

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ - ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА

ПРЕДМЕТ: Извештај комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидаткиње Крстине Ж. Јоксимовић, мастер биохемичара

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду - Хемијског факултета, одржаној 09.03.2023 године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације (одлука бр. **268/9**) кандидаткиње **Крстине Ж. Јоксимовић**, мастер биохемичара, под називом:

„Електрохемијска деградација реактивних органских боја употребом микробних горивних ћелија”

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници одржаној дана 2. јула 2020. године, на захтев Хемијског факултета (бр. 268/5 од 22. маја 2020), дало сагласност на предлог теме докторске дисертације (евиденциони број 61206-1544/2-20). Комисија је докторску дисертацију прегледала и подноси Наставно-научном већу Хемијског факултета следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. ПРИКАЗ САДРЖАЈА ДИСЕРТАЦИЈЕ

Докторска дисертација Крстине Ж. Јоксимовић написана је на 102 стране А4 формата (фонт Times New Roman; величина 12 pt, проред 1, маргине 2 cm) и садржи 37 слика и 11 табела. Рад обухвата следећа поглавља: Увод (3 стране), Преглед литературе (52 стране), Материјал и методе (10 страна), Резултати и дискусија (21 страна), Закључак (3 стране) и Литература (13 страна). Поред наведеног дисертација садржи Захвалницу,

Сажетак на српском и енглеском језику (по 1 страну), Садржај (4 стране), Листу скраћеница (2 стране), Биографију кандидата (1 страна), Списак објављених и саопштених радова проистеклих из дисертације и списак осталих радова (2 стране), Изјаву о ауторству (1 страна), Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада (1 страна) и Изјаву о коришћењу (2 стране).

У **УВОДУ** је наглашен значај појаве микробних горивних ћелија (енг. Microbial Fuel Cells) (МФЦ) као и могућност њихове примене код третмана индустријских отпадних вода. Поред предмета ове дисертације, дефинисани су и циљеви.

У **ПРЕГЛЕДУ ЛИТЕРАТУРЕ**, која је састављена на основу информација презентованих у најновијим ревијалним радовима, детаљно је представљен МФЦ систем и начин на који цео процес функционише. Елементи који улазе у изградњу МФЦ, мембрана, анодни и катодни одељци описани су у једној целини. Микроорганизми омогућавају оксидо-редукционе реакције у МФЦ систему, које су кључне за генерисање струје. Поред детаљно образложеног механизма транспорта електрона дуж респираторног ланца, описане су и заједнице електрогенних микроорганизама чија је потенцијална примена у МФЦ системима до сада проучавана. Изглед МФЦ система и фактори који имају утицај на процесе који се у њему дешавају, представљају другу целину у овом поглављу дисертације. Методе за обрачун унутрашње отпорности МФЦ система, као и за њихово презентовање, обухватају трећу и четврту целину. У њима се налази детаљан опис поступака обраде резултата, а затим и представљање истих путем поларизационих криви. Значај и потенцијална употреба МФЦ је обједињена у петој целини овог поглавља. Последњи, шести део се односи на реактивне органске азо боје, њихову поделу, хемијске особине, примену, утицај на животну средину и као најважније, резимирани су расположиви поступци деградације, са посебним акцентом на биодеградацију.

У **МАТЕРИЈАЛУ И МЕТОДАМА** су приказане методе коришћене за физичку, хемијску и микробиолошку анализу седимента употребљеног за изградњу МФЦ. Наведене су и детаљно описане и методе коришћене за карактеризацију микроорганизама у седиментима. Представљени су дизајн и конструкција МФЦ, метода за мерење њихове активности и поступак обраде добијених резултата. У студијама са МФЦ праћена је активност следећих модел система: стерилан (абиотичка контрола), композитни (састављен од композита речног седимента), биостимулисан (композит речног седимента)

уз додатак неорганских соли, натријум-сулфата и натријум-карбоната) и биостимулисан/биоаугментисан (биостимулисан композитни речни седимент уз додатак изолованих и окарактерисаних микроорганизама из композитног седимента) седимент. Објашњен је начин деградације азо боје и дат је опис метода које су употребљене за структурну карактеризацију деградованог раствора боје. Такође, метода за испитивање екотоксичности је појашњена.

У **РЕЗУЛТАТИМА И ДИСКУСИЈИ** кандидаткиња је представила све резултате постигнуте током израде докторске дисертације. Приказани су резултати карактеризације речног седимента, као и експериментална поставка МФЦ система. У оквиру ове целине систематизоване су и перформансе МФЦ са различитим варијацијама речног седимента. У наставку докторске дисертације седимент са најбољим карактеристикама за генерисање струје коришћен је за електрохемијски третман азо боје, што је такође представљено. Изоловани су и окарактерисани културабилни микроорганизми из композита самог речног седимента, а одређен је и састав микробних заједница, како код речног, тако и код биостимулисаног седимента. У последњем поглављу ове дисертације, представљен је поступак деколоризације азо боје, праћен деградацијом. Продукти деградације раствора боје су детаљно окарактерисани хемијским и структурно-инструменталним методама.

ЗАКЉУЧАК садржи преглед најважнијих резултата добијених током израде ове докторске дисертације.

У делу **ЛИТЕРАТУРА** налази се укупно 158 референци наведених по абecedном реду.

Б. КРАТАК ОПИС ПОСТИГНУТИХ РЕЗУЛТАТА

У овој докторској дисертацији су приказани резултати електрохемијске деградације органски реактивне азо боје, Reactive Black 5 (RB5). Напајање електрода које су омогућиле деградовање боје електро-Фентоновим процесом, обезбеђене су помоћу МФЦ система. Првобитна студија базирана је на конструкцији МФЦ и оптимизацији производње струје. Анализом композита речног седимента, који је коришћен као основа за МФЦ, показано је да седимент садржи задовољавајуће количине органске супстанце, као и присуство великог броја микроорганизама. Постављена су четири МФЦ система, са

различитим варијантама речног седимента (стерилан, композитни, биостимулисан и биостимулисан/биоаугментисан седимент). Најбоље вредности напона постигнуте су код МФЦ са биостимулисаним/биоаугментисаним речним седиментом, 521 mV, док су највеће вредности густина струје и снаге забележене код МФЦ са биостимулисаним седиментом, 241 mA/m³ и 10,6 mW/m³. На основу овог прелиминарног дела, даљи експерименти извођени су само са биостимулисаним седиментом.

МФЦ систем коришћен при деколоризацији боје, конструисан је од 3 паралелно везане ћелије. Систем је генерисао густину струје од 276,06 mA/m³. За добре перформансе система заслужне су групе присутних микроорганизама. Међу изолованим и идентификованим врстама, нашли су се родови *Clostridium*, *Bacillus* и *Tepidibacter*, за које је од раније познато да имају добру способност разградње органске супстанце. Додатна потврда присуства великог броја електрогених родова, установљена је метагеномском анализом, нарочито код биостимулисаног седимента. Кључни допринос ове дисертације је осмишљавање оригиналне методе за ефикасну деградацију азо боје. Успешност деколоризације од 100% је постигнута код RB5 и са 25 и 50 mg/L, уз 1 mM водоник-пероксида. Бољи резултати у краћем временском року, постигнути су применом концентрације боје од 25 mg/L са 0,5 mM водоник-пероксида, што има доста добар потенцијал за реалну индустријску примену на малим скалама. Даљом оптимизацијом електро-Фентон процеса, променом концентрације пероксида (од 0,5 до 10 mM) утврђено је да су мале концентрације и више него довољне за стимулацију деколоризације. Деколоризација је осим визуелног потврђена и на основу аналитичких метода, пре свега UV/VIS спектром. FT-IR спектри и HPLC анализа показали су да долази до раскидања -N=N- везе у молекулу раствора RB5 боје и да настају нови деградациони производи. Екотоксиколошком анализом је потврђена смањена токсичност добијених производа након електрохемијског третмана у односу на саму боју. То значи да примењена технологија за пречишћавање вода загађених овим контаминантима уз употребу МФЦ, пре њиховог отпуштања у природне реципијенте, може да има доста повољнији утицај на животну средину.

В. УПОРЕДНА АНАЛИЗА РЕЗУЛТАТА КАНДИДАТА СА РЕЗУЛТАТИМА ИЗ ЛИТЕРАТУРЕ

Снага МФЦ система са речним седиментом зависи од самог рада микроорганизама, али и од количине доступне органске супстанце (1). Максимална вредност напона са композитом речног седимента у нашем случају је износила око 261 mV, односно код 521 mV код седимента који је обogaћен и микроорганизмима и органским извором соли. Сличне резултате су саопштили и други истраживачи (1,2) бавећи се истраживањима примене речног седимента у МФЦ систему. Велика разлика у резултату ова два напона потиче и од чињенице да је добар избор микроорганизама и њима доступе органске супстанце кључ за максимално искоришћење МФЦ потенцијала (1,3). Што се тиче густине струје, која је у случају композита речног седимента износила 145,3 mA/m³, далеко ниже вредности су објављене у литератури употребом природног речног седимента (4,5), што указује на добар избор микроорганизама у студијама описаним у овој дисертацији.

Изоловани родови *Bacillus*, *Tepidibacter*, највише *Clostridium* су се и у ранијим студијама показали као добар избор који обезбеђује МФЦ систему адекватан трансфер електрона без посредника (3). Метагеномском анализом код оба седимента је пронађена највећа заступљеност бактерија које припадају типу *Proteobacteria* (39,6 и 12,8%), а затим и присуство *Firmicutes*, *Bacteroidates* и *Actinobacteria* код биостимулисаног седимента. Са малим одступањима, овакве односе пријављују и други истраживачи (3,6,7), још једном наглашавајући значај електрогених врста микроорганизама код МФЦ.

У оквиру тезе деградована је азо боја, чија се разградња доста дуго истражује. (8,9) Употреба МФЦ код деградације ове боје је нешто на чему се ради последњих неколико година, са резултатима који варирају од 30%, па до 100% деградације као што је у случају ове дисертације (8-10). Потврда деградације, која је дошла на основу споменутих аналитичких метода, добијена је и визуелним путем. Последица раскидања -N=N- везе код ароматичних прстенова коју изазивају •ОН радикали, је таква да долази до губитка боје у раствору (8,10). У дисертацији је потврда деградације добијена и структурно-инструменталним аналитичким методама.

Литература:

- (1) Alipanahi, R. and Rahimnejad, M. (2018) Effect of different ecosystems on generated power in sediment microbial fuel cell. *Int. J. Energ. Res.* **48**, 4891-4897. <https://doi.org/10.1002/er.4199>

- (2) Li, W., Ren, R. Lui, Y., Li, J., Lv, Y. (2019) Improved bioelectricity production using potassium monopersulfate as cathode electron acceptor by novel bio-electrochemical activation in microbial fuel cell. *Sci. Total Environ.* **690**, 654-666. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.527>.
- (3) Xu, G., Zheng, X., Lu, Y., Lui, G., Luo, H., Li, X., Zhang, R., Jin, S. (2019) Development of microbial community within the cathodic biofilm of single-chamber air-cathode microbial fuel cell. *Sci. Total Environ.* **665**, 641-648. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.175>.
- (4) Abbas, S.Z., Rafatullah, M., Ismail, N., Shakoori, F. (2018) Electrochemistry and microbiology of microbial fuel cells treating marine sediments polluted with heavy metals. *RCS Adv.* **8**, 18800-18813. <https://doi.org/10.1039/C8RA01711E>
- (5) Nastro, R.A., Gambino, E., Toscanesi, M., Arienzo, M., Ferrara L., Trifuoggi, M. (2019) Microbial fuel cells (MFCs) remediation activity of marine sediments sampled at a dismissed industrial site: What opportunities? *J. Clean. Prod.* **235**, 1559-1566. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.019>
- (6) Cao, Y., Mu, H., Liu, W. Zhang, R., Guo, J., Xian, M., Lui, H. (2019) Electricigens in the anode of microbial fuel cells: pure cultures versus mixed communities. *Microb. Cell Fact.* **18**, 39. <https://doi.org/10.1186/s12934-019-1087-z>
- (7) Zhao, Y., Ma, Y., Li, T., Dong, Z., Wang, Y. (2018) Modification of carbon felt anodes using double-oxidant HNO₃/H₂O₂ for application in microbial fuel cells. *RSC Adv.* **8** (4), 2059-2064. <https://doi.org/10.1039/C7RA12923H>
- (8) Al-Tohamy, R., Sun, J., Fereed, M.F., Kenewy, E., Ali, S. (2020) Ecofriendly biodegradation of Reactive Black 5 by newly isolated *Sterigmatomyces halophilus* SSA1575, valued for textile azo dye wastewater processing and detoxification. *Sci. Rep.* **10**, 12370. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69304-4>
- (9) Bai, H., Chen, J., Wang, Z., Wang, L., Lamy, E. (2020) Simultaneous removal of organic dyes from aqueous solutions by renewable alginate hybridized with graphene oxide. *J. Chem. Eng. Data*, **65** (9) 4443-4451. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.0c00277>
- (10) Yonus, Y., Mousavi, S.A. (2020) Sono-photo-Fenton degradation of Reactive Black 5 from aqueous solution: performance and kinetics. *Desalin. Water Treat.* **174**, 354-360. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.24843>

Г. ОБЈАВЉЕНИ И САОПШТЕНИ РАДОВИ КОЈИ ЧИНЕ ДЕО ДИСЕРТАЦИЈЕ

Кристина Јоксимовић је до сада презентовала резултате свог научно-истраживачког рада у 9 радова са SCI листе од којих два чине део дисертације. Радови се налазе у следећим категоријама: два рада у врхунском међународном часопису (категирија M21a), три рада у врхунском међународном часопису (категирија M21), рад у истакнутом међународном часопису (категирија M22) и три рада у међународном часопису (категирија

M23). Кандидаткиња је резултате проистекле из тезе презентовала и у виду 8 саопштења на скуповима од међународног и националног значаја.

Радови у часописима међународног значаја који чине дисертацију:

M21a, Раd у врхунском међународном часопису

1. **Joksimović, K.**, Žerađanin, A., Randjelović, D., Avdalović, J., Miletić, S., Gojgić-Cvijović, G., Beškoski, V., Optimization of microbial fuel cell operation using Danube River sediment; Journal of Power Sources **475**, 2020, 228739 (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228739, IF₂₀₂₀ 9.127, Material Science, Multidisciplinary 45/334).

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228739>

M21, Раd у врхунском међународном часопису

1. **Joksimovic, K.**, Kodranov, I., Randjelovic, D., Slavković Beškoski, L., Radulović, J., Lješević, M., Manojlović, D., Beškoski, V.P. 2022. Microbial fuel cells as an electrical energy source for degradation followed by decolorization of Reactive Black 5 azo dye. Bioelectrochemistry, **145**, 2022, 108088 (DOI: 10.1016/j.bioelechem.2022.108088, IF₂₀₂₂ 5.760, Biochemistry and Molecular Biology).

<https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2022.108088>

Остали научни радови:

M21a, Раd у врхунском међународном часопису

1. Avdalović, J., Miletić, S., Božović, O., Šolević Knudsen, T., Stanković, D., Lugonja, N., Spasić, S., **Joksimović, K.**, Dragičević, I., Vrvic, M. M. Study on the assessment of humification processes during biodegradation of heavy residual fuel oil. Science of The Total Environment, 797, 2021, 149099 (DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149099, IF₂₀₂₁ 10.754, Environmental Sciences, 26/279).

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149099>

M21, Раd у врхунском међународном часопису

1. Nedić, N., Nešović, M., Radišić, P., Gašić, U., Baošić, R., **Joksimović, K.**, Pezo, L., Tešić, Ž., Vovk, I. Polyphenolic and chemical profiles of honey from Tara mountain in Serbia. Frontiers in Nutrition, **9**, 2022, 941463 (DOI: 10.3389/fnut.2022.941463, IF₂₀₂₂ 6.590, Nutrition and Dietetics,).

<https://doi.org/10.3389/fnut.2022.941463>

2. Jovanović, J., Ćirić, J., Radojković, A., Mutavdžić, D., Tanasijević, G., **Joksimović, K.**, Bakić, G., Branković, G., Branković, Z. Chitosan and pectin-based films and coatings with active components for application in antimicrobial food packing. Progress in

Organic coatings, **158**, 2021, 106349 (DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106349, IF₂₀₂₁ 6.206, Chemistry, Applied 12/73).

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106349>

M22, Rad у истакнутом међународном часопису

1. Marić, N., Štrbački, J., Polk, J., Beškoski Slavković, L., Avdalović, J., Lješević, M., **Joksimović, K.**, Žerađanin, A., Beškoski, V.P. Spatial-temporal assessment of hydrocarbon biodegradation mechanisms at a contaminated groundwater site in Serbia. Chemistry and Ecology **38**, 2022 (DOI: 10.1080/02757540.2021.2017903, IF₂₀₂₀ 2.244, Environmental Sciences 188/274, Ecology 95/166). <https://doi.org/10.1080/02757540.2021.2017903>

M23, Rad у међународном часопису

1. Miletić, S., Nikolić-Kokić, A., Jovanović, D., Žerađanin, A., **Joksimović, K.**, Avdalović, J., Spasić, S. Investigation of the Antioxidant Role of Acidic and Alkaline Hydrolysates of Pectin Isolated from Quince (*Cydonia oblonga*). Russian Journal of Bioorganic Chemistry, 2022, (DOI: 10.1134/S1068162023010193, IF₂₀₂₂ 1.254, Biochemistry, Molecular Biology 284/297). <https://doi.org/10.1134/S1068162023010193>
2. Miletić, S. B., Avdalović, J., Milić, J., Ilić, M., Žerađanin, A., **Joksimović, K.**, Spasić, S. Oxidized humic acids from the soil of heat power plant; J. Serb. Chem. Soc. 85(3), 2020, 421-426 (DOI: 10.2298/JSC190726099M, IF₂₀₂₀ 1.240, Chemistry, Multidisciplinary 141/179) <https://doi.org/10.2298/JSC190726099M>
3. Žerađanin, A., **Joksimović, K.**, Avdalović, J., Gojgić-Cvijović, G., Nakano, T., Miletić, S., Ilić, M., Beškoski, V., Bioremediation of river sediment polluted with polychlorinated biphenyls: A laboratory study. Journal of the Serbian Chemical Society 87(1), 2022, 95-107 (DOI: 10.2298/JSC211217113Z, IF₂₀₂₀ 1.240, Chemistry, Multidisciplinary 141/179). <https://doi.org/10.2298/JSC211217113Z>

Д. ПРОВЕРА ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Оригиналност докторске дисертације под називом „Електрохемијска деградација реактивних органских боја употребом микробних горивних ћелија”, аутора **Кристине Јоксимовић**, проверена је на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр. 204/22.06.2018). Помоћу програма “iThenticate” утврђено је да количина подударача текста износи **6%**. Приказани степен подударности је

последница цитата, личних имена, афилијација, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и навођења података о карактеризацији једињења и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из њене дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, Комисија сматра да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. ЗАКЉУЧАК

На основу приказаних резултата, Комисија је закључила да је у поднетој докторској дисертацији под називом „**Електрохемијска деградација реактивних органских боја употребом микробних горивних ћелија**”, кандидаткиња, Кристина Ж. Јоксимовић, мастер биохемичар, успешно одговорила на задате циљеве. У оквиру израде тезе, кандидаткиња је успешно окарактерисала композит речног седимента који је употребљен за конструисање микробне горивне ћелије. Формираним МФЦ системом је произведена густина струје од 145 mA/m³. Биостимулацијом седимента додатно су побољшане карактеристике целокупног система, након чега се производна струје повећала на 241 mA/m³. Испитивање микробних заједница, које су одговорне за оксидацију органске супстанце у седименту, успешно је спроведена у наставку докторске дисертације. Културабилне бактерије изоловане су у чистој култури, а одрађена је и упоредна метагеномска анализа композита речног седимента и биостимулисаног речног седимента. У случају биостимулисаног речног седимента потврђено је знатно веће присуство електрогених бактерија, у односу на композит речног седимента. У последњем делу дисертације, формирана су три МФЦ система са биостимулисаним речним седиментом и међусобно су повезани у паралелну везу. Струја коју је овај систем произвео била је довољна да омогући електро-Фентонов процес, који је за два сата успео да деколоризује 25 mg/L Reactive Black 5 азо боје од 98%. Анализа успешности деградације раствора боје потврђена је употребом аналитичких метода: UV/VIS, FTIR, HPLC-MS. Екотоксиколошким тестом на модел систему *Aliivibrio fischeri* показано је да је раствор деградоване боје, мање токсичан у односу на саму боју.

На основу свега наведеног, а у складу са Законом о високом образовању, Статутом Универзитета у Београду – Хемијског факултета, Комисија сматра да су испуњени сви

услови за одбрану докторске дисертације и са задовољством предлаже Наставно-научном већу Универзитета у Београду – Хемијског факултета да поднету докторску дисертацију Крстине Ж. Локсимовић, под насловом „Електрохемијска деградација реактивних органских боја употребом микробних горивних ћелија”, прихвати и одобри њену одбрану за стицање академског звања доктора биохемијских наука.

У Београду, 03.04.2023.

Чланови комисије:

др Драган Манојловић, редовни професор
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

др Гордана Гојгић-Цвијовић, научни саветник
Универзитет у Београду,
Институт за хемију, технологију и металургију,
Институт од националног значаја за Републику
Србију

др Љубодраг Вујисић, ванредни професор
Универзитет у Београду - Хемијски факултет