

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU
B e o g r a d

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Predmet: Izveštaj Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata

Branislava Stankovića, master fizikohemičara

Na IX redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, održanoj 8.6.2017. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Branislava Stankovića, master fizikohemičara, pod naslovom:

**„PRIMENA METODA DISPERZNE KINETIKE U PROUČAVANJU KINETIKE
ODABRANIH FIZIČKOHEMIJSKIH PROCESA I HEMIJSKIH REAKCIJA U
ČVRSTOM STANJU”**

Na osnovu pregleda i analize doktorske disertacije kandidata, podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija kandidata master fizikohemičara Branislava Stankovića je napisana na 110 strana u skladu sa Uputstvom za oblikovanje doktorske disertacije Univerziteta u Beogradu. Sastoji se iz 8 poglavlja: **Uvod** (19 strana), **Ispitivani procesi i reakcije** (6 strana), **Cilj rada** (1 strana), **Materijali i metode** (21 strana), **Rezultati i diskusija** (45 strana), **Zaključak** (3 strane), **Literatura** (8 strana) i **Prilog** (Objavljeni radovi i saopštenja koji su proistekli iz teme (2 strane), Biografija autora (1 strana), Izjava o

autorstvu (1 strana), Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada (a strana) i Izjava o korišćenju (2 strane)). Doktorska disertacija sadrži 43 slike, 17 tabela i 183 reference, koje su navedene po redosledu pojavljivanja u tekstu.

B. Opis rezultata teze

U poglavlju **Uvod** definisani su: a) osnovni pristupi u ispitivanju kinetike fizičkohemijjskih procesa i hemijskih reakcija u čvrstom stanju, b) osnovne postavke disperzne kinetike i c) teorijske osnove različitih modela disperzne kinetike (Plonkin model, model raspodele energija aktivacije i Skrdlin model).

U okviru poglavlja **Ispitivani procesi i reakcije** definisani su fizičkohemijjski procesi (dehidratacija kompozitnog hidrogela poliakrilne kiseline i želatina (PAG hidrogel) i isparavanje vode) i reakcije (dehidroksilacija fullerola) u čvrstom stanju koji su proučavani u okviru teze. Dat je pregled aktuelnog stanja u nauci vezanog za kinetiku dehidratacije hidrogela, kinetiku isparavanja vode i kinetiku dehidroksilacije fullerola.

U delu **Cilj rada** koncizno su definisani osnovni ciljevi doktorske disertacije: a) razvoj postupaka za utvrđivanje stepena kinetičke kompleksnosti fizičkohemijjskih procesa i hemijskih reakcija b) razmatranje mogućnosti matematičkog opisivanja kinetički kompleksnih fizičkohemijjskih procesa i hemijskih reakcija modelima disperzne kinetike i c) uspostavljanje funkcionalnih i korelacionih veza između stepena kinetičke kompleksnosti i parametara modela disperzne kinetike.

U poglavlju **Materijali i metode** najpre su u potpunosti opisani postupci sinteze PAG hidrogela i fullerola $C_{60}(OH)_{27}$. Prikazana su osnovna fizičkohemijjska svojstva PAG hidrogela (FTIR spektar, SEM mikrograf, stepen bubrenja, gustina, srednja molarna masa između dve tačke umreženja, gustina umreženosti i srednje rastojanje između polimernih lanaca) i fullerola $C_{60}(OH)_{27}$ (FTIR spektar, elementni sastav jedinjenja). Opisana je konstrukcija i način rada mikrotalasnog uređaja sa konstantnim hlađenjem koji je prilagođen za ispitivanje kinetike procesa u uslovima delovanja mikrotalasnog polja. Dat je pregled izokonverzionih metoda (diferencijalni i integralni Fridmanov metod, integralni Kisindžer-Akahira-Sunozov metod i Vjazovkinov metod) za utvrđivanje oblika zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena konverzije i utvrđivanje stepena kompleksnosti ispitivanih hemijskih reakcija i fizičkohemijjskih procesa. Da je pregled računskih i kompjuterskih postupaka razlaganja kompleksnih kinetičkih krivih, izračunavanja parametara kinetičkih modela i modeliranja određenih kinetičkih modela.

U poglavlju **Rezultati i diskusija** prikazane su eksperimentalne kinetičke krive: izotermne i neizotermne dehidratacije PAG hidrogela u uslovima konvencionalnog zagrevanja, izotermne dehidratacije PAG hidrogela u uslovima mikrotalasnog zagrevanja sa

konstantnim hlađenjem, izoternog isparavanja vode u uslovima konvencionalnog zagrevanja i neizotermne dehidroksilacije fulerola $C_{60}(OH)_{27}$ u uslovima konvencionalnog zagrevanja. Analizom oblika kinetičkih krivih i primenom metoda uklapanja u reakcione modele utvrđeno je da se fizičkohemijски procesi koji se odvijaju u konvencionalnim uslovima (izotermna i neizotermna dehidracija PAG hidrogela i izotermno isparavanje vode) i hemijska reakcija dehidroksilacije fulerola $C_{60}(OH)_{27}$ ne mogu opisati uobičajenim kinetičkim modelima, a da se izotermna dehidracija u uslovima mikrotalasnog zagrevanja sa konstantnim hlađenjem može opisati Polani-Vignerovim kinetičkim modelom. Primenom niza izokonverzionih metoda (diferencijalni i integralni Fridmanov metod, integralni Kisindžer-Akahira-Sunozeov metod i Vjazovkinov metod) je potvrđeno da su pomenuti fizičkohemijски procesi i hemijske reakcije kinetički kompleksni, odnosno da se sastoje od više kinetičkih stupnjeva.

Pokazano je da se kinetički kompleksan proces izotermne dehidracije PAG hidrogela pri konvencionalnom zagrevanju može u potpunosti matematički opisati logističkom funkcijom. Utvrđene su: a) vrednosti parametara logističke funkcije, b) njihove promene sa temperaturom i c) vrednosti prividnih kinetičkih parametara pojedinih komponenata. Predložen je i diskutovan mogući mehanizam dehidracije ispitivanog hidrogela. Uspostavljena je veza između vrednosti kinetičkih parametara logističke funkcije sa Skrdlinim parametrima.

Eksperimentalni kinetički podaci izotermne dehidracije PAG hidrogela u uslovima konvencionalnog zagrevanja fitovani su sa jednačinama proisteklim iz Skrdlinog disperznog modela. Na osnovu dobijenih rezultata: a) pokazano je da se kinetičke konverzije krive dehidracije mogu u potpunosti matematički opisati Skrdlinim ubrzavajućim modelom, b) izračunate su vrednosti parametara Skrdlinog modela, c) utvrđen je oblik promene vrednosti parametara modela sa temperaturom, d) zaključeno je da vrednosti konstanti brzina rastu sa vremenom na svim temperaturama i e) utvrđeno je da vrednosti energije aktivacije opadaju sa vremenom na svim temperaturama.

Kinetičke krive neizotermne dehidracije PAG hidrogela u uslovima konvencionalnog zagrevanja su u potpunosti matematički opisane modelom raspodele energija aktivacije. Izračunat je oblik funkcije raspodele energija aktivacije. Predložen je nov postupak za uspostavljanje korelacione veze između kinetičkih rezultata dobijenih primenom modela raspodele energija aktivacije i najčešće korišćenih mehanističkih modela fizičkohemijских procesa i reakcija u čvrstom stanju. Utvrđeno je da je kinetička kompleksnost ispitivanog procesa posledica promene specifične brzine procesa sa stepenom konverzije i brzinom zagrevanja. Određen je oblik funkcionalne zavisnosti brzine procesa od stepena konverzije i brzine zagrevanja. Diskutovan je uticaj načina termičke aktivacije fizičkohemijškog procesa (hemijske reakcije) na kinetiku fizičkohemijškog

procesa (hemijske reakcije). Dokazano je da je termička aktivacije pri neizotermnoj dehidraciju hidrogela u potpunosti različita od termičke aktivacije pri izotermnoj dehidraciji.

Imajući u vidu da ravnotežno nabubrela hidrogel sadrži više od 99,5 % vode, izvršena je uporedna analiza izotermne kinetike dehidracije hidrogela i isparavanja vode. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da je isparavanje vode takođe kinetički kompleksan proces. U cilju objašnjenja kinetičke kompleksnosti isparavanja vode postavljen je nov, tzv. nukleacioni model mehanizma isparavanja vode. Korišćenjem ovog modela u potpunosti je matematički opisana kinetika isparavanja vode i određene su vrednosti prividnih konstanti brzina nukleacije i multiplikacije. Na osnovu eksperimentalnih kinetičkih podataka utvrđeno je da se kinetika izotermne dehidracije PAG hidrogela u uslovima mikrotalasnog zagrevanja sa konstantnim hlađenjem može u potpunosti opisati Polani-Vignerovim kinetičkim modelom. Razmotren je i diskutovan uticaj mikrotalasnog zagrevanja sa konstantnim hlađenjem na kinetiku izotermne dehidracije hidrogela.

Koristeći se osnovnim principima disperzne kinetike, izvedena je nova jednačina kojom se opisuje disperzna kinetika određenog fizičko-hemijskog procesa ili hemijske reakcije. Pokazano je da ta funkcija po obliku slična Vejbulovoj funkciji raspodele. Dobijena funkcija iskorišćena je za opisivanje neizotermne dehidroksilacije fullerola. Utvrđeno je da se složene kinetičke krive dehidracije hidrogela mogu opisati linearnom kombinacijom dveju Vejbulovih funkcija. Izračunate su: a) vrednosti parametara komponenti kompozitnih Vejbulovih krivih, b) utvrđena je promena njihovih vrednosti sa brzinom zagrevanja, c) vrednosti kinetičkih parametara svake komponente i njihove promene sa stepenom dehidroksilacije i d) postavljen je i diskutovan model dehidroksilacije fullerola.

U poglavlju **Zaključak** sumirani su svi zaključci dobijeni na osnovu rezultata prikazanih u doktorskoj disertaciji. Sintetisani su uzorci kompozitnog hidrogela poliakrilne kiseline i želatina i fullerola $C_{60}(OH)_{27}$. Izvršena je detaljna fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih uzoraka. Pokazano je da je izokonverzionna metoda pouzdana metoda za utvrđivanje stepena kinetičke kompleksnosti fizičko-hemijskih procesa i hemijskih reakcija. Pokazano je da se fizičko-hemijski procesi izotermna i neizotermna dehidracija PAG hidrogela i izotermno isparavanje vode u uslovima konvencionalnog zagrevanja i hemijska reakcija dehidroksilacija fullerola $C_{60}(OH)_{27}$ ne mogu opisati najčešće korišćenim modelima reakcija. Proces izotermne dehidracije PAG hidrogela u uslovima mikrotalasnog zagrevanja sa konstantnim hlađenjem je u potpunosti opisan modelom Polani-Vignera. Kinetika izotermne dehidracije PAG hidrogela pri uslovima konvencionalnog zagrevanja kinetički je modelirana logističkom funkcijom. Uspostavljena je veza između parametara

ubrzavajućeg Skrdlinog modela i parametara logističke funkcije. Kinetika izotermne dehidracije hidrogela u potpunosti je opisana Skrdlinim ubrzavajućim modelom disperzne kinetike. Kinetika neizotermne dehidracije PAG hidrogel u uslovima konvencionalnog zagrevanja u potpunosti je opisana modelom raspodele energija aktivacije. Uspostavljena je veza između funkcije raspodele energija aktivacije i funkcije koja opisuje promenu brzine procesa (reakcije) sa stepenom konverzije. Pokazano je da način termičke aktivacije određenog procesa (reakcije) ima značajan uticaj na kinetiku procesa (reakcije). Postavljen je nov, tzv. nukleacioni model isparavanja vode. Utvrđene razlike u kinetici isparavanja vode i dehidracije hidrogela povezane su sa različitim faznim stanjem vode adsorbovane u hidrogelu u odnosu na običnu vodu. Diskutovan je i objašnjen uticaj mikrotalasnog zagrevanja sa kontrolisanim hlađenjem na kinetiku dehidracije PAG hidrogela. Izvedena je nova kinetička konverzionna jednačina za opisivanje procesa čija se kinetika odvija u skladu sa disperznim modelom. Novoizvedenom funkcijom je matematički u potpunosti opisana kinetika neizotermna dehidroksilacija fullerola $C_{60}(OH)_{27}$.

C. Uporedna analiza rezultata disertacije sa rezultatima iz literature

Detaljnim pregledom dostupne naučne literature može se utvrditi da ispitivani fizičko-hemijski procesi i hemijske reakcije koji su predmeti ispitivanja u ovoj tezi, prikazani rezultati, data objašnjenja i fizička tumačenja utvrđenih činjenica novi i originalni.

U literaturi nema podataka o kinetici dehidracije PAG hidrogela. Za opisivanje kinetike neizotermne dehidracije hidrogela poliakrilne kiseline pri uslovima konvencionalnog zagrevanja korišćena je normalizovana Vejbuloва funkcija raspodele dehidracionih vremena [B. Adnađević, B. Janković, L. Kolar-Anić, D. Minić, *Chem. Eng. J.* 130 (2007) 11-17]. Određen je oblik funkcije raspodele energije aktivacije i prikazan postupak opis kinetike dehidracije pomoću modela disperzne kinetike. Ovim modelom je opisana i kinetika izotermne dehidracije hidrogela poliakrilne kiseline [B. Adnađević, B. Janković, L. Kolar-Anić, J. Jovanović, *React. Funct. Polym.*, 69 (2009) 151-158; B. Janković, B. Adnađević, J. Jovanović, *Chem. Eng. Res. Des.*, 89 (2011) 373-383]. Kako se oblici funkcije raspodele energije aktivacije razlikuju kod neizotermne i izotermne dehidracije, zaključeno je da mehanizam procesa zavisi od načina aktivacije. Logistička funkcija je korišćena za matematičko opisivanje neizotermne kinetike hidrogela na bazi kopolimera akrilne i metaakrilne kiseline [B. Adnadjevic, G. Tasic, J. Jovanovic, *Thermochim. Acta*, 512 (2011) 157-162]. Vrednosti parametara logističke funkcije su izračunate, a parametrima je dat fizički smisao.

U literaturi nema podataka o kinetici dehidroksilacije fullerola. Metodom termogravimetrijske analize spregnute sa masenom spektroskopijom je pronađeno da se dehidroksilacija fullerola odvija u temperaturnom intervalu $473 \text{ K} \leq T \leq 703$ [L. Y. Chiang, R. B. Upasani, J. W. Swirczewski, S. Soled, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 5453-5457.]. Fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS) i termogravimetrijska analiza su korišćene kao tehnike za određivanje broja hidroksilnih grupa koje su vezane za fullerene [L. Y. Chiang, L.-Y. Wang, J. W. Swirczewski, S. Soled, and S. Cameron, *J. Org. Chem.*, 59 (1994) 3960-3968.; T. H. Goswami, R. Singh, S. Alam, G. N. Mathur, *Thermochim. Acta*, 419 (2004) 97-104.]. Na bazi proračuna pri B3LYP/DZP nivou teorije pokazano je su razlike u relativnim stabilnostima izomera fullerola sa istim brojem OH grupa reda veličine 100 kJ mol^{-1} , što sugeriše da se pri sintezi mogu favorizovati tačno određeni izomeri [E. E. Fileti, R. Rivelino, F. de Brito Mota, T. Malaspina, *Nanotechnology*, 19 (2008) 365703.]. Korišćenjem B3LYP/6-31G//MNDO nivoa teorije pokazano je da su fuleroli sa manje od 8 OH grupa najstabilniji kada se sve grupe nalaze grupisane na istom mestu, dok se sa povećanjem broja OH grupa favorizuje formiranje dve celine (klastera) OH grupa na dijametralno suprotnim mestima na površini fulerena [J. G. Rodríguez-Zavala R. A. Guirado-López, *Phys. Rev., B* 69, (2004) 075411.]. Takođe, pronađen je i semiepirijski metod za određivanje najstabilnijeg izomera fullerola sa određenim brojem OH grupa [X. J. Gao, X. Shen, B.-Z. Chen, and X. Gao, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 11709-11715.]. Ovim modelom je pokazano da je fullerol sa 12 OH grupa najnestabilniji.

D. Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

Rezultati doktorske disertacije kandidata Branislava Stankovića publikovani su u vidu 1 rada u vrhunskom naučnom časopisu međunarodnog značaja (M21), 2 rada u istaknutom naučnom časopisu međunarodnog značaja (M23), 1 saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u celini (M33) i 2 saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34).

Radovi vrhunskim naučnim časopisima međunarodnog značaja (M21):

1. B. Potkonjak, J. Jovanović, B. Stanković, S. Ostojić, B. Adnađević, Comparative analyses on isothermal kinetics of water evaporation and hydrogel dehydration by a novel nucleation kinetics model, *Chem. Eng. Res. Design*, 100 (2015) 323-330.

Radovi u istaknutim naučnim časopisima međunarodnog značaja (M22):

1. B. Stanković, J. Jovanović, B. Adnađević, Kinetic analysis of non-isothermal dehydration of poly(acrylic acid)-g-gelatin hydrogel using distributed activation energy model, J. Therm. Anal. Calorim., 129 (2017) 541-551.
2. J. Jovanović, B. Stanković, B. Adnađević, Kinetics of isothermal dehydration of equilibrium swollen PAAG hydrogel under the microwave conditions, J. Therm. Anal. Calorim., 118 (2016) 61-70.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini (M33):

1. B. Stanković, J. Jovanović, B. Adnađević, Distributed activation energy model as a new method for investigation of poly(acrylic acid)-g-gelatin hydrogel non-isothermal dehydration kinetics, 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (PHYSICAL CHEMISTRY 2016), Belgrade, 2016, Proceedings, Vol. 1, 255-258.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu (M34):

1. B. Stanković, J. Jovanovic, B. Adnadjevic, Application of various mathematical methods on modeling of fullerole dihydroxylation, Mathematics in (bio)Chemical Kinetics and Engineering (MaCKiE 2017), Budapest, 2017, 64-65.
2. J. Jovanović, B. Stanković, B. Adnađević, Influence of microwave heating on the kinetics of isothermal dehydration of equilibrium swollen PAAG hydrogel, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Ljubljana, 2016, 105-106.

Zaključak komisije

Na osnovu izloženog komisija zaključuje da rezultati kandidata master fizikohemičara Branislava Stankovića prikazani u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos oblasti fizičke hemije čvrstog stanja, a posebno istraživanju kinetike fizičkohemijjskih procesa i hemijskih reakcija koje se dešavaju u čvrstom stanju. Deo rezultata doktorske disertacije kandidata publikovan je u vidu jednog rada štampanog u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21) i dva rada štampana u istaknutnom međunarodnom časopisu (M22), kao i u vidu jednog saopštenja na skupovu međunarodnog značaja štampanog u celini (M33) i dva saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34). Komisija pozitivno ocenjuje doktorsku disertaciju master fizikohemičara Branislava Stankovića pod naslovom: „**Primena metoda disperzne kinetike u proučavanju kinetike odabranih fizičkohemijjskih procesa i reakcija u čvrstom stanju**” i predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, da je prihvati i odobri njenu javnu odbranu, čime bi bili ispunjeni svi uslovi da kandidat stekne zvanje doktora fizičkohemijjskih nauka.

U Beogradu, 27. 07. 2017. godine

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Borivoj Adnađević, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Jelena Jovanović, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Aleksandar Popović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet
