

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ-ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Образложење теме докторске дисертације кандидаткиње Марије (Данијела) Ковачевић, мастер професора хемије, пријављене под насловом:

„Теоријско моделовање и припрема катализатора на бази титанијум (IV)–оксида модификованих депозицијом *d*-метала за примену у фотодеградацији ципрофлоксацина“

1. **Научна област:** Хемија
2. **Ужа научна област:** Хемије животне средине
3. **Предмет научног истраживања**

У оквиру ове докторске дисертације испитиваће се могућност припреме фотокатализатора на бази титанијум (IV)-оксида модификованих депозицијом *d*-метала, оптимизованих путем *in silico* моделовања применом методе теорије функционала густине (енгл. DFT - *Density Functional theory*), као и ефикасност припремљених катализатора за фотодеградацију ципрофлоксацина из водених раствора. У првом делу, испитиваће се афинитет различитих *d*-метала (M) за везивање на површину титанијум (IV)–оксида, уз помоћ DFT прорачуна. На основу добијених резултата, биће одабрани најпогоднији метали за депозицију на површини титанијум (IV)–оксида и припрему модификованих катализатора. Циљани катализатори (M)TiO₂ биће синтетисани и примењени за фотодеградацију реалног (раствора за инфузију) и симулираног (стандардног раствора) узорка фармацеутског агенса ципрофлоксацина у облику лактата. Такође, добијени материјали биће окарактерисани помоћу експерименталних метода – скенирајуће електронске микроскопије (енг. SEM - *Scanning Electron Microscopy*) и анализе дифракције X-зрака (енг. XRD - *X-Ray Diffraction analysis*). У циљу добијања увида у фундаментална својства припремљених материјала и границе метал/полупроводник, експериментална карактеризација биће допуњена детаљнијим DFT прорачунима енергетике адсорпције метала на моделима кристалних равни TiO₂, и електронске структуре. Ефикасност

фотодеградације пратиће се спектрофотометријским и хроматографским методама. Коначно, степен тоталне минерализације узорка верификоваће се мерењем промене концентрације укупног органског угљеника (енг. TOC - *Total Organic Carbon*).

4. Основне хипотезе

Све већа употреба антибиотика широм света је неизбежно повезана са повећањем загађења животне средине [1, 2] Због ограничене биоразградљивости антибиотика, а самим тим и ограничене способности постројења за пречишћавање отпадних вода да их уклоне, они су свеprisутни, што доводи до латентних последица хроничне изложености и развоја отпорних микроорганизама [3, 4]. Ципрофлоксацин (1-циклопропил-6-флуоро-4-оксо-7-(пиперазин-1-ил)-хинолин-3-карбоксилна киселина), као широко коришћени хемотерапеутски агенс из групе хинолона, представља погодан модел за праћење уклањања оваквих једињења из водених средина, с обзиром да се може једноставно и ефикасно детектовати спектрофотометријским и хроматографским методама.

Фотокаталитичка деградација припада групи метода унапређених оксидационих процеса (енг. AOP - *Advanced Oxidation Processes*) и интензивно се истражује као универзална, ефикасна и еколошки прихватљива метода за елиминацију различитих органских загађивача, укључујући органска једињења (лекове, боје и пестициде) и микроорганизме (бактерије) из водених средина [5]. Најчешће испитивани фотокаталитички материјали укључују полупроводнике у виду металних оксида и карбида, као што су TiO_2 , ZnO , SiO_2 , Fe_2O_3 , CdC и ZnC , због њихове задовољавајуће стабилности, отпорности на корозију, доступности и нетоксичности [6]. С друге стране, њихове фотокаталитичке перформансе су ограничене због тежње да стварају агломерате услед високе површинске енергије, велике ширине забрањене зоне, која захтева примену ултраљубичастог зрачења, и кратког времена рекомбинације фотогенерисаних парова електрон-шупљина [7]. Ради превазилажења ових проблема, до сада је развијено неколико стратегија заснованих на модификацији полупроводника металима и металним оксидима: допирање, наношење метала на површину полупроводника (енг. *loading*), развој система језгро/љуска и комбиновање два полупроводника - увођење фазне границе (енг. *heterojunctions*) [8].

Површински катализатори са ниским садржајем метала и танким металним слојевима су предмет сталног, али све већег интересовања истраживача, због могућности добијања значајно другачијих својстава у односу на основне материјале, а израђују се уз минималну потрошњу скупих ресурса [9]. Да би се ефикасно подесиле њихове фотокаталитичке перформансе, неопходно је омогућити увид у њихова фундаментална својства на атомском нивоу [10]. Прорачуни енергетских својстава и електронске структуре применом методе теорије функционала густине, представљају ефикасан алат не само за предвиђање понашања границе метал/полупроводник, већ и за објашњење структурних и електронских својстава оваквих система до атомског нивоа, чиме је створен обећавајући методолошки оквир за *in silico* креирање будућих фотокатализатора добијених депозицијом контролисаних количина метала на површини полупроводника.

На основу свега наведеног, поставља се питање да ли ће циљани дизајн метал/полупроводник система, потпомогнут DFT прорачунима, као основа за припрему фотокаталитичких материјала, резултовати ефикасном деградацијом ципрофлоксацина, и у којој мери ће ефикасност процеса бити побољшана у односу на до сада испитиване системе.

5. Циљ истраживања и очекивани резултати

Основни циљ докторске дисертације је испитивање могућности припреме *in silico* дизајнираних фотокатализатора на бази титанијум (IV)–оксида модификованих депозицијом метала, и њихове ефикасне примене у деградацији ципрофлоксацина.

Кандидаткиња Марија Ковачевић ће у оквиру докторске дисертације:

- Извршити DFT скрининг адхезије различитих *d*-метала на моделу површине $\text{TiO}_2(001)$ равни титанијум (IV)–оксида;
- На основу резултата скрининга, одабраће најпогодније метале за припрему катализатора модификованог депозицијом метала;
- Одабране и синтетисане катализаторе карактерисаће уз помоћ експерименталних (SEM, XRD) и теоријских (DFT) метода и утврдити њихова структурна и електронска својства;
- Испитаће могућност фотодеградације ципрофлоксацина (из реалног и симулираног узорка)

уз помоћ добијених катализатора;

- Одредиће ефикасност процеса деградације у односу на немодификовани титанијум (IV)–оксид као фотокатализатор;
- Анализираће састав фотодеградираног узорка комбиновањем хроматографских метода и мерења укупног органског угљеника (ТОС).

6. Методе истраживања

У оквиру ове докторске дисертације биће коришћени следећи експериментални поступци, методе и технике:

- DFT+U прорачуни адхезије *d*-метала на моделима кристалних равни TiO_2 у GGA (енг. *Generalized Gradient Approximation*) апроксимацији, уз примену ултрамеких псеудопотенцијала у базису равних таласа; прорачуни електронске густине стања (енг. PDOS - *Projected density of states*) модела површина чистог и TiO_2 са депонованим металом.
- Синтеза наночестица титанијум (IV)–оксида и депозиција метала из раствора њихових соли применом хемијских метода;
- Карактеризација синтетисаних фотокатализатора експерименталним методама - сканирајуће електронске микроскопије (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) и рендгеноструктурне анализе (XRD - *X-Ray diffraction*),
- Фотокаталитичка деградација реалног и симулираног узорка ципрофлоксацина у облику лактата у одговарајућем реактору помоћу UV лампе.
- Праћење брзине фотодеградационог процеса методом UV-Vis (енг. *Ultraviolet-Visible spectroscopy*) спектроскопије.
- Квалитативна анализа фотодеградационе смеше методом течне хроматографије спрегнуте са масеним спектрометром као детектором (енг. HPLC–MS - *High-performance liquid chromatography - mass spectrometry*);
- За одређивање степена минерализације ципрофлоксацина у деградационој смеси путем

мерења смањења ТОС вредности користиће се анализатор укупног органског угљеника.

7. Литература

1. Akter, S., M.S. Islam, M.H. Kabir, M.A.A. Shaikh, and M.A. Gafur, *UV/TiO₂ photodegradation of metronidazole, ciprofloxacin and sulfamethoxazole in aqueous solution: An optimization and kinetic study*. Arabian Journal of Chemistry, 2022. **15**(7): p. 103900.
2. Costa, L.N., F.X. Nobre, A.O. Lobo, and J.M.E. de Matos, *Photodegradation of ciprofloxacin using Z-scheme TiO₂/SnO₂ nanostructures as photocatalyst*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2021. **16**: p. 100466.
3. Yang, X., Z. Chen, W. Zhao, C. Liu, X. Qian, M. Zhang, G. Wei, E. Khan, Y. Hau Ng, and Y. Sik Ok, *Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water*. Chemical Engineering Journal, 2021. **405**: p. 126806.
4. Polianciuc, S.I., A.E. Gurzău, B. Kiss, M.G. Ștefan, and F. Loghin, *Antibiotics in the environment: causes and consequences*. Medicine and Pharmacy Reports, 2020. **93**(3): p. 231-240.
5. Saravanan, A., V.C. Deivayanai, P.S. Kumar, G. Rangasamy, R.V. Hemavathy, T. Harshana, N. Gayathri, and K. Alagumalai, *A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook*. Chemosphere, 2022. **308**: p. 136524.
6. Pavel, M., C. Anastasescu, R.-N. State, A. Vasile, F. Papa, and I. Balint, *Photocatalytic Degradation of Organic and Inorganic Pollutants to Harmless End Products: Assessment of Practical Application Potential for Water and Air Cleaning*. Catalysts, 2023. **13**(2): p. 380.
7. Qutob, M., M.A. Hussein, K.A. Alamry, and M. Rafatullah, *A review on the degradation of acetaminophen by advanced oxidation process: pathway, by-products, biotoxicity, and density functional theory calculation*. RSC Advances, 2022. **12**(29): p. 18373-18396.
8. Akerdi, A.G. and S.H. Bahrami, *Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(5): p. 103283.
9. Liu, J., *Catalysis by Supported Single Metal Atoms*. ACS Catalysis, 2017. **7**(1): p. 34-59.
10. Shao, C., L. Lin, L. Duan, Y. Jiang, Q. Shao, and H. Cao, *Nickel-enhanced electrochemical activities of shape-tailored TiO₂{001} nanocrystals for water treatment: A combined experimental and DFT studies*. Electrochimica Acta, 2021. **376**: p. 138066.