

Примљено : 19. 6. 2014.			
Орг. јед.	Број	Трилог	Вредност
01	1854		

Наставно-научном већу
Природно-математичког факултета у Нишу

На седници Наставно-научног већа, Природно-математичког факултета у Нишу, одржаној 28.05.2014. године, Одлуком бр. 600/3-01, именовани смо за чланове Комисије за оцену научне заснованости предложене теме докторске дисертације под називом „Проучавање ефекта рН на структуру, боју и спектралне карактеристике цијанидина и цијанидин 3-О- β -глукопиранозиди и испитивање њихове интеракције са моделима липидних мембрана“, кандидата Виолете Ракић, магистра хемиских наука. На основу увида у материјал који је кандидат приложио подносимо следећи

ИЗВЕШТАЈ

о научној заснованости предложене теме докторске дисертације

1. Образложење предложене теме докторске дисертације

Увод у предметни проблем

Антоцијанини су гликозиловани полихидрокси и полиметокси деривати 2-фенилбензопирилијум (флавилијум) соли, у којима је 3-хидроксилна група агликона - антоцијанидина, замењена глукозом или другим шећером. Цијанидин 3-О- β -глукопиранозид је представник једноставних антоцијанина, који се може наћи у различитом бобичастом воћу, као што су: бобице базге, боровнице, бруснице, црне рибизле и црне ароније. То су природни, у води растворљиви, не токсични пигменти који могу показивати низ боја, од нарацасте до плаве. Данас постоји велико интересовање за развој прехранбених боја из природних извора, које би замениле синтетичке прехранбене боје. Разлог за то је развијање безбедних, економичних и ефикасних прехранбених боја, које могу заменити забрањене азо и боје из катрана каменог угља. Обојени антоцијанини овде имају одређене предности: безбедни су, обојени, поготову у црвеном региону и релативно растворљиви, што поједностављује њихову инкорпорацију у водене системе хране.

Међутим, постоје одређена ограничења у употреби антоцијанина као прехранбених боја, која се пре свега односе на њихову хемијску нестабилност, потребу пречишћавањем и моћ бојења, која је скоро 100 пута нижа него код боја из катрана каменог угља. У прехранбеним производима рН вредност, као и бројне реакције које се могу догодити, имају утицај на боју, мада је главни проблем везан за употребу антоцијанина као прехранбених боја њихова температурна, светлосна, ензимска нестабилност и нестабилност у присуству кисеоника.

Слично другим антоцијанинима агликон цијанидин и цијанидин 3-О- β -глукопиранозид постоје у различитим структурним облицима у зависности од рН вредности. Спектрална истраживања су открила коегзистенцију флавилијум катјона (AH^+), хиноноидалне базе (А), два хемиацетална облика (В) и два халконска облика (С). Равнотежа између ових структура јако зависи од рН вредности, и осим за *cis-trans* халконску изомеризацију, све ове трансформације су потпуно реверзибилне, са реакционим полу-временом од неколико минута или мање.

Поједини антоцијани показују мерљиву флуоресценцију, али у литератури има мало информација о овој теми. Флуоресцентна емисија антоцијанина обично је испитивана ексцитацијом молекула у видљивој и блиској UV области, односно, при $\lambda_{\text{exc}} > 270 \text{ nm}$. Флуоресцентне технике су високо осетљиве и не деструктивне. Могу дати корисне информације о садржају антоцијанина у храни и пићу.

Антоцијанини припадају групи флавоноида, који имају различите биолошке активности, укључујући, антиоксидативну, антихепатоканцерогену, анти-инфламаторну, анти-тумор, неуропротективну, антихемолитичку, антидијабетичку, хиполипидемијску и канцер хемопротективну. Епидемиолошке студије су показале да антоцијанини имају кардиопротективну функцију код људи, док су друге студије показале да антоцијанини инхибирају раст туморских ћелија *in vitro* и сузбијају раст тумора *in vivo*.

У ћелијским мембранама, слободно-радикалска пероксидација липида ремети структурне и протективне функције липида, што може довести до више патолошких поремећаја. Молекуларни механизам антиоксидативног деловања полифенола је слабо проучен, мада је сугерисано да антиоксидативне особине полифенола леже у њиховој способности да се инсертују у ћелијске мембране и да модификују редослед паковања липида и њихову флуидност. Флавоноиди и изофлавоноиди могу да се инсертују у хидрофобно језгро мембрана и изазову драматично опадање флуидности липида у овом региону мембране. Локализација флавоноида и изофлавоноида у унутрашњости мембране и резултирајуће ограничење флуидности компонената мембране може стерно ометати дифузију слободних радикала, и тиме смањити кинетику слободнорадикалских реакција.

Након уношења у организам, антоцијанини су детектовани нетакнути у крви, у знатно краћем времену од оног које је утврђено за остале флавоноиде. Њихово присуство је такође откривено у плазми у облику интактних гликозилованих једињења. Брза дифузија антоцијанина преко гастро-интестиналне баријере одвија се преко мембранских транспортера, који подстичу њихову специфичну, секвенцијалну транслокацију из гастро-интестиналног лумена у епителијалне ћелије, и из епителијалних ћелија у крв. Билитранслоказа је мембрански транспортер који је релативно специфичан за антоцијанине. Изгледа да се слаба биодоступност антоцијанина јавља кад се они транспортују у интестиналне ћелије преко носач-посредованог механизма, који има висок афинитет, али ниски капацитет транспорта. Насупрот многим другим органским ањонима, антоцијанини се очигледно не транспортују другим цревним мембранским носачима, осим билитранслоказе. При употреби биолошких и модел мембрана, интеракције између неких флавоноида и липидних двоструких слојева резултирају или у њиховом везивању за липидно-водену међуфазу или у њиховој дистрибуцији у хидрофобно језгро мембране, при чему је ова различита локализација одређена хемијским особинама флавоноида.

Да би се боље разумела антиоксидативна активност и транспорт цијанидина и цијанидин 3-О- β -глукопиранозида кроз мембрану, важно је одредити њихову локализацију у мембранама и њихов утицај на редослед паковања липида и самим тим и на флуидност мембране.

У последњих неколико година, интересовање за особине и стабилност екстраката антоцијанина је знатно порасло. Међутим у литератури има мало података који се односе на особине и стабилност чистих антоцијанина и поготову антоцијанидина. Главни разлог за то је, да је већину антоцијанина тешко пречистити и да имају ограничену комерцијалу доступност, посебно у великим количинама.

Предмет рада ове докторске дисертације представља испитивање спектралних особина и структурних трансформација агликонског дела цијанидина и утицаја његове 3-глукозидне супституције (до облика цијанидин 3-О- β -глукопиранозида) на спектралне параметре са променом рН вредности. Такође, испитивање обухвата апсорпционе и флуоресцентне спектроскопске особине агликонског дела цијанидина и утицај његове 3-глукозидне супституције (до облика цијанидин 3-О- β -глукопиранозида) на спектралне параметре, као и одређивање таласних дужина при којима је ексцитација молекула цијанидина и цијанидин 3-О- β -глукопиранозида најефикаснија, као и таласних дужина при којима се јављају максимуми у њиховим флуоресцентним емисионим спектрима. Учиниће се покушај да се доведу у везу апсорпциони и емисиони спектри. Додатно, испитивање обухвата анализу веза између структуре и боје цијанидина и цијанидин 3-О- β -глукопиранозида. Такође, ће се испитивати интеракција цијанидина и цијанидин 3-О- β -глукопиранозида са липидним модел мембранама, које се међусобно разликују у површинском наелектрису и фазном стању (гел или течност).

Основни циљеви ове докторске дисертације су, да се утврди могућност примене цијанидина и цијанидин 3-О- β -глукопиранозид као прехранбених боја, да се испита могућност примене флуоресцентних техника за утврђивање присуства антоцијанина у храни и пићу и да се обезбедити разумевање ефеката цијанидина и цијанидин 3-О- β -глукопиранозид на биофизичке особине мембране, што може помоћи у одређивању механизма њиховог деловања као антиоксиданаса и њиховог транспорта кроз ћелијске мембране.

Циљеви ове докторске дисертације су:

- утврђивање везе између структуре, спектралних карактеристика и боје агликона цијанидина и утицаја његове 3-глукозидне супституције до цијанидин 3-О- β -глукопиранозид на наведене параметре у функцији рН вредности;
- испитивање утицаја 3-глукозидне супституције агликона цијанидина на структурну равнотежу између различитих структурних облика који су присутни при различитим рН вредностима;
- мерење, израчунавање и поређење CIELAB параметара (L^* , a^* , b^* , C^* , h_{ab} , ΔE^*_{ab}) раствора цијанидина и цијанидин 3-О- β -глукопиранозид као функције рН вредности и њихово разматрање са аспекта могућности примене испитиваних једињења као прехранбених боја;
- испитивање могућности примене флуоресцентних техника, као високо осетљивих и недеструктивних метода за утврђивање присуства и садржаја цијанидина и цијанидин 3-О- β -глукопиранозид у храни и пићу;
- пручавање термичке стабилности, варијације боје, интензитета боје и браон индекса цијанидина и цијанидин 3-О- β -глукопиранозид у условима који симулирају убрзано старење хране, са аспекта примене ових једињења као прехранбених боја;
- разматрање утицаја цијанидина и цијанидин 3-О- β -глукопиранозид на биофизичке особине мембрана које се међусобно разликују у површинском наелектрисању и фазном стању у циљу одређивања механизма њиховог деловања као антиоксиданаса и њиховог транспорт кроз ћелијске мембране.

Садржај истраживања

Имајући у виду предметни проблем и циљеве ове докторске дисертације, предвиђен је следећи програм и методологија истраживања:

- испитивање ефеката рН вредности на спектралне параметре цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида у подручју рН вредности од 1 до 13;
- утврђивања утицаја 3-глукозидне супституције агликона цијанидина до цијанидин 3-О-β-глукопиранозида на спектралне параметре и структурну равнотежу између различитих структурних облика који су присутни при различитим рН вредностима;
- мерење и поређење CIELAB параметара (L^* , a^* , b^* , C^* , h_{ab}) раствора цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида при сукцесивним рН скоковима од око 0,5 јединица, у области рН вредности од 1 до 13 и израчунавање укупне разлике у боји ΔE^*_{ab} помоћу Euclidean-ове дистанцу између две бојене тачке;
- одређивање кинетичке стабилности цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида у пуферима са рН вредностима 2,0 (амонијум формијат/мравља киселина); 4,0 (натријум ацетат/сирћетна киселина); 7,0 (натријум цитрат/лимонска киселина) и 9,0 (амонијум ацетат/амонијум хидроксид);
- одређивање корелације између апсорпционих и флуоресцентних емисионих спектра цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида при рН 5,5; одређивање таласних дужина при којима је ексцитација молекула цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида најефикаснија, као и таласних дужина при којима се јављају максимуми у њиховим флуоресцентним емисионим спектрима;
- одређивање варијације боје, интензитета боје, термичке стабилности и браун индекса цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида у воденом раствору при рН 7,0 и у условима повишене температуре (55,0 °C) који симулирају убрзано старење хране;
- припрема мултиламеларних везикула (MLV) од цвтерјонског 1,2-дипалмитоил-*sn*-глицеро-3-фосфохолина (DPPC-а) и негативно наелектрисаног 1,2-дипалмитоил-*sn*-глицеро-3-фосфо-(1'-*rac*-глицерол) (DPPG-а) и припрема малих униламеларних везикула (SUV);
- испитивање утицаја цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида на фазни прелаз (L_α - L_β фазни прелаз) липидних модел мембрана које се међусобно разликују у површинском наелектрисувању;

- утврђивање локализације цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида у липидним модел мембранама, које се међусобно разликују у површинском наелектрисању и испитивање ефекта ових једињења на флуидност мембрана које се налазе у различитом фазном стању (гел или течност).

Технике и методе експерименталног рада:

- ефекат рН вредности на спектралне параметре цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида и структурну равнотежу између различитих структурних облика који су присутни при различитим рН вредностима биће испитиван рН-титрацијом праћеном UV-Vis спектрофотометријом;
- мерење и поређење CIELAB параметара (L^* , a^* , b^* , C^* , h_{ab}) раствора цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида биће изведено мерењем боје раствора помоћу колориметра;
- кинетичка стабилност цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида у пуферима са рН вредностима: 2,0; 4,0; 7,0 и 9,0 биће одређена HPLC-diode array detection-електроспреј јонизациона/масено спектрометријском анализом (HPLC-DAD-ESI/MS) у периоду од 1090 min, са мерењима у временским интервалима од 218 min;
- флуоресцентни емисиони спектри, таласне дужине најефикасније ексцитације молекула цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида, и таласне дужине при којима се јављају максимуми у њиховим флуоресцентним емисионим спектрима биће праћени помоћу флуоресцентне спектрофотометрије;
- варијација боје, интензитет боје и термичка стабилност цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида у воденом раствору при рН 7,0 и у условима повишене температуре (55,0 °C) биће испитани UV-Vis спектрофотометријом;
- утицај цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида на фазни прелаз липидних модел мембрана које се међусобно разликују у површинском наелектрисању биће утврђен применом диференцијалне скенирајуће калориметрије (differential scanning calorimetry - DSC);

- утврђивање локализације цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида у липидним модел мембранама, које се међусобно разликују у површинском наелектрисању и испитивање ефекта ових једињења на флуидност мембрана које се налазе у различитом фазном стању (гел или течном) биће извршена употребом флуоресцентне емисионе поларизационе спектрометрије помоћу две хромофоре 1,6-дифенил-1,3,5-хексатриена (DPH) и N,N,N-триметил-4-(6-фенил-1,3,5-хексатриен-1-ил)фениламонијум p-толуенесулфоната (ТМА-DPH) у лирозомима који се налазе у гел и течном стању.

Очекивани резултати

На основу прелиминарних истраживања очекују се следећи резултати:

- утврђивање утицаја увођења глукозидне групе у С-3 положају агликона на структуру, спектралне карактеристике и боју у зависности од рН вредности;
- дефинисање броја и врста спектроскопски стабилних форми цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида у подручју рН вредности од 1 до 13, као и карактеристичних рН вредности при којима долази до прелаза из једне у другу форму ових једињења;
- утврђивање корелације између положаја апсорпционог максимума цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида и тона боје (нијансе), као и корелације вредности хроме и моларног апсорпционог коефицијента у целокупној рН области;
- утврђивање обрасца промене светлине цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида у зависности од рН вредности;
- одређивање разлике у боји цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида у зависности од рН вредности као мерила стабилности боје ових једињења;
- разматрање утврђених колориметријских параметара и њихових промена као функције рН вредности са аспекта могућности примене испитиваних једињења као прехрамбених боја;
- утврђивање утицаја рН вредности пуфера у коме се једињења растварају на различите форме цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида које настају након растварања ових једињења, као и одређивање кинетичке стабилности тих форми које се јављају при различитим рН вредностима и њихових карактеристичних m/z вредности, које се могу користити за њихову идентификацију;

- утврђивање корелације између апсорпционих и флуоресцентних емисионих спектра цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида, таласних дужина при којима је ексцитација молекула ових једињења најефикаснија, као и таласних дужина при којима се јављају максимуми у флуоресцентним емисионим спектрима ових једињења;
- утврђивање могућности примене флуоресцентне емисионе спектроскопије при мониторингу цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида у храни и пићу;
- дефинисање варијације и интензитета боје, термичке стабилности и браун индекса цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида које указују на снагу бојења и стабилност ових једињења и могућност њихове примене као прехранбених боја;
- дефинисање утицаја цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида на термичку и енталпијску стабилизацију и фазни прелаз липидних модел мембрана, које се међусобно разликују по површинском наелектрисању;
- дефинисање утицаја цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида на поредак паковање липида у модел мембранама у гел и течном стању;
- утврђивање афинитета за везивањем цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозида на за липидно-водену међуфазу или у хидрофобном делу липидних модел мембрана и објашњавање могућих интеракција које утичу на везивање и локализацију ових једињења у различитим деловима мембрана;
- постављање хипотезе о могућим механизма преко којих цијанидина и цијанидин 3-О-β-глукопиранозид омогућавају превенцију оксидације липида и на тај начин штите ћелијске мембаране.

2. Биографски подаци

Виолета Ракић је рођена 03.11.1974. године у Нишу. Основну школу завршила је у Пуковцу, а средњу школу у Нишу са одличним успехом. Основне студије на Студијској групи хемија, на Филозофском факултету, Универзитета у Нишу, уписала је школске 1993/1994. године и дипломирала на истом априла 2000. године, са просечном оценом 8,48 (осам, 48/100) и оценом 10 (десет) на дипломском испиту. Последипломске студије на Одсеку за хемију, Природно-математичког факултета, Универзитета у Нишу, уписала је школске 2001/2002. године. Магистрирала је марта 2007. године са просечном оценом 10,00 (десет) у току поседипломских студија и одбранила магистарску тезу под називом „Индексација и спектроскопска идентификација прехранбених боја у животним намирницама“, чиме је стекла звање магистра хемијских наука. Звање истраживача-сарадника стекла је одлуком Наставно-научног већа Природно-математичког факултета Универзитета у Нишу 2007. године. Као сарадник у настави за ужу научну област Хемија, на Високој пољопривредно-прехранбеној школи струковних студија у Прокупљу радила је у периоду од 01.10.2007. до 16.01.2009. У звање предавача, за ужу научну област Хемија, на Високој пољопривредно-прехранбеној школи струковних студија у Прокупљу изабрана је 16.01.2009. Докторске академске студије на Департману за хемију, Природно-математичког факултета, Универзитета у Нишу, уписала је школске 2009/2010. године.

3. Библиографски подаци

Кандидат Виолета Ракић је до сада објавила један рад у међународном часопису са SCI листе, категорије M23 и један рад у часопису националног значаја. Учествовала је на међународним и националним скуповима, на којима је објавила два саопштења штампана у целини и шест саопштења штампана у изводу. Одбранила је магистарски рад. Аутор је три помоћна уџбеника. Рад са SCI листе је из научне области докторске дисертације.

Рад у међународном часопису (M23)

1. **Violeta P. Rakić**, Ajda M. Ota, Mihaela A. Skrt, Milena N. Miljković, Danijela A. Kostić, Dušan T. Sokolović, Nataša E. Poklar Ulrih (2014) Investigation of fluorescence properties of cyanidin and cyanidin 3-O- β -glucopyranoside, *Hemijska industrija*, DOI:10.2298/HEMIND140203030R

Рад у часопису националног значаја (M52)

1. **Violeta Rakić**, Vojkan Miljković, Milan Momčilović, Dušan Sokolović, Novica Bojanić (2012) Uticaj nekih prehrambenih aditiva na spektrofotometrijsko određivanje boje Ponceau 4R, *Savremene tehnologije*, 1, (2), 71-76.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

1. Milena Miljkovic, **Violeta Rakic**, Vojkan Miljkovic, Biljana Arsic (2014) Influence of Additives on Absorption Spectra of Food Dye CI Food Blue 5 and Its Determination in Food Products, 14th International Multidisciplinary Scientific Geoconference & EXPO SGEM2014, Albena, Bulgaria, 17 - 26 June, Section: 20. Ecology and Environmental Protection
2. Miljkovic V, Bojanic V, Bojanic Z, Sokolovic D, Kostic D, **Rakic V.** (2012) The application of new kinetic-spectrophotometric method for determination of metronidazole in pharmaceutical formulation, 32nd Balkan Medical Week, Book of Programs and Abstracts, Nis, Serbia, 21-23. September, P67
3. **V. Rakic**, V. Miljkovic, D. Sokolovic, Z. Bojanic, V. Bojanic, N. Bojanic (2011) Quantitative Analysis Method use for Determination of food dye E110 in some foodstuffs, 18th Sesion of the Balkan Medical Days, *Scripta Scientifica Medica*, vol 43 (6), pp 76 – 78.

4. M. Miljković, M. Purenović, G. Nikolić, **V. Rakić**, (2005) Spectroscopic Structural and Quantitative Characteristics of the Artificial Food Dye E 124 in some Food Products, 6th European Meeting on Environmental Chemistry - EMEC6, Belgrade, Serbia, 2005, Book of Abstracts, pp 187.

Саопштење са скупа националног значаја штампано у целини (M63)

1. M. Miljković, M. Purenović, **V. Rakić**, (2006) Spectroscopic Structural and Quantitative Characteristics of the Artificial Food Dye E122 in some Food Products, ECOLOGICA 13, 31-41.
2. M. Miljković, M. Purenović, **V. Rakić**, (2005) Concentrations of Synthetic Food Dyes E 110 and E 102 in Soft Drink Powders, ECOLOGICA 12, 10, 281-289.

Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу (M64)

1. Milena Miljković, Milovan Purenović i **Violeta Rakić** (2006) Spektroskopske, strukturne i kvantitativne karakteristike prehrambene boje E122 u nekim životnim namirnicama, Konferencija "Prirodni resursi – Osnova turizma" (sa međunarodnim učešćem), Beograd, Srbija, 2006, 40-41.
2. Milena Miljković, Milovan Purenović i **Violeta Rakić** (2005) Određivanje koncentracije veštačkih prehrambenih boja E110 i E102 u praškovima za osvežavajuća bezalkoholna pića, Conference on Environment and Human Health with international participation, Belgrade, Serbia 2005, 162-163.

Одбрањен магистарски рад (M72)

1. Violeta Rakić (2007), Indeksacija i spektroskopska identifikacija prehrambenih boja u životnim namirnicama, Magistarska teza, mart 2007. godine.

Књиге и уџбеници

1. **Violeta Rakić**, Nikola Stolić (2012) Hemijska analiza stočne hrane - praktikum, VPPŠ, Prokuplje.
2. Ljubiša Jovanović, **Violeta Rakić** (2009) Praktikum iz organske hemije, VPPŠ, Prokuplje.
3. Ljubiša Jovanović, **Violeta Rakić**, Biljana Ristić (2007) Praktikum iz opšte i neorganske hemije, VPPŠ, Prokuplje.

4. Оцена

На основу документације коју је кандидат приложио током пријаве предлога теме докторске дисертације и напред наведеног, Комисија сматра да кандидат Виолета Ракић испуњава све услове прописане Законом о високом образовању и Статутом Природно-математичког факултета у Нишу за одобравањем рада на предложеној теми дисертације.

Предложена тема докторске дисертације је научно заснована и очекује се да ће резултати добијени њеном изработом дати значајан теоријски и практични допринос развоју научне области која се бави проучавањем боје и спектралних карактеристика антоцијана, могућношћу њихове примене као прехранбених боја и испитивањем фактора који утичу на биофизичке карактеристике мембрана и антиоксидативна својства једињења.

Стога, комисија доноси следећи

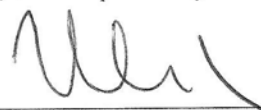
5. Закључак и предлог

Наставно-научном већу Природно-математичког факултета у Нишу да одобри израду докторске дисертације под називом „Проучавање ефекта рН на структуру, боју и спектралне карактеристике цијанидина и цијанидин 3-О- β -глукопиранозида и испитивање њихове интеракције са моделима липидних мембрана“ кандидату Виолети Ракић, магистру хемијских наука, под менторством др Милене Миљковић, редовног професора Природно-математичког факултета у Нишу.

Комисија:



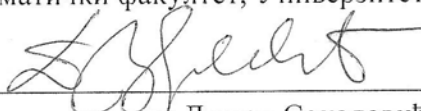
др Милена Миљковић, ред. проф.
Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу (ментор)



др Наташа Поклар Улрих, ред. проф.
Биотехнички факултет, Универзитет у Љубљани



др Данијела Костић, ред. проф.
Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу



др Душан Соколовић, доцент
Медицински факултет, Универзитет у Нишу

У Нишу, _____ године

Примљено : М. С. 2014			
Орг. јед.	Број	Трилог	Вредност
01	1891		

Наставно-научном већу

Природно-математичког факултета у Нишу

На седници Наставно-научног већа, Природно-математичког факултета у Нишу, одржаној 28.05.2014. године, Одлуком број 600/2-01, именовани смо за чланове Комисије за оцену научне заснованости предложене теме докторске дисертације под називом „Примена хомогених и хетерогених унапређених оксидационих процеса за деградацију текстилне антрахинонске боје“, кандидата Миљане Радовић, дипл. проф. хем. На основу увида у материјал који је кандидат приложио подносимо следећи

ИЗВЕШТАЈ

о научној заснованости предложене теме докторске дисертације

1. Биографски подаци

Миљана Радовић је рођена 09.10.1984. године у Нишу. Основну и средњу школу завршила је у Нишу са одличним успехом. Природно-математички факултет у Нишу уписала је школске 2003/2004. године и дипломирала на истом октобра 2008. године са просечном оценом 8,77 (осам, 77/100) и оценом 10 (десет) на дипломском испиту. Докторске студије на Одсеку за хемију, Природно-математичког факултета у Нишу, уписала је децембра 2008. године. На овим студијама положила је све испите предвиђене студијским програмом са просечном оценом 9,75 (девет, 75/100). Од априла 2010. године до фебруара 2011. године била је стипендиста-докторант Министарства за науку и технолошки развој. Као истраживач ангажована је на пројекту Министарства за просвету, науку и технолошки развој Републике Србије (евиденциони бр. ТР 34008).

2. Библиографски подаци

Кандидат Миљана Радовић је до сада објавила десет радова у међународним часописима на SCI листи (један из научне области теме докторске дисертације, 3.7), један рад у часопису националног значаја и један рад у научном часопису. Учествовала је на међународним и националним скуповима, на којима је објавила дванест саопштења штампаних у целини и десет саопштења штампаних у изводу.

1 Рад у врхунском међународном часопису (M21)

1.1 Maja N. Stanković, Nenad S. Krstić, Ian J. Slipper, Jelena Z. Mitrović, **Miljana D. Radović**, Danijela V. Bojić, Aleksandar Lj. Bojić (2013) Chemically modified *Lagenaria vulgaris* as an biosorbent for the removal of Cu(II) from water, Australian Journal of Chemistry, 66(2), 227–236.

2 Рад у међународном часопису (M22)

2.1 Miloš Kostić, **Miljana Radović**, Jelena Mitrović, Milan Antonijević, Danijela Bojić, Milica Petrović, Aleksandar Bojić (2013) Using xanthated *Lagenaria vulgaris* shell biosorbent for removal of Pb(II) ions from wastewater, Journal of the Iranian Chemical Society, 11, 565–578.

3 Рад у међународном часопису (M23)

3.1 Jelena Z. Mitrović, **Miljana D. Radović**, Tatjana D. Anđelković, Danijela V. Bojić, Aleksandar Lj. Bojić (2014) Identification of intermediates and ecotoxicity assessment during the UV/H₂O₂ oxidation of azo dye Reactive Orange 16, Journal of environmental science and health, part A toxic/hazardous substance & environmental engineering, 49, 491–502.

3.2 Milica M. Petrović, Jelena Z. Mitrović, **Miljana D. Radović**, Miloš M. Kostić, Aleksandar Lj. Bojić (2013) Preparation and Characterization of a New Stainless Steel/Bi₂O₃ Anode and Its Dyes Degradation Ability, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 9999, 1–8.

3.3 Milica M. Petrović, Jelena Z. Mitrović, **Miljana D. Radović**, Danijela V. Bojić, Miloš M. Kostić, Radomir B. Ljupković, Aleksandar Lj. Bojić (2013) Synthesis of Bismuth (III) oxide films based amodes for electrochemical degradation of Reactive Blue 19 and Crystal Violet, Hemijska industrija, doi: 10.2298/HEMIND121001084P

3.4 Bojić D., Ranđelović M., Zarubica A., Mitrović J., **Radović M.**, Purenović M., Bojić A. (2013) Comparison of new biosorbents based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell, Desalination and Water Treatment, 51, 6871–6881, DOI: 10.1080/19443994.2013.771287.

3.5 Miloš M. Kostić, **Miljana D. Radović**, Jelena Z. Mitrović, Danijela V. Bojić, Dragan D. Milenković, Aleksandar Lj. Bojić (2013) Application of new biosorbent based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell for the removal of copper(II) from aqueous solutions: effects of operational parameters, Hemijska industrija, 67, 559–567, DOI:10.2298/HEMIND120703097K.

3.6 Dragana-Linda Mitić-Stojanović, Danijela Bojić, Jelena Mitrović, Tatjana Anđelković, **Miljana Radović**, Aleksandar Lj. Bojić (2012) Equilibrium and kinetic studies of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) sorption by *Lagenaria vulgaris* shell, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 18, 563–572.

3.7 **Miljana Radović**, Jelena Z. Mitrović, Danijela V. Bojić, Miloš M. Kostić, Radomir B. Ljupković, Tatjana D. Anđelković, Aleksandar Lj. Bojić (2012) Uticaj parametara procesa UV zračenje/vodonik-peroksid na dekolorizaciju antrahinonske tekstilne boje, *Hemijska industrija*, 66(4), 479–486, DOI:10.2298/HEMIND111108112R.

3.8 Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Danijela Bojić, Tatjana Anđelković, Milovan Purenović, Aleksandar Bojić (2011) Decolorization of textile azo dye Reactive Orange 16 with UV/H₂O₂ process, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77(4), 465–481, DOI: 10.2298/JSC110216187M.

4 Рад у часопису националног значаја (M52)

4.1 Mitrović J., **Radović M.**, Bojić A., Anđelković T. (2009) Uticaj acetata na efikasnost degradacije azo boje Reactive Orange 16 UV/H₂O₂ procesom, *Kvalitet voda*, 7, 69–72. ISSN 1451-5571

5 Рад у научном часопису (M53)

5.1 Radomir Ljupković, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Dragana-Linda Mitić-Stojanović, Aleksandar Lj. Bojić (2011) Removal Cu(II) ions from water using sulphuric acid treated *Lagenaria vulgaris* shell (Cucurbitaceae), *Biologica Nyssana*, 2(2), 01–05.

6 Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33)

6.1 Nena Velinov, Milica Petrović, Slobodan Najdanović, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2014) Removal of Cr(VI) from water by *Lagenaria vulgaris* shell-ZrO₂ biosorbent, *51st Meeting of Serbian Chemical Society*, Niš, Serbia, 5–7 Jun, Proceedings, 63–66.

6.2 **Miljana Radović**, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Milica Petrović, Tatjana Anđelković, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2014) Removal of Cr(VI) from water by *Lagenaria vulgaris* shell-ZrO₂ biosorbent, *51st Meeting of Serbian Chemical Society*, Niš, Serbia, 5–7 Jun, Proceedings, 20–23.

6.3 Miloš Kostić, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Radomir Ljupković, Nenad Krstić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Biosorption of Pb(II) ions using xanthated *lagenaria vulgaris* shell, International science conference “Reporting for sustainability”, Crna Gora, 07–10. Maj, 355-358.

6.4 **Miljana Radović**, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Milica Petrović, Maja Stanković, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Decolorization of reactive orange 4 using UV/H₂O₂ oxidation technology, International science conference “Reporting for sustainability”, Crna Gora, 07–10. Maj, 365-368.

- 6.5 M. N. Stanković, N. S. Krstić, J. Z. Mitrović, **M. D. Radović**, M. M. Kostić, R. S. Nikolić, A. Lj. Bojić (2013) New method of chemical modification of *Lagenaria Vulgaris* biosorbent for improvement of sorption capacity, III International congress: "Engineering, environment and materials in processing industry", Jahorina, Bosna i Hercegovina, 04–06. Oktobar, 124-127.
- 6.6 M. M. Petrović, J. Z. Mitrović, **M. D. Radović**, D. V. Bojić, R. B. Ljupković, A. Lj. Bojić (2012) Electrochemical degradation of Crystal Violet on Bi₂O₃ anodes, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 24–28 September, Proceedings, 315–317.
- 6.7 M. M. Kostić, **M. D. Radović**, J. Z. Mitrović, D. V. Bojić, D. Milenković, T. D. Anđelković, A. Lj. Bojić (2012) Biosorption of Cu(II) on xanthated *Lagenaria vulgaris* shell, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 24–28 September, Proceedings, 624–626.
- 6.8 M. N. Stanković, N. S. Krstić, R. S. Nikolić, D. V. Bojić, J. Z. Mitrović, **M. D. Radović**, A. Lj. Bojić (2012) Removal of Cu(II) from water using methyl-sulfonated *Lagenaria vulgaris* shell, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 24–28 September, Proceedings, 627–629.
- 6.9 **Miljana D. Radović**, Jelena Z. Mitrović, Ivana S. Kostić, Danijela V. Bojić, Branislava D. Kocić, Aleksandar Lj. Bojić (2011) Decolorization of textile dye Reactive Blue 19 with UV/H₂O₂ process, 49th Serbian Chemical Society Meeting, Kragujevac, Serbia, 13–14 May, Proceedings, 115–117.
- 6.10 **M. Radović**, J. Mitrović, T. Anđelković, D. Bojić and A. Lj. Bojić (2011) Decolorization of textile dye reactive blue 19 in water by UV/H₂O₂ process, 12th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2011), 8–10 September, Rhodes island, Greece, Proceedings, 1547–1553.
- 6.11 J. Mitrović, **M. Radović**, T. Anđelković, M. Purenović and A. Bojić (2010) Decolourisation of textile azo dye Reactive orange 16 with UV/H₂O₂ system: effect of pH, 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 21–24 September, Proceedings, 185–187.

7 Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

- 7.1 **Miljana Radović**, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Milica Petrović, Aleksandar Bojić (2013) A comparative study on degradation textile reactive dye by advanced oxidation processes, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem, Vršac, Srbija, 21 - 24. maj, 332-333.
- 7.2 Milica Petrović, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Effect of current density and H₂O₂ concentration on electrochemical decolorization of dye crystalviolet at Ti/Bi₂O₃ anode, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem, Vršac, Srbija, 21 - 24. maj, 356-357.

- 7.3 Milica Petrović, Branko Matović, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Electrochemical decolorization of reactive orange 16 dye at Ti/Bi₂O₃ anode, 4th Regional symposium on electrochemistry: South east Europe, Ljubljana, Slovenija, 26–30. maja,
- 7.4 Maja Stanković, Nenad Krstić, Jelena Mitrović, Ružica Nikolić, **Miljana Radović**, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Ultrasound effect on adsorption of Cu(II) on methyl-sulfonated Lagenaria vulgaris shell, 15th JCF Fruhjahrssymposium, Berlin, Nemačka, 6–9. mart, 103.
- 7.5 Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Danijela Bojić, Milica Petrović, Dragan Milenković, Tatjana Anđelković, Aleksandar Lj. Bojić (2012) Metamizole degradation in aqueous solution by UV/H₂O₂ process, 50th Serbian Chemical Society Meeting, Belgrade, Serbia, 14–15 June, Book of Abstracts, 93
- 7.6 J. Mitrović, **M. Radović**, T. Anđelković, D. Bojić, B. Kocić, A. Bojić (2011) Identification of early step UV/H₂O₂ degradation intermediates of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by direct introduction electrospray ionisation mass spectrometry, European Conference on Analytical Chemistry (EUROanalysis2011), 11–15. September, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, MS13.
- 7.7 J. Mitrović, **M. Radović**, D. Bojić, D. Milenković, B. Kocić, A. Bojić (2011) Degradation of herbicide clomazone by UV/H₂O₂ process, European Conference on Analytical Chemistry (EUROanalysis2011), 11–15. September, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, MS14.
- 7.8 I. Kostic, T. Anđelkovic, R. Nikolic, M. Purenovic, A. Bojic, D. Anđelkovic, **M. Radovic** (2011) Stability of Cu(II) and Pb(II) salicylate complexes determined by modified Schubert's method, 25th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2011), 18–23 September, Interlaken, Switzerland, Book of Abstracts p. 292.

8 Саопштење са скупа националног значаја штампано у целини (M63)

- 8.1 **M. Radovic**, J. Mitrovic, M. Purenovic, T. Anđelkovic, D. Bojic, A. Lj. Bojic (2011) Effect of acetates on degradation of textile dye Reactive blue 19 by ultraviolet light/hydrogen peroxide process, 9th Symposium “Novel technologies and economic development” (with international participation), 21–22. October, Leskovac, Serbia, Book of Papers, 20, 31–35. UDK 535.662:543.4
- 8.2 M. Kostic, **M. Radovic**, D-L. Mitic-Stojanovic, M. Purenovic, D. Bojic, A. Bojic, (2011) The application of Lagenarie Vulgaris biomass xanthate for the adsorption of copper(II) from aqueous solutions, 9th symposium “Novel technologies and economic development” with international participation, 21–22. October, Leskovac, Serbia, Book of abstracts p. 168, Book of papers 20 p. 95–100. UDK 543.2:547.815+546.56

8.3 Nena Velinov, Slobodan Najdanović, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Danijela Bojić i Aleksandar Bojić, (2012) Uticaj nižih karboksilnih kiselina na degradaciju tekstilne boje UV/H₂O₂ procesom, "VODA 2012", 41. godišnja konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Divčibare, Srbija, 5–7. jun, 327–332.

9 Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу (M64)

9.1 Miloš Kostić, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Radomir Ljupković, Maja Stanković, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Biosorption of Cr(III) ions by xanthated *Lagenaria Vulgaris* shell, 10th Symposium "Novel technologies and economic development", Leskovac, Srbija, 22-23. oktobar, 152.

9.2 **M. Radović**, J. Mitrović, A. Bojić, T. Anđelković (2009) Effect of radiation intensity, dye concentration and concentration of carbonates on degradation of textile dye Reactive Orange 16 by UV/H₂O₂ process, 8th symposium "Novel technologies and economic development", Leskovac, Serbia, 23–24 October, Book of Abstracts, 109.

3. Образложење предложене теме докторске дисертације

Увод у предметни проблем

Један од најважнијих загађивача животне средине бојама су отпадне воде текстилне индустрије. Ове отпадне воде садрже различите типове синтетских боја, које у природним условима могу дати производе разградње од којих су многи токсични и имају мутагено или канцерогено дејство. За разлику од других врста боја које су слабо растворне или се уопште не растварају у води (редукционе, сумпорне, дисперзне), реактивне боје су добро растворне. Њихове реактивне групе се ковалентним везама везују за текстилна влакна, због чега су обојена влакна отпорна на светлост, прање и хабање. Због тога се ове боје широко примењују у процесу бојења текстила. Поред тога, сам процес бојења реактивним бојама је веома једноставан. Међутим, реактивне боје могу реаговати и са ОН⁻ јонима из воде, што доводи до њихове хидролизе. Последица тога је да се боја више не може везати за влакно. Нађено је да се од 1% до 15% боје изгуби током процеса бојења и та количина одлази путем отпадне воде у животну средину. Стога је неопходно уклонити синтетичке боје из индустријских отпадних вода пре њиховог испуштања у природне реципијенте. Синтетичке боје се веома тешко разграђују. Стабилне су и отпорне на дејство светлости, топлоте, оксидујућих агенаса и аеробне биолошке процесе. Примена конвенционалних физичко-хемијских третмана за пречишћавање воде даје релативно слабе резултате. Антрахинонске боје представљају једну од најчешће примењиване групе реактивних боја у текстилној индустрији. Ове боје отпорне су на хемијске оксиданте зато што је њихова ароматична структура стабилисана резонанцом.

Унапређени оксидациони процеси (енг. Advanced oxidation processes – AOPs), који укључују *in situ* генерисање високо реактивних хемијских врста, као што су

хидрокси радикали ($\cdot\text{OH}$ радикали), последњих година се појављују као важна класа технологија за уклањање широког спектра органских полутаната у загађеним природним и отпадним водама. Овим процесима је могуће извршити потпуну минерализацију органске материје присутне у води. Када се примењују на правом месту, унапређеним оксидационим процесима концентрација загађујућих материја се може смањити од неколико стотина ppm на мање од 5 ppm. То је разлог због кога се ови процеси називају „Процеси 21. века“. AOPs представљају групу различитих фотохемијских ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV) и не-фотохемијских процеса (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ултразвук}$, $\text{O}_3/\text{ултразвук}$) при чему је за практичну употребу сваког од њих и постизање максималне ефикасности деградације одређеног супстрата потребно дефинисати оптималне услове.

Основни циљ ове докторске дисертације је да се прошире постојећа знања која се односе на примену хомогених и хетерогених унапређених оксидационих процеса, на примеру деградације антрахинонске текстилне боје. Такође, овим истраживањем треба да се утврде оптимални услови радних параметара хомогених и хетерогених унапређених оксидационих процеса у циљу оптимизације њихове примене и постизања максималне ефикасности.

Циљеви ове докторске дисертације су:

- Дефинисање селективности хомогених и хетерогених унапређених оксидационих процеса у смислу њихове примене за деградацију антрахинонске текстилне боје Reactive Blue 19,
- Детаљна анализа радних параметара изабраних хомогених и хетерогених унапређених оксидационих процеса у циљу оптимизације њихове примене и постизања максималне ефикасности,
- Испитивање могућности практичне примене унапређених оксидационих процеса као савремених, ефикасних метода за потпуну деградацију боје Reactive Blue 19 у води,
- Идентификација интермедијерних деградационих производа.

Садржај истраживања

Имајући у виду предметни проблем и циљеве ове докторске дисертације, предвиђен је следећи програм и методологија истраживања:

- Примена хомогених: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ и хетерогених: TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$ унапређених оксидационих процеса за деградацију антрахинонске текстилне боје Reactive Blue 19,
- Поређење ефикасности деградације антрахинонске текстилне боје Reactive Blue 19 изабраним хомогеним и хетерогеним унапређеним оксидационим процесима,
- Испитивање утицаја параметара унапређених оксидационих процеса (време, иницијална концентрација пероксида, иницијална концентрација

супстрата, иницијална вредност рН, интензитет зрачења) на ефикасност деградације текстилне боје Reactive Blue 19,

- Испитивање утицаја неорганских анјона присутних у природним и отпадним водама (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) и органских киселина (HCOOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) као финалних интермедијарних производа, на ефикасност деградације текстилне боје,
- Сепарација и идентификација деградационих интермедијера методом течне хроматографије са масеном спектрометријом (LC/ESI/MSⁿ),
- Идентификација ниско молекуларних органских и неорганских минерализационих производа методом јонске хроматографије.

Очекивани резултати

На основу прелиминарних истраживања очекују се следећи резултати:

- Постизање високе ефикасности и велике брзине деградације текстилне боје Reactive Blue 19 изабраним унапређеним оксидационим процесима,
- Дефинисање оптималних вредности параметара процеса при којима се постиже максимална брзина деградације,
- Дефинисање механизма настајања $\cdot\text{OH}$ радикала појединим унапређеним оксидационим процесима и њиховог деловања на органске загађујуће материје,
- Дефинисање селективне примене појединих унапређених оксидационих процеса према карактеристикама загађене воде,
- Примена испитиваних унапређених оксидационих процеса за пречишћавање реалних отпадних и природних вода.

4. Оцена

На основу документације коју је кандидат приложио приликом пријаве предлога теме докторске дисертације и напред наведеног, Комисија сматра да кандидат Миљана Радовић испуњава све услове прописане Законом о високом образовању и Статутом Природно-математичког факултета у Нишу за одобравање рада на предложеној теми дисертације.

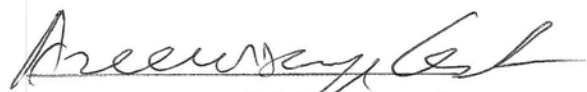
Предложена тема докторске дисертације је научно заснована и очекује се да ће резултати добијени њеном израдом дати значајан теоријски и практични допринос развоју научне области која се бави унапређеним оксидационим процесима и њиховом применом у третманима отпадних и природних вода.

Стога, Комисија доноси следећи

5. Закључак и предлог

Наставно-научном већу Природно-математичког факултета у Нишу да одобри израду докторске дисертације под називом „Примена хомогених и хетерогених унапређених оксидационих процеса за деградацију текстилне антрахинонске боје“ кандидату Миљани Радовић, дипл. проф. хем., под менторством др Александра Бојића, ред. проф. Природно-математичког факултета у Нишу.

Комисија:



др Александар Бојић, ред. проф.

Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу (ментор)



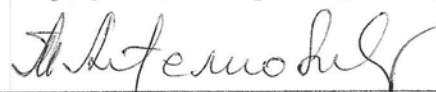
др Антоније Оњиа, Научни саветник

Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београду



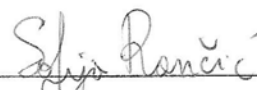
др Горан Николић, ред. проф.

Технолошки факултет, Универзитет у Нишу



др Татјана Анђелковић, ванред. проф.

Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу



др Софија Ранчић, доцент

Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу

У Београду и Нишу, 16.06.2014. године