

Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu

Obavijesti o obranjenim doktoratima

Pristupnik:

Mr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić

Naslov rada:

STUDIJ PROCESA TERMOOKSIDACIJSKE RAZGRADNJE MJEŠAVINA POLI(VINIL-KLORID) / KLORIRANI POLIETILEN

Datum obrane: 28. 3. 2003.

Mentor:

Prof. dr. sc. Ivka Klarić

Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije:

Dr. sc. Tonka Kovačić, red. prof. Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu;

Dr. sc. Jasenka Jelenčić, red. prof. Fakulteta kemijскоg inženjerstva i tehnologije u Zagrebu

Dr. sc. Ivka Klarić, red. prof. Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu

Sažetak

Termooksidacijska razgradnja mješavina poli(vinil-klorida) (PVC) i polimernog modifikatora kloriranog poletilena (CPE) istraživana je metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije i termogravimetrije u dinamičkim i izotermnim uvjetima. Diferencijalnom petražnom kalorimetrijom u inerti ustanovljeno je da PVC i CPE (sadržaja klora 42 %) nisu mješljivi za sve istraživane sastave mješavina. Također je istraživana utjecaj toplinskih stabilizatora PVC-a, Ca/Zn karboksilata različitih omjera Ca:Zn, na komponente mješavine. Termooksidacijska razgradnja svih istraživanih mješavina u temperaturnom području od 50 – 650 °C odvija se kroz dva temeljna razgradna stupnja. U prvom razgradnom stupnju do 400 °C osnovna reakcija je dehidrokloriranje PVC-a i CPE-a premda im se brzine i mehanizam razgradnje znatno razlikuju. Dehidrokloriranje PVC-a brza je autokatalitička reakcija, dok je dehidrokloriranje CPE-a spora reakcija statističkog uklanjanja HCl-a iz polimernog lanca. Za procjenu termooksidacijske stabilnosti primjenjivane su različite značajke DSC i TG krivulja. Ca/Zn karboksilati stabiliziraju PVC mijenjajući mu brzinu i mehanizam razgradnje, ali također utječu i na razgradnju polimernog modifikatora CPE-a.

Kinetička analiza primijenjena je na prvi stupanj dinamičke termogravimetrijske razgradnje u kojem su osnovne razgradne reakcije dehidrokloriranje PVC-a i CPE-a. Uspoređene su tri metode izračunavanja kinetičkih parametara (Kissingerova, Kissinger-Akahira-Sunose i Friedmanova metoda), koje omogućavaju izračunavanje aktivacijske energije bez poznavanja reakcijskog modela, a predeksponencijalni faktor izračunat je uz pretpostavku reakcije prvog reda. Za sve primijenjene metode istraživano je postojanje prividne ili stvarne kompenzacijske ovisnosti kinetičkih parametara.

Ključne riječi: Ca/Zn karboksilati, diferencijalna pretražna kalorimetrija, kinetički modeli, kinetika termooksidacijske razgradnje, mješavine PVC/CPE, stabilizacija, termogravimetrija, termooksidacijska stabilnost

Pristupnik:

Mr. sc. Marina Trgo

Naslov rada:

STUDIJ VEZANJA CINKOVIIH IONA NA PRIRODNOM ZEOLITU-KLINOPTILOLITU

Datum obrane: 17. 12. 2003.

Mentor:

Prof. dr. sc. Jelena Perić

Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije:

Dr. sc. Štefica Cerjan-Stefanović, red. prof. Fakulteta kemijскоg inženjerstva i tehnologije u Zagrebu

Dr. sc. Jelica Zelić, izv. prof. Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu

Dr. sc. Jelena Perić, red. prof. Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu

Sažetak

Proučavana su ravnotežna i kinetička svojstva procesa vezanja cinkovih iona na prirodnom zeolitu s udjelom klinoptilolita od 80%, kao značajan doprinos izučavanju primjene prirodnih zeolita u području zaštite okoliša. Kemijška aktivacija prirodnog zeolita izvedena je predobradom u homoionski oblik uravnoteženjem s otopinom NaCl-a, pri temperaturi 37 °C tijekom pet dana.

Hidroliza prirodnog i predobrađenog uzorka zeolita ispitana je kontinuiranim mjerenjem pH vrijednosti i električne provodnosti u sustavu zeolit-redestilirana voda. U početnim vremenima hidrolize raste koncentracija OH⁻ iona, a potom dolazi do tendencije neutralizacije sustava. To se objašnjava adsorpcijom nastalih OH⁻ iona, što dovodi do razaranja površinskog sloja zeolitne čestice. Rezultat toga je povećanje površinskog naboja a s time i broja adsorpcijskih mjesta.

Kinetika procesa ionske izmjene ispitana je u sustavu Na-zeolit – otopina cinkovih iona različite početne koncentracije. Analizom kinetičkih rezultata utvrđeno je da s porastom početne koncentracije raste količina cinka vezanog po gramu zeolita, dok stupanj izmjene odnosno učinak uklanjanja raste sa smanjenjem početne koncentracije cinka u otopini. Matematička obrada eksperimentalnih rezultata izvedena je prema modelu Vermeulenove aproksimacije, Paraboličnom difuzijskom modelu, Homogenom i Heterogenom difuzijskom modelu. Temeljem slaganja vrijednosti izračunatih difuzijskih koeficijenata i najviših vrijednosti koeficijenata korelacije, ustanovljeno je da matematički izraz modela prema Vermeulenovoj aproksimaciji i Homogenom difuzijskom modelu uz uvjet $t \rightarrow t$ najbolje opisuju difuziju cinkovih iona kroz zeolitnu česticu. Usporedbom grafičkih ovisnosti ovih modela uočava se da dobivene krivulje imaju lom, što upućuje na promjenu mehanizma prijenosa tvari odnosno brzine difuzije iona. To su pokazale vrijednosti izračunatih difuzijskih koeficijenata u intervalima; od 0–120 minuta i 80 minuta do ravnoteže. U prvom intervalu izračunati difuzijski koeficijenti kreću se od 2.688×10^{-8} do 3.228×10^{-8} cm²/min, a u drugom 0.278×10^{-8} do 0.293×10^{-8} cm²/min, što jasno ukazuje na smanjenje brzine difuzije s vremenom za približno deset puta.

Ravnotežne izoterme izmjene cinkovih iona na Na-zeolitu različite veličine čestica iz binarnih otopina Zn²⁺/Na⁺ ukupne koncentracije 0.05 N i 0.005 N, prikazane su kao odnos ekvivalentnih udjela cinka u otopini i ekvivalentnih udjela cinka na zeolitu. Izoterme su prikazane i za različite temperature (23 °C, 40 °C i 55 °C) te različite pH vrijednosti otopine (pH = 4, pH = 5, pH = 6). Na temelju oblika i položaja izoterma i izračunatih vrijednosti kvocijenta selektivnosti ustanovljeno je da kod obje ukupne koncentracije binarnih otopina najveću selektivnost pokazuje frakcija uzorka s najvećom veličinom čestica, zatim s najmanjom, a frakcija sa srednjom veličinom čestica ima najmanju selektivnost.

Selektivnost zeolita raste s temperaturom, a porast vrijednosti termodinamičke konstante ravnoteže s temperaturom ukazuje na endoterman karakter reakcije. Sa smanjenjem pH vrijednosti otopine smanjuje se selektivnost zeolita prema cinkovim ionima jer se uz povećanu koncentraciju H⁺ iona favorizira reakcija hidrolize i time smanjuje broj slobodnih mjesta za izmjenu s cinkovim ionima.

Postavljene pretpostavke i doneseni zaključci podkrijepljeni su karakterizacijom odabranih zeolitnih uzoraka XRD, TG i DSC analizom te SEM snimkama uz elektronsku difrakcijsku analizu, prije i nakon procesa ionske izmjene.

Ključne riječi: ionska izmjena, uklanjanje cinkovih iona, prirodni zeolit klinoptilolit, difuzijski modeli, ravnotežne izoterme

Izbor u znanstveno-nastavno zvanje izvanrednog profesora

Odlukom Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu od 30. listopada 2003. godine

Dr. sc. Jelica Zelić izabire se u znanstveno-nastavno zvanje izvanrednog profesora iz znanstvenog područja tehničkih znanosti, znanstveno polje kemijsko inženjerstvo u Zavodu za anorgansku tehnologiju i metalurgiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

Izbor u znanstveno-nastavno zvanje docenta

Odlukom Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu od 5. ožujka 2003. godine

Dr. sc. Magdy Lučić Lavčević izabire se u znanstveno-nastavno zvanje docenta iz područja prirodnih znanosti, polje fizike, na Katedri za fiziku Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

Odlukom Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu od 5. prosinca 2003. godine

Dr. sc. Josipa Komljenović izabire se u znanstveno-nastavno zvanje docenta iz znanstvenog područja prirodnih znanosti, znanstveno polje kemije u Zavodu za analitičku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

Dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić izabire se u znanstveno-nastavno zvanje docenta iz znanstvenog područja tehničkih znanosti, znanstveno polje kemijsko inženjerstvo u Zavodu za organsku kemijsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

Obavijesti o diplomiranim studentima na stručnom studiju VI/1, u zimskom semestru ak.god. 2003./2004. na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu

1. Stručni studij VI/1, smjer: Procesno tehnološki

Ime i prezime: Ivana Svaguša

Tema diplomskog rada: Utjecaj različitih Ca/Zn stabilizatorskih sustava na termooksidacijsku razgradnju poli(vinil-klorida) I kloriranog polietilena

Mentor: Dr. sc. Ivka Klarić, red. prof. (Zavod za organsku kemiju tehnologiju KTF-a u Splitu)

Institucija i datum obrane: Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 30. rujna 2003.

2. Stručni studij VI/1, smjer: Prehrambena tehnologija

Ime i prezime: Ivica Ordulj

Tema diplomskog rada: Usporedna ispitivanja zrelosti plodova maslina sorti Oblica Levantinka, Lastovka i Leccino u trenutku berbe

Mentor: Dr. sc. Dubravka Štrucelj, red. prof. (Prehrambena biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu)

Institucija i datum obrane: Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 9. listopada 2003.

3. Stručni studij VI/1, smjer: Prehrambena tehnologija

Ime i prezime: Marijana Burica

Tema diplomskog rada: Promjene stupnja zrelosti ubranih plodova maslina sorti Oblica Levantinka, Lastovka i Leccino tijekom skladištenja prije prerade u ulje

Mentor: Dr. sc. Dubravka Štrucelj, red. prof. (Prehrambena biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu)

Institucija i datum obrane: Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 9. listopada 2003.

4. Stručni studij VI/1, smjer: Prehrambena tehnologija

Ime i prezime: Tonija Vrdoljak

Tema diplomskog rada: Spektrofotometrijsko određivanje konstante stabilnosti kompleksa

Mentor: Dr. sc. Josipa Komljenović, doc. (Zavod za analitičku kemiju KTF-a u Splitu)

Institucija i datum obrane: Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 5. studenog 2003.

5. Stručni studij VI/1, smjer: Prehrambena tehnologija

Ime i prezime: Luka Škaro

Tema diplomskog rada: Kemijski sastav arome rogača (*Ceratonia siliqua* L.) izoliran dvjema metodama

Mentor: Dr. sc. Josip Mastelić, doc. (Zavod za organsku kemiju i prirodne spojeve KTF-a u Splitu)

Institucija i datum obrane: Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 14. studenog 2003.

6. Stručni studij VI/1, smjer: Prehrambena tehnologija

Ime i prezime: Zlatko Durđov

Tema diplomskog rada: Antioksidacijski kapacitet vitamina C i proizvoda na bazi vitamina C

Mentor: Dr. sc. Višnja Katalinić, doc. (Institut pomorske medicine Hrvatske ratne mornarice u Splitu)

Institucija i datum obrane: Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 16. prosinca 2003.

7. Stručni studij VI/1, smjer: Prehrambena tehnologija

Ime i prezime: Miro Neveščanin

Tema diplomskog rada: Antioksidacijska aktivnost fenolnih kiselina

Mentor: Dr. sc. Višnja Katalinić, doc. (Institut pomorske medicine Hrvatske ratne mornarice u Splitu)

Institucija i datum obrane: Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 16. prosinca 2003.

8. Stručni studij VI/1, smjer: Prehrambena tehnologija

Ime i prezime: Ivana Bego

Tema diplomskog rada: Limun i naranča kao izvor antioksidansa

Mentor: Dr. sc. Višnja Katalinić, doc. (Institut pomorske medicine Hrvatske ratne mornarice u Splitu)

Institucija i datum obrane: Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 22. prosinca 2003.

9. Stručni studij VI/1, smjer: Kemijska tehnologija

Ime i prezime: Milena Bulj

Tema diplomskog rada: Primjena termičkih metoda u kemiji cementa

Mentor: Dr. sc. Jelica Zelić, doc. (Zavod za anorgansku tehnologiju i metalurgiju KTF-a u Splitu)

Institucija i datum obrane: Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 14. siječnja 2004.

10. Stručni studij VI/1, smjer: Prehrambena tehnologija

Ime i prezime: Antonija Frleta

Tema diplomskog rada: Ispitivanje utjecaja dodatka deemulgatora i sredstva za obezvodnjavanje na odvajanje faza zauljene otpadne vode

Mentor: Dr. sc. Jelena Perić, red. prof. (Zavod za industrijsku ekologiju KTF-a u Splitu)

Institucija i datum obrane: Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 17. veljače 2004.

11. Stručni studij VI/1, smjer: Prehrambena tehnologija

Ime i prezime: Milena Bulić

Tema diplomskog rada: Utjecaj mora na kakvoću vode vodo-crpilišta Golubinka i Boljkovac

Mentor: Dr. sc. Jelica Zelić, doc. (Zavod za anorgansku tehnologiju i metalurgiju KTF-a u Splitu)

Institucija i datum obrane: Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 18. veljače 2004.