГЦЕ које до сада није описано у литератури. Добијене модификоване електроде су у овом раду испитиване у процесу електрооксидације 4-нитрофенола. Детекциони лимити добијени за одређивање 4-нитрофенола коришћењем одабраних БТМА-бентонит модификованих електрода као радних електрода указују да начин модификације предложен од стране Кандидата може да се користи као основа за развој електрода које би се користиле за одређивање 4-нитрофенола у отпадним водама.

Д. Објављени и саопштени радови који чине део дисертације

Радови у врхунским међународним часописима (M₂₁)

1. Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, P. Banković, **M. Žunić**, A. Abu Rabi-Stanković, A. Milutinović-Nikolić, D. Jovanović, “*Electrooxidation of phenol on different organo bentonite-based electrodes*”, Applied Clay Science, 53 (2011) 331–335. IF (2012) = 2,474; 4/26; Mineralogy; ISSN 0169-1317.
2. A. Abu Rabi-Stanković, Z. Mojović; A. Milutinović-Nikolić, N. Jović-Jovičić, P. Banković, **M. Žunić**, D. Jovanović, ”*Electrooxidation of p-nitrophenol on organobentonite modified electrodes*“Applied Clay Science, 77–78 (2013) 61–67. IF (2013) = 2,703; 6/27; Mineralogy; ISSN 0169-1317.
3. **M. Žunić**, A. Milutinović-Nikolić, D. Stanković, D. Manojlović, N. Jović-Jovičić, P. Banković, Z. Mojović, D. Jovanović, ”*Electrooxidation of p-nitrophenol using a composite organo-smectite clay glassy carbon electrode*“, Applied Surface Science, 313 (2014) 440–448. IF (2013) = 2,538; 2/18; Materials Science, Coatings & Films; ISSN 0169-4332.

Саопштења са међународних скупова штампана у целини (M₃₃)

1. P. Banković, Z. Mojović, N. Jović-Jovičić, **M. Žunić**, A. Milutinović-Nikolić, “*Applications of bentonite in the environmental protection*”, Proceedings of 11th International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry, Beograd, Serbia (2012), September 24 – 28, 2012, 562-569. ISBN 978-86-82475-27-9

2. **M. Žunić**, A. Milutinović-Nikolić, D. Stanković, D. Manojlović, N. Jović-Jovičić, P. Banković, Z. Mojović „*Electrochemical response of p-nitrophenol at organoclay modified glassy carbon electrode*“, Proceedings of 12th International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry, Beograd, Serbia (2014), September 22 – 26, 2014, 407-410. ISBN 978-86-82475-30-9

Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M₃₄)

1. A. Abu Rabi-Stanković, A. Milutinović-Nikolić, N. Jović-Jovičić, P. Banković, **M. Žunić**, Z. Mojović, D. Jovanović „*p-Nitrophenol Electro-oxidation on BTMA-bentonite Modified Electrode*“, Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application I, May 10–11th, 2012, Belgrade, Serbia, pp 35. ISBN 978-86-915627-0-0.
2. **M. Žunić**, A. Milutinović-Nikolić, D. Stanković, D. Manojlović, N. Jović-Jovičić, P. Banković, Z. Mojović, D. Jovanović „*Influence of montmorillonite/beidellite ratio on electrochemical response of p- nitrophenol at smectite modified glassy carbon electrode*“, Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application III, September 29th–October 1st, 2014, Belgrade, Serbia pp. 112. ISBN 978-86-915627-2-4.

Е. Закључак

На основу свега изложеног може се закључити да је у поднетој докторској дисертацији под насловом „**Електрохемијско понашање 4-нитрофенола на модификованој електроди од стакластог угљеника**“, Кандидат, Марија Жунић, дипл. хемичар-мастер успешно решила постављене задатке који се тичу модификације бентонитних глина различитим количинама бензилтриметиламонијум катјона, карактеризације добијених материјала и њихове примене за модификацију електроде од стакластог угљеника.

Најважнији резултати овог рада огледају се у развијању органомодификованих електрода чија је стабилност према електрооксидацији 4-нитрофенола значајно побољшана у односу на чисту ГЦЕ, док добијени детекциони лимити за најстабилније електроде указују да се добијене електроде могу даље развијати како би се користиле за детекцију 4-нитрофенола у отпадним водама.

Комисија сматра да резултати објављени у оквиру ове докторске дисертације представљају значајан и оригиналан научни и мултидисциплинаран допринос у области науке о материјалима, аналитичке хемије и електрохемије. Комисија такође сматра да се ова дисертација неоспорно уклапа у трендове аналитичке хемије.

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у оквиру три рада штампана у врхунским међународним часописима, два саопштења са међународних скупова штампана у целини и два саопштења са међународних скупова штампана у изводу.

На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета, Универзитета у Београду, да поднету докторску дисертацију Марије Жунјић, под насловом „Електрохемијско понашање 4-нитрофенола на модификованој електроди од стакластог угљеника“ прихвати и одобри њену одбрану чиме Кандидат стиче звање доктора хемијских наука.

Београд,

07. 11. 2014. године

Комисија:

др Драган Манојловић, ванредни професор
Хемијски факултет, Универзитет у Београду, ментор

др Предраг Банковић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду-НУ ИХТМ-ЦКХИ, ментор

др Јелена Мутић, доцент
Хемијски факултет, Универзитет у Београду

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

др Александра Милутиновић-Николић, научни
саветник, Универзитет у Београду-НУ ИХТМ-ЦКХИ

др Наташа Јовић-Јовичић, научни сарадник,
Универзитет у Београду-НУ ИХТМ-ЦКХИ