

**Гордана Стевановић, мастер хемичар**  
**Образложење теме**

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ - ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ**  
**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ**

**Предмет:** Образложење теме докторске дисертације Гордане Стевановић, мастер хемичара, студента докторских студија на Хемијском факултету у Београду, студијски програм Хемија.

Молим Наставно-научно веће Хемијског факултета у Београду да одобри пријаву теме докторске дисертације под радним насловом: „Синтеза, карактеризација и каталитичка примена нанокмпозитних кобалт-угљеничносметитних катализатора у реакцији оксидативне деградације органских азо-боја“

**1. Научна област:** Хемија

**Ужа научна област:** Хемија животне средине

**2. Предмет научног истраживања**

Предмет истраживања у оквиру предложене докторске дисертације је синтеза и карактеризација катализатора који ће бити коришћени као активатори пероксимоносулфата (ПМС) у каталитичкој оксидативној деградацији органских загађујућих супстанци (азо боја) у отпадним водама. Катализатори ће бити синтетисани карбонизацијом хибридних кобалт-хитозан-сметит нано-композита, при чему је активна каталитичка компонента (јони кобалта), уграђена методом капиларне импрегнације. Истраживања ће бити усмерена ка оптимизацији синтезе катализатора и повећању њихове ефикасности у каталитичкој оксидативној деградацији загађујућих супстанци у отпадним водама. Одговарајуће физичко-хемијске методе ће се користити за карактеризацију хемијских, текстуралних и морфолошких својства синтетисаних катализатора. Активност катализатора биће евалуирана испитивањем утицаја различитих параметара (рН вредност реакционог раствора, температура реакционог раствора, почетна концентрација азо боје и количина пероксимоносулфата).

Ова истраживања би требало да послуже за проширивање знања о механизму каталитичке активације ПМС дејством синтетисаних катализатора.

**3. Основне хипотезе**

Проблеми који проистичу из загађења животне средине од стране различитих индустрија привлаче све већу пажњу јавности. Загађење воде изазива посебну забринутост, јер је вода природни ресурс неопходан за опстанак људског као и свих других облика живота. Синтетичке боје имају значајан удео у укупном загађењу вода, јер су саставни део отпадних вода које потичу из прехранбене, текстилне, козметичке, фармацеутске индустрије, као и из индустрије папира [1].

Услед велике хемијске, биохемијске и фотохемијске стабилности, као и високе токсичности, синтетичке боје угрожавају опстанак водених организама и представљају потенцијални ризик по људско здравље [2]. Азо боје су најчешће коришћене синтетичке боје. У овој докторској дисертацији тартразин је изабран као модел азо боје. Тартразин је боја која се користи у великој мери, превасходно у прехранбеној индустрији (кондиторски производи и газирана пића), козметичкој индустрији (у производњи шампона, сапуна и др.), фармацији (као додатак витаминским суплементима и сл.). Токсичност и штетни ефекти тартразина су запажени тек у последњих десетак година. У различитим студијама [3, 4] утврђено је да тартразин може да изазива узнемиреност, депресију, мигрену, проблеме са видом и спавањем, астму и хиперактивност. Због могућности да се појаве овакви нежељени ефекти уклањање тартразина из отпадних вода је изузетно значајно.

Развијене су и коришћене различите методе и процеси за третман отпадних вода које садрже боје, међу којима се издвајају напредни оксидациони процеси (advanced oxidation processes – AOP) формирањем високореактивних хидрокси и сулфатних радикалских врста у току самог оксидативног процеса.

Сулфатни анјон радикали имају већу оксидациону моћ у односу на хидрокси радикале; селективност према ароматичним структурама молекула; а полуживот  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  је дужи у односу на  $\text{OH}^{\bullet}$  [5]. Оксон је мешовита со у чијем саставу је калијум пероксимоносулфат (комерцијални назив Oxone<sup>®</sup>,  $\text{KHSO}_5 \square 0.5\text{KHSO}_4 \square 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Оксон се често користи као извор  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  радикала који настају из ПМС јона ( $\text{HSO}_5^-$ ) [5].

Због хемијске стабилности ПМС у благим условима, користе се различите методе за његову активацију, укључујући топлоту, UV зрачење, ултразвук, јоне прелазних метала итд. [6]. Међу истраживаним методама активације најбољи резултати су добијени коришћењем јона прелазних метала, међу којима се кобалт издвојио као најефикаснији [7]. С обзиром на то да се у хомогено-катализованој реакцији јонима кобалта јавља проблем секундарног загађења овим јонима, коришћење катализатора у чврстој фази или диспергованог на носачу представља решење овог проблема. Предности коришћења носача су: боља диспергованост активне фазе, хемијска стабилизација, смањено излуживање и лакше одвајање катализатора након каталитичког процеса као и могућност његове поновне употребе [8].

Хибридни материјали који садрже глинене минерале и различите органске компоненте добили су на значају као носачи катализатора. Комбиновањем угљеничних материјала и глинених минерала добијају се функционални нанокмозити у којима се јавља синергија својстава обе компоненте [9]. Глинени минерали представљају јефтину, лако доступну, економски и еколошки прихватљиву сировину, што омогућава да синтетисани катализатори буду прихватљиви за примену при савременим захтевима који подразумевају високе стандарде у области екологије и одрживости. У овој докторској дисертацији као извор угљеника користиће се биополимер хитозан (Ch) који се добија из биоотпада који садржи хитин. Због свог снажног афинитета према јонима прелазних метала хитозан се може користити за синтезу метал-нанокмозитних врста катализатора [10]. Имајући у виду да су и хитозан (као производ биоотпада) и смектит (минерал глине) економични, природни материјали, катализатори синтетисани на овај начин представљали

би ново ефикасно зелено решење чије испитивање и развијање за примену у пречишћавању отпадних вода које садрже нежељене азо боје може бити значајно.

#### 4. Циљ истраживања и очекивани резултати

Главни циљеви предложене докторске дисертације биће:

- Синтеза хибридних кобалт-хитозан-смектит нано-композиата, при чему је активна каталитичка компонента (јони кобалта), уграђена методом капиларне импрегнације.
- Карактеризација хемијских, текстуралних и морфолошких својстава добијених материјала одговарајућим физичко-хемијским методама.
- Примена добијених катализатора као активатора пероксимоносулфата у каталитичкој оксидативној деградацији азо боја коришћењем модел боје тартразина.
- Тестирање активности катализатора испитивањем утицаја различитих параметара (рН вредности реакционог раствора, температура реакционог раствора, концентрација тартразина и количина пероксимоносулфата).
- Моделовање резултата каталитичких тестова одговарајућим кинетичким и термодинамичким моделима.
- Испитивање стабилности и употребе катализатора у поновљеним циклусима реакције деградације тартразина.

Очекивани резултати у оквиру предложене докторске дисертације су дефинисање оптималних услова синтезе катализатора, повећање ефикасности катализатора омогућено различитим модификацијама реакционих услова, и детаљније разумевање механизма каталитичке активације ПМС дејством синтетисаних катализатора, које би представљало даљи корак ка успешном дизајнирању одговарајућих катализатора за овај процес.

#### 5. Методе истраживања

У оквиру израде предложене докторске дисертације биће коришћени наведени експериментални поступци, методе и технике.

Синтеза кобалт-нанокомпозитних катализатора одвијаће се у неколико корака:

- 1) Хидросепарација полазне бентонитне глине у циљу добијања фракције глине са честицама  $\leq 2\mu\text{m}$ , која је додатно обogaћена смектитом. Добијена фракција биће коришћена у даљој синтези катализатора.
- 2) Катјонска измена измењивих јона у међуламеларном простору смектита јонима натријума (добијање Na-смектита).
- 3) Интеркалација биополимера хитозана у међуламеларни простор Na-смектита.

- 4) Модификација композита смектит/хитозан јонима  $\text{Co}^{2+}$  коришћењем методе капиларне импрегнације (добивање  $\text{Co}$ /смектит/хитозан нанокомпозита).
- 5) Карбонизација  $\text{Co}$ /смектит/хитозан нанокомпозита у инертној атмосфери ( $\text{N}_2$ ) на различитим температурама чиме се добијају кобалт-угљеничносмектитни катализатори.

Карактеризација полазног смектита, хитозан-смектит композита и синтетисаних катализатора биће извршена следећим методама:

- Хемијски састав узорака биће одређен методом индуктивно спрегнуте плазме уз претходну деградацију силикатне структуре узорака помоћу микроталасне дигестије, као и елементарном анализом.
- Рендгено-дифракциона анализа праха биће коришћена за одређивање фазног састава узорака.
- Текстурална својства узорака (специфична површина, укупна запремина пора, запремина микропора, расподела пора по пречницима) биће одређена на основу ниско-температурних адсорпционо-десорпционих изотерми азота, применом одговарајућих модела и софтвера за обраду резултата.
- Морфолошка својства узорака биће одређена трансмисионо електронском микроскопијом високе резолуције у комбинацији са енергетско-дисперзивном рендгенском спектроскопијом.
- Присуство функционалних група на површини катализатора биће детектовано методом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом– техником КВг пастиле.
- Рендгенском фотоелектронском спектроскопијом биће одређено хемијско стање (електронска конфигурација конституената) елемената на површини одабраних катализатора пре и након каталитичког процеса.

Каталитички тестови ће бити спороведени у реактору који је опремљен механичком мешалицом, док ће се за термостатирање користити циркуларно купатило. Раствори супернатаната биће одвојени од чврсте фазе центрифугирањем. За праћење концентрације тартразина током реакције користиће се UV-Vis спектрофотометрија, а за одређивање концентрације излужених јона кобалта користиће се оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом.

## 6. Литература

[1] Brillas, E., Martínez-Huitle, C.A., 2015. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. Appl. Catal. B Environ. 166–167, 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.

- [2] Tkaczyk, A., Mitrowska, K., Posyniak, A., 2020. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Sci. Total Environ.* 717, 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.
- [3] El-Wahab, H.M.F.A., Moram, G.S.E.-D., 2012. Toxic effects of some synthetic food colorants and/or flavor additives on male rats. *Toxicol. Ind. Health* 29, 224–232. <https://doi.org/10.1177/0748233711433935>.
- [4] Fiorito, S., Epifano, F., Palumbo, L., Collevocchio, C., Bastianini, M., Cardellini, F., Spogli, R., Genovese, S., 2022. Efficient removal of tartrazine from aqueous solutions by solid sorbents. *Sep. Purif. Technol.* 290, 120910. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120910>.
- [5] Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D., 2003. Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4790–4797. <https://doi.org/10.1021/es0263792>.
- [6] Hou, J., He, X., Zhang, S., Yu, J., Feng, M., Li, X., 2021. Recent advances in cobalt-activated sulfate radical-based advanced oxidation processes for water remediation: A review. *Sci. Total Environ.* 770, 145311. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145311>.
- [7] Anipsitakis, G.P., Dionysiou, D.D., 2003. Degradation of Organic Contaminants in Water with Sulfate Radicals Generated by the Conjunction of Peroxymonosulfate with Cobalt. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4790–4797. <https://doi.org/10.1021/es0263792>.
- [8] Wang, Y., Ao, Z., Sun, H., Duan, X., Wang, S., 2016. Activation of peroxymonosulfate by carbonaceous oxygen groups: experimental and density functional theory calculations. *Appl. Catal. B Environ.* 198, 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.075>.
- [9] Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Garcia, C., Fernandes, F., Ruiz-Hitzky, E., 2018. The Meeting Point of Carbonaceous Materials and Clays: Toward a New Generation of Functional Composites. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1704323. <https://doi.org/10.1002/adfm.201704323>.
- [10] Zhong, H., Duan, L., Ye, P., Li, X., Xu, A., Peng, Q., 2019. Synthesis of cobalt–nitrogen-doped mesoporous carbon from chitosan and its performance for pollutant degradation as Fenton-like catalysts. *Res. Chem. Intermed.* 45, 907–918. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3655-y>.