

## Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

### Obavijesti o obranjenim doktoratima

**Pristupnik:** mr. sc. Pero Dabić

**Naslov rada:** STUDIJ KOMPATIVNE KINETIČKE ANALIZE HIDRATACIJE CEMENTA

**Datum obrane:** 6. travnja 2004.

**Mentor:** dr. sc. Ruža Krstulović, prof. Emeritus

**Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije:**

dr. sc. Tomislav Matusinović, red. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu

dr. sc. Petar Krolo, izv. prof. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

dr. sc. Davor Rušić, izv. prof. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

dr. sc. Ruža Krstulović, prof. Emeritus, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

#### Sažetak:

Istraživana je kinetika hidratacije portland-cementa pomoću razvijenog matematičkog modela hidratacije temeljenog na diferencijalnim kinetičkim jednadžbama. Model podrazumijeva istodobno odvijanje više hidratacijskih procesa s različitim brzinama.

Radi prikupljanja pogodnih podataka za kinetičku analizu provedena su mjerenja i praćenja procesa hidratacije na uzorcima cementa PC-45B te miješanog portland-cementa oznake PC-30z-45S. Portland-cement PC-55 poslužio je kao etalonski uzorak za mikrokalorimetrijska mjerenja.

Proces hidratacije na spomenutim cementima praćen je i uz određeni udjel polimernog dodatka tipa plastifikatora, trgovačkog naziva "Aquarex direct". Pri tome je utvrđen optimalni udjel tog polimernog dodatka te omjer voda/cement, (V/C), za koji isti odgovara V/C omjeru normalne konzistencije cementne paste. Proces hidratacije praćen je kontinuiranim metodama; diferencijalnom mikrokalorimetrijom (DMK), pri temperaturama 20, 25 i 35 °C, uz omjer V/C = 0,5, zatim konduktometrijom i pH-metrijom, te diskontinuiranim; klasičnom analizom žarenjem uzoraka, diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijom (TG). Za diskontinuirano praćenje hidratacije bilo je potrebno pripremiti uzorke cementa kojima je hidratacija zaustavljena poslije 1, 3, 7, 15, 24, 72 i 168 sati uz V/C omjer 0,5 te za uzorke kojima je dodan plastifikator i uz omjer V/C koji odgovara normalnoj konzistenciji cementne paste.

Modelom su procijenjeni kinetički parametri eksponent  $n$ , konstanta nukleacije i rasta,  $k_{NR}$ , konstanta reakcija na granici faza  $k_1$  i konstanta difuzije,  $k_D$ . Oni definiraju pojedine hidratacijske procese te redosljed i trajanje pojedinog procesa koji kontrolira hidrataciju. Potvrda valjanosti modela zadovoljena je kada eksperimentalno dobivenu kinetičku krivulju  $\alpha = f(t)$  model uz procijenjene kinetičke parametre dobro opisuje.

Određivanja stupnja hidratacije,  $\alpha$ , različitim metodama te prikaz ovisnosti  $\alpha = f(t)$  za pojedina vremena hidratacije daje ocjenu mogućnosti pojedine metode za opis hidratacije cementa.

Polimerni dodatak bitno utječe na kinetiku procesa hidratacije cementa ako omjer V/C znatnije odstupa od vrijednosti V/C za normalnu konzistenciju.

Elektrokemijske metode, konduktometrija i pH-metrija pomoćne su metode i pomažu pri razumijevanju mehanizma rane hidratacije cementa.

Kinetička analiza uspješno je provedena i model hidratacije je testiran obradom podataka dobivenih mikrokalorimetrijskom te diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom.

Utvrđeno je da se procesi hidratacije s obzirom na brzinu odvijanja slijedno izmjenjuju; proces nukleacije i rasta (NR), proces interakcija na granici faza (I) te difuzijski proces (D).

**Ključne riječi:** Portland-cement, hidratacija, kinetička analiza, kinetički parametri, matematički model, aditiv, plastifikator, gubitak žarenjem, diferencijalna mikrokalorimetrija, diferencijalna pretražna kalorimetrija, termogravimetrija, konduktometrija, pH-metrija

**Pristupnik:** mr. sc. Igor Jerković

**Naslov rada:** SINTEZA PRIRODNIH GLIKOZIDA HLAPLJIVIH SPOJEVA I ODREĐIVANJE NJIHOVIH KARAKTERISTIKA

**Datum obrane:** 28. svibanj 2004.

**Mentor:** dr. sc. Josip Mastelić, doc.

**Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije:**

dr. sc. Marija Šindler-Kulyk, red. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu

dr. sc. Dražen Vikić-Topić, znanstveni savjetnik, Centar za NMR Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu

dr. sc. Josip Mastelić, doc. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

#### Sažetak:

Koenigs-Knorr glukozilacijom pripremljeni su tetraacetati  $\beta$ -glukopiranozida benzil-alkohola, 2-feniletanola, 3-fenil-1-propanola, (+)/(–)-mentola, (+)-borneola, timola, karvakrola, eugenola i metilsalicilata. Reaktivnost opada od primarnih prema tercijarnim alkoholima. Odgovarajući fenolati, kao bolji nukleofili, daju veće prinose od fenola. Nakon deacetiliranja (metoda Zemplén) dobiveni su odgovarajući  $\beta$ -glukopiranozidi (prinosi 19–80 %). Njihova struktura određena je pomoću jedno- i dvodimenzionalnih homo- i heteronuklearnih  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektara. Na temelju specifičnih kemijskih pomaka te konstanti H–H i C–H spin-spin sprege utvrđeno je da su svi sintetizirani spojevi  $\beta$ -anomeri. Hidrolizom uz  $\beta$ -glukozidazu dodatno je potvrđena  $\beta$ -anomerna struktura pripremljenih glukozida. Za mentil-glukozid NMR podaci su pokazali da postoje dva  $\beta$ -dijastereomera, budući da je u sintezi korišten ( $\pm$ )-mentol. GC-MS analiza tetraacetata mentil-glukozida to je također potvrdila.

Glukozidi 1-pentanola, (+)/(–)-2-pentanola, 1-oktanola, benzil-alkohola, 2-feniletanola i (+)/(–)-mentola pripremljeni su izravnom glukozilacijom uz  $\text{FeCl}_3$ . Nastaje smjesa  $\alpha/\beta$ -glukofuranozida (glavni produkti) i  $\alpha/\beta$ -glukopiranozida (nusprodukti), s ukupnim prinosima 21–52 %. Prvi put su produkti karakterizirani GC-MS analizom, nakon prevođenja u tetraacetate. Sekundarni alkoholi su slabije reaktivni u izravnoj glukozilaciji uz  $\text{FeCl}_3$  u odnosu na primarne alkohole. GC-MS analizom je utvrđeno da su glukozilirana oba enantiomera 2-pentanola i mentola.

Enzimskom kondenzacijom pripremljeni su  $\beta$ -glukopiranozidi 1-pentanola, (+)/(–)-2-pentanola, 1-heksanola, 1-oktanola, benzil-alkohola, 2-feniletanola, (+)/(–)-2-fenil-1-propanola, 3-fenil-1-propanola, geraniola i nerola. Nastaju anomerno čisti  $\beta$ -glukopiranozidi (prinosi 4–15 %). Na modelnim reakcijama enzimске kondenzacije glukoze s 1-pentanolom i ( $\pm$ )-2-pentanolom razvijena je nova metoda praćenja tijekom reakcije vezanim sustavom GC-MS (nakon acetiliranja produkata).

Transglukozilacijom iz celobioze uz  $\beta$ -glukozidazu sintetizirani su  $\beta$ -glukopiranozidi 1-pentanola, (+)/(–)-2-pentanola, 1-heksanola, 1-oktanola, benzil-alkohola, 2-feniletanola, (+)/(–)-2-fenil-1-propanola, 3-fenil-1-propanola, geraniola i nerola. Reakcijom nastaju isključivo  $\beta$ -anomeri, a dobiveni prinosi su usporedni s prinosima dobivenim metodom enzimске kondenzacije. U reakcijama enzimске kondenzacije i transglukozilacije primarni alifatski alkoholi daju najveće prinose, manje prinose daju sekundarni, a najmanje terpeniski alkoholi. Enzimska glukozilacija racemičnih

alkohola nije bila enantioselektivna. Glukozidi pripremljeni ovim enzimskim metodama identificirani su GC-MS analizom, nakon prevođenja u tetraacetate.

$\beta$ -Maltozidi 1-pentanola, (+)/(-)-2-pentanola, 1-heksanola, 1-oktanola, benzil-alkohola, 2-feniletanola, (+)/(-)-2-fenil-1-propanola, 3-fenil-1-propanola, geraniola i nerola su, prvi put, pripremljeni kondenzacijom maltoze i odgovarajućih glikozil-akceptora uz  $\beta$ -glukozidazu. Nusprodukti tih reakcija su odgovarajući  $\beta$ -glukopiranozidi (približno 1/3 ukupnog prinosa). Struktura benzil- $\beta$ -maltozida potvrđena je dvodimenzionalnom tankoslojnom kromatografijom uz enzimsku hidrolizu.

Detaljna analiza tetraacetata svih pripremljenih glukozida plinskom kromatografijom i spektrometrijom masa predstavlja izvorni doprinos rada. Spektri masa tetraacetata glukozida uglavnom su sadržavali karakteristične ione aglukona koji mogu biti više ili manje intenzivni i druge ione kao što su acetyl-ion (intenzivan), velike fragmentne ione karakteristične za piranoze/furanoze i ione koji su kombinacija različitih dijelova molekule tetraacetata glukozida. Spektri tetraacetata  $\alpha/\beta$ -glukofuranozida i  $\alpha/\beta$ -glukopiranozida 1-pentanola, (+)/(-)-2-pentanola, 1-oktanola i (+)/(-)-mentola međusobno su se razlikovali. Nisu uočene značajnije razlike u spektrima tetraacetata  $\alpha/\beta$ -glukofuranozida i  $\alpha/\beta$ -glukopiranozida benzil-alkohola i 2-feniletanola.

**Ključne riječi:** glikozidi hlapljivih spojeva, Koenigs-Knorr sinteza glukozida, izravna sinteza glukozida uz  $\text{FeCl}_3$ , kondenzacija i transglukozilacija uz  $\beta$ -glukozidazu, tetraacetati glukozida, plinska kromatografija - spektrometrija masa (GC-MS), 1D i 2D NMR spektroskopija

## Izbor u znanstveno-nastavno zvanje docenta

### Odlukom Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu od 15. lipnja 2004. godine

**dr. sc. Ivo Tominić** izabire se u znanstveno-nastavno zvanje docenta za područje prirodnih znanosti, polje kemije u Zavodu za fizikalnu kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

## Izbor u suradničko zvanje višeg asistenta

### Odlukom Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu od 15. lipnja 2004. godine

**dr. sc. Pero Dabić** izabire se u suradničko zvanje višeg asistenta iz znanstvenog područja tehničkih znanosti, znanstveno polje kemijsko inženjerstvo u Zavodu za anorgansku tehnologiju i metalurgiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

### Odlukom Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu od 20. srpnja 2004. godine

**dr. sc. Igor Jerković** izabire se u suradničko zvanje višeg asistenta iz znanstvenog područja prirodnih znanosti, znanstveno polje kemije u Zavodu za organsku kemiju i prirodne spojeve Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

## Izbor u suradničko zvanje asistenta

### Odlukom Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu od 15. lipnja 2004. godine

**Filipa Caktaš, dipl. inž.** izabire se u suradničko zvanje asistenta iz znanstvenog područja prirodnih znanosti, znanstveno polje kemije u Zavodu za analitičku kemiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

**Ivana Smoljko, dipl. inž.** izabire se u suradničko zvanje asistenta iz znanstvenog područja tehničkih znanosti, znanstveno polje

kemijsko inženjerstvo u Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu.

## Obavijesti o obranjenim magisterijima

**Pristupnik:** Ladislav Vrsalović, dipl. inž.

**Naslov rada:** PROUČAVANJE UTJECAJA PROTOKA I TEMPERATURE ELEKTROLITA NA KOROZIJU I ZAŠTITU Al-2,5Mg SLITINE

**Datum obrane:** 8. travnja 2004.

**Mentor:** dr. sc. Maja Kliškić, izv. prof.

### Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije:

dr. sc. Jagoda Radošević, red. prof. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

dr. sc. Ema Stupnišek-Lisac, red. prof. Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu

dr. sc. Maja Kliškić, izv. prof. Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu

### Sažetak:

U radu je ispitan utjecaj protoka i temperature elektrolita na korozijsko ponašanje Al-2,5Mg slitine u 0,5 mol dm<sup>-3</sup> NaCl otopini te djelotvornost (+)-katehina kao inhibitora korozije ispitivane slitine. Ispitivanja su provedena s koncentracijama (+)-katehina od 1 · 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup> i 1 · 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>. Elektrokemijska mjerenja provedena su u protočnom reaktoru pri različitim brzinama protoka ( $v_1 = 0,0029 \text{ m s}^{-1}$ ,  $v_2 = 0,0059 \text{ m s}^{-1}$  i  $v_3 = 0,0118 \text{ m s}^{-1}$ ) i temperaturama (20 °C, 30 °C, 40 °C). Izračunate Reynoldsove značajke ( $Re \approx 800$ ) pokazuju da su mjerenja provedena u laminarnom području strujanja elektrolita kroz reaktor.

Potenciodinamičkom polarizacijskom metodom i metodom linearne polarizacije određeni su elektrokemijski parametri koji ukazuju na ponašanje Al-2,5Mg slitine u danim uvjetima. Iz podataka dobivenih elektrokemijskim mjerenjima u otopinama bez i u prisustvu inhibitora izračunata je djelotvornost (+)-katehina ( $\eta$ ) kao inhibitora korozije te energija aktivacije ( $E_a$ ) za ispitivanu slitinu. Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom određen je otpor prijenosu naboja ( $R_c$ ), polarizacijski otpor ( $R_p$ ) i kapacitet adsorpcijskog sloja ( $Q$ ), bez i u prisustvu aditiva.

Iz rezultata ispitivanja može se zaključiti da povećanje brzine protoka i temperature elektrolita dovodi do intenzivnijeg korozijskog napada na ispitivanu slitinu. Dodatkom (+)-katehina dolazi do inhibicije korozije pri svim ispitivanim temperaturama i brzinama protoka. Djelotvornost primijenjenog inhibitora smanjuje se povećanjem brzine protoka elektrolita te povećanjem temperature, pri čemu veća vrijednost  $E_a$  u prisustvu inhibitora ukazuje na fizikalnu adsorpciju organske supstancije na površini slitine. Pokazalo se da i pri maksimalnoj brzini protoka i najvišoj temperaturi (+)-katehin, dodan u koncentraciji od 1 · 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>, još uvijek ima inhibicijsko djelovanje.

**Ključne riječi:** Al-2,5Mg slitina, inhibicija korozije, (+)-katehin, protočni uvjeti

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

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

**Ime i prezime:** Katja Milišić

**Tema diplomskog rada:** O prikladnosti Aloa Agara za izolaciju *Listeria Monocytogenes* iz mljevenog mesa s područja grada Splita

**Mentor:** dr. sc. Siniša Pavić (Zavod za javno zdravstvo Županije splitsko-dalmatinske)

**Institucija i datum obrane:** Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 25. ožujka 2004.

2. Stručni studij VI/1, smjer: Kemijsko-tehnološki

**Ime i prezime:** Marija Rojnica

**Tema diplomskog rada:** Utjecaj letećeg pepela iz TE "Plomin 2" na mehaničke osobine cementnog morta

**Mentor:** dr. sc. Jelica Zelić, izv. prof. (Zavod za anorgansku tehnologiju i metalurgiju KTF-a u Splitu)

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

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

**Ime i prezime:** Josipa Šindija

**Tema diplomskog rada:** Ispitivanje kakvoće otpadne vode tvornice "Maraska" d.d. Zadar

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

**Institucija i datum obrane:** Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 27. svibnja 2004.

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

**Ime i prezime:** Tomislav Čulić

**Tema diplomskog rada:** Ispitivanje uvjeta prerade plodova masline sorte oblica na dvofaznom centrifugalnom sustavu

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

**Institucija i datum obrane:** Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 28. svibnja 2004.

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

**Ime i prezime:** Linda Peraga

**Tema diplomskog rada:** Kontaminacija meda iz industrijske proizvodnje sa sporogenim uzročnicima roda *Bacillus* i *Clostridium*

**Mentor:** dr. sc. Siniša Pavić (Zavod za javno zdravstvo Županije splitsko-dalmatinske)

**Institucija i datum obrane:** Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 1. lipnja 2004.

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

**Ime i prezime:** Joško Kapitanović

**Tema diplomskog rada:** Usporedba infuzijskog i dekokcijskog postupka ukomljavanja

**Mentor:** dr. sc. Vladimir Marić, red. prof. (Prehrambena biotehnološki fakultet u Zagrebu)

**Institucija i datum obrane:** Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 30. lipnja 2004.

## Obavijesti o diplomiranim studentima, na sveučilišnom studiju VII/1, u ljetnom semestru ak.god. 2003/2004 na Kemijsko-tehnološkom fakultetu u Splitu

1. Sveučilišni studij VII/1, smjer: Kemijsko-tehnološki procesi

**Ime i prezime:** Stjepan Laštre

**Tema diplomskog rada:** Utjecaj derivata pirola na koroziju čelika Č.1212

**Mentor:** dr. sc. Zoran Grubač, doc. (Zavod za opću i anorgansku kemiju KTF-a u Splitu)

**Institucija i datum obrane:** Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 31. ožujka 2004.

2. Sveučilišni studij VII/1, smjer: Kemijsko-tehnološki procesi

**Ime i prezime:** Marijana Krolo

**Tema diplomskog rada:** Određivanje utjecaja zeolitnog tufa na hidratacijske procese, cementa PC-45B, mikrokalorimetrijskom i konduktometrijskom metodom

**Mentor:** dr. sc. Petar Krolo, izv. prof. (Zavod za anorgansku tehnologiju i metalurgiju KTF-a u Splitu)

**Institucija i datum obrane:** Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 16. travnja 2004.

3. Sveučilišni studij VII/1, smjer: Zaštita okoliša

**Ime i prezime:** Tamara Samardžić

**Tema diplomskog rada:** Inhibicija korozije Al-2,5Mg slitine pomoću sinapinske kiseline pri različitim temperaturama

**Mentor:** dr. sc. Maja Kliškić, izv. prof. (Zavod za elektrokemiju i zaštitu materijala KTF-a u Splitu)

**Institucija i datum obrane:** Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 30. travnja 2004.

4. Sveučilišni studij VII/1, smjer: Kemijsko-tehnološki procesi

**Ime i prezime:** Andrija Proso

**Tema diplomskog rada:** Anodni filmovi: potenciometrijski senzori za fosfate

**Mentor:** dr. sc. Slobodan Brinić, doc. (Zavod za opću i anorgansku kemiju KTF-a u Splitu)

**Institucija i datum obrane:** Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 6. svibnja 2004.

5. Sveučilišni studij VII/1, smjer: Zaštita okoliša

**Ime i prezime:** Jasminka Vrvilo

**Tema diplomskog rada:** Modificiranje poli(vinil-klorida) biorazgradljivim alifatsko-aromatskim kopolijesterom

**Mentor:** dr. sc. Branka Andričić, doc. (Zavod za organsku kemijsku tehnologiju KTF-a u Splitu)

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

6. Sveučilišni studij VII/1, smjer: Zaštita okoliša

**Ime i prezime:** Lidija Bertolino

**Tema diplomskog rada:** Modeliranje kinetike katalitičke reakcije primjenom programskog alata Mathcad

**Mentor:** dr. sc. Davor Rušić, izv. prof. (Zavod za kemijsko inženjerstvo KTF-a u Splitu)

**Institucija i datum obrane:** Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 23. lipnja 2004.

7. Sveučilišni studij VII/1, smjer: Zaštita okoliša

**Ime i prezime:** Marko Veselinović

**Tema diplomskog rada:** Utjecaj letećeg pepela iz TE "Plomin 2" na ranu hidrataciju cementa PC 30Z 45S i na mehaničke čvrstoće cementnog morta

**Mentor:** dr. sc. Jelica Zelić, izv. prof. (Zavod za anorgansku tehnologiju i metalurgiju KTF-a u Splitu)

**Institucija i datum obrane:** Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2. srpnja 2004.