

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU
UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET**

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata **Vuksanović Jelene**, master inž. tehnologije.

Odlukom br. 35/423 od 15.09.2016. godine, imenovani smo za članove Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata **Vuksanović Jelene**, master inž. tehnologije pod naslovom: **“Određivanje ravnotežnih i termodinamičkih parametara nove generacije zelenih rastvarača u cilju industrijske primene“**.

Posle pregleda dostavljene Disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa Kandidatom, Komisija je sačinila sledeći

R E F E R A T

1. UVOD

1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

23.11.2015. Kandidat **Vuksanović Jelena**, master inž. tehnologije prijavila je temu doktorske disertacije pod nazivom **“Određivanje ravnotežnih i termodinamičkih parametara nove generacije zelenih rastvarača u cilju industrijske primene“**.

Nastavno-naučno veće Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu je dana 04.12.2015. odlukom 35/543 imenovalo Komisiju za ocenu podobnosti teme i kandidata za izradu doktorske disertacije.

28.01.2016. Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, na osnovu izveštaja komisije doneta je odluka 35/4 o prihvatanju Referata Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata za izradu doktorske disertacije **Vuksanović Jelene**, master inž. tehnologije, pod nazivom **“Određivanje ravnotežnih i termodinamičkih parametara nove generacije zelenih rastvarača u cilju industrijske primene“**. Za mentora ove doktorske disertacije imenovana je Dr Ivona Radović, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

08.02.2016. doneta je Odluka Univerziteta, 02 broj: 61206-525/2-16, o saglasnosti na predlog teme doktorske disertacije **Vuksanović Jelene**, master inž. tehnologije, pod nazivom **“Određivanje ravnotežnih i termodinamičkih parametara nove generacije zelenih rastvarača u cilju industrijske primene“**.

15.09.2016. Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka broj 35/423 o imenovanju članova komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije **Vuksanović Jelene**, master inž. tehnologije, pod nazivom **“Određivanje ravnotežnih i termodinamičkih parametara nove generacije zelenih rastvarača u cilju industrijske primene“**, u sastavu Dr Ivona Radović, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, Dr Mirjana Kijevčanin, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, Dr Zoran Višak, docent, School of Engineering and Applied Sciences, Univerzitet Aston, Dr Emila Živković, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, Dr Vuk Spasojević, naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke Vinča, Univerziteta u Beogradu.

1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo, uža naučna oblast Hemijsko inženjerstvo za koju je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu matična ustanova.

Mentor ove doktorske disertacije, Dr Ivona Radović, vanredni profesor TMF-a, objavila je preko 60 radova u međunarodnim naučnim časopisima.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

Jelena Vuksanović, master inž. tehnologije, rođena je 01.03.1987. godine u Baru. Završila je osnovnu školu i gimnaziju u Beogradu. Osnovne studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu započela je 2005/2006 školske godine, a završila u oktobru 2009. godine sa prosečnom ocenom 8,13 na Odseku za Hemijsko Inženjerstvo. Završni rad pod nazivom „*Energetska integracija i optimizacija rada destilacionih kolona*“ odbranila je sa ocenom 10. Master studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu započela je 2009/2010 školske godine, a završila u oktobru 2010. godine sa prosečnom ocenom 10 na Odseku za Hemijsko Inženjerstvo. Master rad pod nazivom „*Energetska analiza i integracija procesa industrijske površinske obrade metala*“ odbranila je sa ocenom 10 na studijskom programu Hemijsko Inženjerstvo. Školske 2010/2011 upisala je doktorske studije na matičnom fakultetu, na studijskom programu Hemijsko Inženjerstvo. Položila je sve predviđene ispite na doktorskim studijama, kao i završni ispit, sa prosečnom ocenom 10.

Od februara 2011. zaposlena je na Tehnološko-metalurškom fakultetu u zvanju istraživač-pripravnik na projektu ON172063 pod nazivom „*Novi industrijski i ekološki aspekti primene hemijske termodinamike na unapređenje hemijskih procesa sa višefaznim i višekomponentnim sistemima*“. U aprilu 2013. izabrana je u istraživača saradnika. Govori engleski jezik. Dosadašnje aktivnosti doktoranta vezane su za eksperimentalna merenja ravnoteže čvrsto-tečno organskih rastvarača sa polietilen glikolima; ravnoteže tečno-tečno jonskih tečnosti sa polietilen glikolima; gustina, indeksa refrakcije i viskoznosti binarnih smeša na atmosferskom pritisku i u temperaturnom intervalu; korelisanje termodinamičkih podataka binarnih smeša Redlich-Kister polinomom i modelovanje istih UNIFAC-VISCO, ASOG-VISCO, Teja-Rice, McAllister jednačinama, i korišćenjem Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman, Arago-Biot, Newton, i Oster pravila mešanja. Eksperimentalna merenja su rađena i u oblasti ravnoteža tečno-tečno ternarnih sistema i ispitivanja selektivnosti novih netoksičnih rastvarača – eutektičkih smeša za razdvajanje azeotropa primenom ekstrakcije tečno-tečno. Modelovanje ravnotežnih podataka je vršeno NRTL i UNIQUAC korelativnim modelima.

Od letnjeg semestra 2011/2012 do 2015/2016 godine angažovana je u izvođenju računskih vežbi iz predmeta Programiranje i u zimskom semestru 2015/2016 na vežbama iz predmeta Hemijsko-inženjerska termodinamika i Energetska intergracija procesa.

U oblasti naučnog rada autor je i koautor devet radova u međunarodnim časopisima, kao i radove sa nacionalnih i međunarodnih skupova. Tokom doktorskih studija učestvovala je na treninzima u Japanu – Tehnologije korišćenja biomase i Koreji – Emisije gasova staklene bašte.

2. OPIS DISERTACIJE

2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija kandidata, **Vuksanović Jelene**, master inž. tehnologije, napisana je na 190 strana, uključuje 45 tabela, 37 slika, kao i 267 literaturnih navoda. Doktorska disertacija sadrži 6

poglavlja: Uvod, Teorijske osnove, Eksperimentalni deo, Modelovanje, Rezultati i diskusija, Zaključci.

2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivana je potencijalna industrijska primena zelenih rastvarača za tretman toksičnih hemikalija i za separaciju azeotropa. Eksperimentalno su određivana termodinamička svojstva čistih komponenata i njihovih smeša u širokom temperaturnom opsegu i na atmosferskom pritisku, kao i fazno ponašanje određenih smeša. Eksperimentalno su merene gustine, viskoznosti, brzine zvuka i indeksi refrakcije binarnih smeša, eksperimentalno su određene i ravnoteže čvrsto-tečno i tečno-tečno binarnih i ternarnih smeša. Hemikalije odabrane za analizu su polimeri, aromati, alkoholi, estri, jonske tečnosti, alkani i eutektičke smeše. Eksperimentalni podaci su modelovani sledećim modelima: UNIFAC-VISCO, ASOG-VISCO, Teja-Rice, McAllister modelima; Peng-Robinson-Stryjek-Vera kubnom jednačinom stanja (PRSV CEOS) primenom van der Waals jedan fluid i TCBT pravila mešanja; Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman, Arago-Biot, Newton i Oster pravilima mešanja; NRTL i UNIQUAC modelima. Dobijeni rezultati su upoređivani sa eksperimentalnim podacima.

Prvo poglavlje sadrži prikaz analizirane problematike ove doktorske disertacije. Dati su definicija problema, polazne hipoteze i kratak opis strukture teze. *Definicija problema* ističe zagađenje i nedovoljnu energetska efikasnost kao dva problema visokog prioriteta. Kao jedan od velikih izvora zagađenja ističu se industrijski rastvarači, i rešavanje ovog problema u oblasti zagađenja jeste glavna tema u ovom doktoratu. Prikazana je statistika o doprinosu upotrebe rastvarača ukupnom globalnom zagađenju, kao i pojedine zakonske regulative koje uspostavljaju metodologiju za smanjenje emisija isparljivih organskih rastvarača u atmosferu. Prikazan je koncept Zelene hemije kao rešenja za problem zagađenja. Navedeno je svih 12 principa zelene hemije i istaknuti su oni principi koji se tiču i ove doktorske disertacije. Sa aspekta energetske efikasnosti navedena su dva moguća rešenja za nedovoljnu efikasnost i kao model za kratku analizu u oblasti energetske efikasnosti u ovom doktoratu odabrani su separacioni procesi. Istaknut je problem zagađenja koji nastaje kroz upotrebu toksičnih hemikalija i u neefikasnim procesima. Kao cilj doktorata postavljeno je definisanje i termodinamička karakterizacija alternativnih rastvarača, kao i nalaženje njihove potencijalne primene u industriji. U ovom delu dat je prikaz odabranih alternativnih rastvarača. *Struktura teze* daje kratak prikaz strukture doktorata, navođenjem odabranih alternativnih rastvarača i njihove analize za određenu industrijsku svrhu. Ovde su nabrojani i svi analizirani binarni i ternarni sistemi, čija je termodinamička karakterizacija izvršena eksperimentalnim putem. Eksperimentalni sistemi su polietilen glikoli (PEG) srednje molekulske mase 200 i 400 sa organskim zagađivačima: PEG200/ PEG400 + benzen/ toluen; PEG200 + benzen/ toluen/ o-ksilen/ tetrahidrofuran (THF)/ piridin/ nikotin/ 1-heksanol/ 1-oktanol/ 1-dekanol; polietilen glikol diakrilat srednje molekulske mase 700 PEGDA700 + K₃PO₄/ Na₃C₆H₅O₇/ K₂CO₃/ MnSO₄/ Li₂SO₄/ ZnSO₄ + voda; PEGDA700 + etanol/ 1-propanol/ 1-butanol; PEG200/ PEG400 + dimetil adipat/ dimetil ftalat; PEG400 + triheksiltetradecil fosfonijum trifluorometansulfonat ([P6,6,6,14][OTf]); PEG200 + 1-etil-3-metilimidazolijum bis{(trifluorometil) sulfonil}amid ([C2mim][NTf2])/ 1-etil-3-metilimidazolijum trifluorometansulfonat ([C2mim][OTf]); heptan + metanol + DES1 (holin hlorid+dl-jabučna kiselina); toluen + metanol + DES1 (holin hlorid+dl-jabučna kiselina); heksan + etanol + DES2 (holin hlorid+1,2-propandiol); heptan + etanol + DES2 (holin hlorid+1,2-propandiol); heksan + etanol + PCH (holin hlorid+1,2-propandiol+voda); heptan + etanol + PCH (holin hlorid+1,2-propandiol+voda).

Drugo poglavlje objašnjava teorijske osnove značajne za izradu ove teze. Opisana su svojstva definisanih alternativnih rastvarača i njihova industrijska i potencijalna primena ispitivana u literaturi. Odabrani zeleni rastvarači su polimeri, polietilen glikol i polietilen glikol diakrilat; jonske tečnosti, 1-etil-3-metilimidazolijum trifluorometansulfonat, 1-etil-3-metilimidazolijum bis{(trifluorometil) sulfonil}amid i triheksiltetradecil fosfonijum trifluorometansulfonat; i

eutektičke smeše holin hlorid + dl-jabučna kiselina, holin hlorid + 1,2-propandiol i holin hlorid + 1,2-propandiol + voda; dvofazni vodeni sistemi polietilen glikol diakrilat + neorganska so + voda. Zatim, dat je pregled literature vezane za potencijalnu primenu ekstrakcije tečno-tečno korišćenjem jonskih tečnosti i eutektika kao ekstrakcionih rastvarača. Prikazane su i jednačine prema kojima su iz eksperimentalnih podataka računata termodinamička svojstva čistih komponenata i njihovih smeša.

Treće poglavlje opisuje eksperimentalni deo doktorata. Prikazane su osnovne karakteristike korišćenih hemikalija kao što su proizvođač, čistoća i dodatne metode prečišćavanja, ukoliko su primenjene. Ukratko je opisan postupak pravljenja smeša kao i postupak sinteze eutektičkih smeša metodom zagrevanja. Dat je prikaz primenjenih eksperimentalnih metoda i korišćene aparature. Sledeće eksperimentalne metode su korišćene: *Eksperimentalno merenje gustine* gde su korišćeni Anton Paar DMA 5000 i Anton Paar DSA 5000 M gustinomeri; *Eksperimentalno merenje indeksa refrakcije* na Anton Paar RXA 156 refraktometru; *Eksperimentalno merenje viskoznosti* na Stabinger viskozimetru (model SVM 3000/G2) i u slučajevima veoma viskoznih supstanci na reometru (model Anton Paar Modular Compact Rheometer MCR 102); *Fourier-ova transformaciona infracrvena spektroskopija* za pojedine čiste supstance i odgovarajuće smeše izvedena je na FT-IR spektrofotometru (model Bopsegumem MB-102); *Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija* na aparatima DSC aparat proizvođača Setaram i MicroCal MC-2 senzitivni diferencirajući skenirajući kalorimetar; *Nuklearna magnetna rezonanca* gde su NMR spektri mereni na instrumentu Bruker AVANCE III 500 spektrometar sa 5mm BBO sondom; *Karl-Fisher titraciona metoda*; *Eksperimentalna merenja pH i provodljivosti* na instrumentu Orion Star A215 pH/Conductivity meter; *Eksperimentalna merenja ravnoteže čvrsto-tečno* metodom određivanja tačke zamućenja i primenom dinamičke tehnike; *Eksperimentalna merenja ravnoteže tečno-tečno* binarnih sistema u temperaturnom opsegu primenom vizuelne metode uz korišćenje dinamičke i titracione tehnike i ternarnih sistema na 298.15 K vizuelnom metodom u kombinaciji sa titracijom tehnikom.

Četvrto poglavlje daje teorijske osnove modelovanja termodinamičkih i ravnotežnih svojstava eksperimentalno određenih u ovoj doktorskoj disertaciji. Date su osnovne jednačine modela primenjenih za izračunavanje dopunske molarne zapremine (PRSV-CEOS kubna jednačina stanja); indeksa refrakcije (L-L, D-G, Eyk, A-B, New i Ost pravila mešanja); dinamičke viskoznosti (UNIFAC-VISCO, ASOG-VISCO, Teja-Rice i McAllister modeli) i ravnotežnih podataka (NRTL i UNIQUAC modeli).

Peto poglavlje daje prikaz svih eksperimentalnih rezultata i njihovu detaljnu diskusiju. Svi eksperimenti su rađeni u okviru tri industrijska problema i na isti način su rezultati i diskutovani. Prvo je razmatran *tretman toksičnih hemikalija u otpadnim tokovima primenom zelenih rastvarača*. Za sisteme PEG200/ PEG400 + benzen/ toluen eksperimentalno su određene gustina, viskoznost i indeks refrakcije u širokom temperaturnom opsegu i na atmosferskom pritisku i iz eksperimentalnih podataka izračunate su dopunske molarne zapremine V^E , devijacije viskoznosti $\Delta\eta$ i indeksa refrakcije Δn_D u cilju tumačenja intrakcija na molekulskom nivou koje se dešavaju u ispitivanim sistemima. Proračunate veličine fitovane su Redlich-Kister polinomom. Indeksi refrakcije binarnih smeša predskazani su različitim pravilima mešanja (L-L, D-G, Eyk, A-B, New, Ost) i rezultati su upoređivani sa eksperimentalnim podacima. Viskoznost je modelovana UNIFAC-VISCO, ASOG-VISCO, Teja-Rice i McAllister modelima. Ujedno su određeni i novi UNIFAC-VISCO i ASOG-VISCO binarni interekacioni parametri pojedinih funkcionalnih grupa koji nisu nađeni u literaturi. Sledeći sistemi koji su analizirani su PEG2000 + benzen/ toluen/ o-ksilen/ tetrahidrofuran (THF)/ piridin/ nikotin/ 1-heksanol/ 1-oktanol/ 1-dekanol. Fazno ponašanje ovih sistema eksperimentalno je određeno ispitivanjem ravnoteže čvrsto-tečno u temperaturnom opsegu i na atmosferskom pritisku. Stepen rastvorljivosti organskih jedinjenja u PEG2000 analizirana je kroz moguće interakcije koje se mogu nagraditi između komponenata u smeši, uz detaljno objašnjenje sposobnosti polarnog PEGa da se rastvara i u nepolarnim jedinjenjima. Okarakterisano je na kraju i fazno ponašanje sistema PEGDA + K_3PO_4 / $Na_3C_6H_5O_7$ / K_2CO_3 / $MnSO_4$ / Li_2SO_4 / $ZnSO_4$ + voda eksperimentalnim

određivanje ravnoteže tečno-tečno na 298.15 K i na atmosferskom pritisku. Drugi zahtev jeste termodinamička karakterizacija *smeša rastvarača* u cilju njihove industrijske primene. Za PEGDA + etanol/ 1-propanol/ 1-butanol sisteme izmerene su gustine, indeksi refrakcije i viskoznosti u temperaturnom opsegu. Podaci za gustinu i indekse refrakcije fitovani su eksponencijalnom jednačinom dok je viskoznost fitovana polinomom trećeg stepena. Analizirano je ponašanje izmerenih veličina u zavisnosti od sastava smeše i temperature i diskutovane su moguće interakcije među komponentama smeša. Viskoznost je modelovana UNIFAC-VISCO, ASOG-VISCO, Teja-Rice i McAllister modelima. Ujedno su određeni i novi UNIFAC-VISCO i ASOG-VISCO binarni interekacioni parametri pojedinih funkcionalnih grupa koji nisu nađeni u literaturi. Za binarne smeše PEG 200/ PEG 400 + dimetil adipat/ dimetil ftalat, dopunske veličine V^E , $\Delta\eta$ i Δn_D računane su iz eksperimentalno izmerenih gustina, indeksa refrakcije i viskoznosti. Preko dopunskih veličina tumačene su moguće interakcije u smešama. FT-IR analizom je utvrđeno odsustvo vodoničnih veza i dipol-dipol interakcija. Zatim je ispitivano fazno ponašanje PEG 400 + $[P_{6,6,6,14}][OTf]$ sistema kroz eksperimentalno određivanje ravnoteže tečno-tečno u temperaturnom opsegu. Za PEG 200 + $[C_2mim][NTf_2]$ / $[C_2mim][OTf]$ smeše eksperimentalno su merene gustine i iz njih proračunate dopunske molarne zapremine u temperaturnom opsegu. Analiza ponašanja dopunskih zapremina urađena je kroz objašnjenje međumolekulskih interakcija. Dopunska zapremina je modelovana PRSV-CEOS jednačinom stanja. Na kraju, ispitivana je *separacija azeotropnih smeša* ekstrakcijom tečno-tečno primenom eutektika kao rastvarača. U tu svrhu eksperimentalno su merene ravnoteže tečno-tečno ternarnih sistema heptan + metanol + DES1; toluen + metanol + DES1; heksan + etanol + DES2; heptan + etanol + DES2; heksan + etanol + PCH; heptan + etanol + PCH. Svi azeotropi su zasnovani na razlici u polarnosti. Pritom su eksperimentalno izmerene gustine, viskoznosti i indeksi čistih eutektičkih smeša, veličine koje nisu nađene u literaturi za ispitivane eutektike. Ovi termodinamički parametri određeni su i za pojedine binarne smeše: DES1 + metanol, DES1 + voda i DES1 + glicerol. Za azeotrope heksan/ heptan + etanol ispitivan je uticaj dodavanja vode eutektičkoj smeši na ekstrakcionu sposobnost eutektika i efikasnost razvajanja smeše azeotropa. Za sve sisteme eksperimentalni ravnotežni podaci modelovani su NRTL i UNIQUAC modelima.

Šesto poglavlje sumira zaključke izvedene na osnovu dobijenih rezultata. Na osnovu ispitivanja faznog ponašanja polietilen glikola u smeši sa industrijskim organskim rastvaračima izveden je zaključak da se zeleni rastvarači PEG200 i PEG400 mogu koristiti za održivi tretman benzena i toluena u industrijskim procesima, dok se rastvarač PEG 2050 može koristiti za tretman benzena, toluena i piridina. Pokazalo se da i polimer PEGDA700 može da nagradi dvofazne sisteme, čija primena kao zelenih rastvarača ima veliki potencijal naročito u biomedicinskim procesima. Poseban doprinos se sastoji u ispitivanju smeša tipa polimer + jonska tečnost kao ekološki atraktivnih smeša rastvarača. Njihove prednosti su pored ekološki pozitivnog uticaja na okolinu, i sposobnost kreiranja strukture jonskih tečnosti za određenu primenu. Predložena je nova generacija zelenih rastvarača koja predstavlja eutektičke smeše niske isparljivosti i toksičnosti, koje su takođe u većini slučajeva biodegradilne i biokompatibilne. Predložene smeše na bazi holin hlorida su se pokazale kao izuzetno efikasni eksterkacioni agensi za separaciju azeotropnih smeša tipa alkan + alkohol i aromat + alkohol.

Sedmo poglavlje predstavlja literaturne navodi korišćene pri izradi ove doktorske disertacije.

U okviru **Priloga** date su tabele sa eksperimentalnim rezultatima. Takođe, priložene su Izjava o autorstvu, Izjava o korišćenju i Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktrskog rada.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Rešenje problema zagađenja je jedna od značajnih tema savremenih istraživanja. Takođe, dizajn inovativnih održivih procesa visoke efikasnosti je od podjednakog značaja za društvo. Mnoge štetne hemikalije se koriste u procesu proizvodnje u raznim industrijskim granama. Među njima su i

rastvarači, koji predstavljaju osnovu svakog industrijskog procesa, a do danas, u najširoj upotrebi su upravo toksični i isparljivi organski rastvarači.

U tom kontekstu, cilj ove teze bilo je ispitivanje alternativnih rastvarača, tzv. zelenih rastvarača i njihove potencijalne primene. Izvršena je detaljna termodinamička analiza svakog od predloženih alternativnih rastvarača pojedinačno. Analiza njihovih smeša sa drugim supstancama je takođe detaljno izvedena kroz određivanje termodinamičkih karakteristika definisanih smeša, a sve to u cilju pronalaženja primene predloženih zelenih rastvarača u procesima koji bi mogli da sadrže definisane smeše. Treba naglasiti da su analizirani zeleni rastvarači, a pre svega jonske tečnosti, eutektičke smeše i dvofazni vodeni sistemi u pogledu dinamike i broja objavljenih radova doživeli kulminaciju u poslednjih deset godina što potvrđuje aktuelnost istraživanja i potrebu za njihovom primenom.

U ovom radu razmatrana je i problematika prečišćavanja i separacije pojedinih komponenata. Zeleni rastvarači su ovde posmatrani kao separacioni agensi i kroz termodinamičku analizu ravnotežnih podataka definisanih smeša procenjena je efikasnost predloženih rastvarača. Cilj je dizajn rastvarača velike selektivnosti koja bi doprinela poboljšanju efikasnosti separacionog procesa i dizajnu ekološki prihvatljive separacije kroz upotrebu manje količine netoksičnih rastvarača.

Odabrani zeleni rastvarači su polimeri, polietilen glikol i polietilen glikol diakrilat; jonske tečnosti, 1-etil-3-metilimidazolijum trifluorometansulfonat, 1-etil-3-metilimidazolijum bis{(trifluorometil) sulfonil}amid i triheksiltetradecil fosfonijum trifluorometansulfonat; i eutektičke smeše holin hlorid + dl-jabučna kiselina, holin hlorid + 1,2-propandiol i holin hlorid + 1,2-propandiol + voda; dvofazni vodeni sistemi polietilen glikol diakrilat + neorganska so + voda. Ove supstance pokazuju veoma povoljna svojstva kao što su niska isparljivost i toksičnost. U dosadašnjem pregledu naučne i stručne literature za ove rastvarače u kombinaciji sa industrijski značajnim supstancama ispitivanim u ovom doktoratu ne postoje objavljeni naučni literaturni podaci. Na osnovu dosadašnjeg pregleda naučne literature, prethodno navedene ispitivane smeše, nisu u potpunosti ili u dovoljnoj meri ispitivane u pogledu termodinamičkog faznog ponašanja i ostalih merenih termodinamičkih parametara kao što su gustina, viskoznost i indeks refrakcije. Drugi deo ove doktorske disertacije odnosio se na razvijanje Matlab koda za NRTL i UNIQUAC modela za obradu eksperimentalnih podataka ravnoteže tečno-tečno ternarnih sistema sa eutektičkim smešama. Poseban značaj ove doktorske disertacije je ispitivanje ekstrakcije tečno-tečno za separaciju azeotropa primenom nove generacije zelenih rastvarača kao što su eutektičke smeše, na bazi netoksičnih komponenti koje se pritom mogu dobiti iz obnovljivih izvora. Za sve ispitivane azeotropne smeše ovi rastvarači pokazuju izuzetnu ekstrakcionu moć, daleko veću u poređenju sa konvencionalnim organskim rastvaračima.

Doprinos ove doktorske disertacije je i u ispitivanju termodinamičke ravnoteže tečno-tečno i dopusnih veličina smeša tipa polimer + jonska tečnost, ekoloških smeša rastvarača sa velikim potencijalom za industrijsku primenu. Na osnovu dobijenih i analiziranih rezultata, dobija se kompletan uvid u međumolekulske interakcije i mešljivih i delimično mešljivih analiziranih smeša. Savremenost i originalnost istraživanja prikazanih u ovoj doktorskoj disertaciji potvrđeni su objavljivanjem više radova iz teze u istaknutim međunarodnim časopisima i saopštenjima na skupovima od nacionalnog i međunarodnog značaja.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

Tokom izrade doktorske disertacije kandidat je izvršio pregled naučne i stručne literature iz relevantnih naučnih oblasti vezanih za problematiku doktorske teze. Velika većina pregledane naučne literature sastojala se od naučnih radova objavljenim u vodećim međunarodnim časopisima od strane eminentnih stručnjaka iz oblasti i problematike predmetne doktorske teze. Time je kandidat stekao potpun uvid u do sada objavljene rezultate ispitivanja termodinamičke ravnoteže čvrsto-tečno binarnih sistema, kao i ravnoteže tečno-tečno binarnih i ternarnih sistema od značaja za potencijalnu primenu u separacijama. Nakon sticanja kompletnog uvida u dosadašnje objavljene rezultate, kandidat je izvršio odabir ekoloških alternativnih rastvarača i njihovih smeša za

ispitivanje faznog i termodinamičkog ponašanja takvih smeša. Verifikaciju eksperimentalnih rezultata, sadržanih u ovoj tezi, kandidat je potvrdio objavljivanjem više radova istaknutim međunarodnim časopisima, čime je dao svoj naučni doprinos na polju predmetne problematike i proširenju baze podataka ispitivanih rastvarača i njihovih binarnih i ternarnih smeša.

U ovoj doktorskoj disertaciji ukupno je navedeno 267 referenci, koje obuhvataju oblasti termodinamike i hemijskog inženjerstva.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

U prijavi doktorske teze postavljeni su zadaci koji su ostvareni korišćenjem eksperimentalnih metoda, metoda analize i obrade eksperimentalnih rezultata fazne ravnoteže, gustine, viskoznosti i indeksa refrakcije.

Korišćene su sledeće eksperimentalne metode pri izradi ove doktorske teze:

- Eksperimentalno merenje gustine
- Eksperimentalno merenje indeksa refrakcije
- Eksperimentalno merenje viskoznosti
- Fourier-ova transformaciona infracrvena spektroskopija
- Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
- Nuklearna magnetna rezonanca
- Karl-Fisher titraciona metoda
- Eksperimentalna merenja pH i provodljivosti
- Eksperimentalna merenja ravnoteže čvrsto-tečno binarnih sistema
- Eksperimentalna merenja ravnoteže tečno-tečno binarnih i ternarnih sistema

Modelovanje eksperimentalnih rezultata je izvršeno primenom sledećih modela: PRSV-CEOS kubne jednačine stanja; L-L, D-G, Eyring, A-B, New i Ost pravila mešanja; UNIFAC-VISCO, ASOG-VISCO, Teja-Rice i McAllister modela i NRTL i UNIQUAC modela.

3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

Ostvareni rezultati prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji imaju višestruku primenu. Primarni doprinos i primenljivost ostvareni rezultati imaju na polju ekologije i u separacionim procesima. Zamena konvencionalnih rastvarača alternativnim i ekološki prihvatljivijim je od izuzetnog značaja za zaštitu životne okoline. Ispitivani alternativni rastvarači su putem eksperimenata potvrdili svoj potencijal za primenu u tretmanu zagađenih industrijskih tokova, kao smeša rastvarača i kao ekstrakcioni agensi u separaciji azeotropa.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

Kandidat Jelena Vuksnović angažovana je u naučno-istraživačkom radu od trenutka zaposlenja na Tehnološko-metalurškom fakultetu, katedra za Hemijsko-inženjerstvo, na projektu finansiranom od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

U toku izrade doktorske disertacije pod nazivom “**Određivanje ravnotežnih i termodinamičkih parametara nove generacije zelenih rastvarača u cilju industrijske primene**“, kandidat je iskazao stručnost i samostalnost u svim fazama izrade teze, pružajući značajan naučni doprinos u naučnim oblastima koje do sada nisu bile istraživane ili koja su bila samo delimično istraživana. Takođe, kandidat je učestvovao u vođenju eksperimentalnog rada nekoliko studenata osnovnih i master studija tokom izrade njihovih završnih radova.

Na osnovu iznetih činjenica, Komisija je mišljenja da je kandidat kvalifikovan i da poseduje sve kvalitete koji su neophodni za samostalan naučno-istraživački rad.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

Doktorska disertacija kandidata Jelene Vuksanović, master inž. tehnologije, pod nazivom **“Određivanje ravnotežnih i termodinamičkih parametara nove generacije zelenih rastvarača u cilju industrijske primene”** pruža značajan naučni doprinos na polju termodinamičke ravnoteže čvrsto-tečno i tečno-tečno, kao i u polju volumetrijskih i transportnih svojstava fluida, koji uključuje sledeće:

- Proširenje baze podataka gustina, indeksa refrakcije i viskoznosti binarnih smeša u širokom temperaturnom intervalu novih zelenih rastvarača.
- Određivanje faznih podataka binarnih i ternarnih smeša.
- Definisani su novi netoksični rastvarači i ispitivana je njihova priroda i struktura.
- Objasnjene su međumolekulske interakcije u sistemima i njihov uticaj na rastvorljivost i mešljivost delimično mešljivih sistema, kao i na ponašanje gustina, indeksa refrakcije i viskoznosti mešljivih sistema u zavisnosti od temperature i sastava smeše, što doprinosi boljem razumevanju teorije tečnog stanja.
- Selektovani su visoko efikasni rastvarači za razdvajanje smeša azeotropa ekstrakcijom tečno-tečno.
- Razvijen je Matlab kod za NRTL i UNIQUAC termodinamičke modele.
- Uspostavljeni modeli (bazirani na PRSV-CEOS jednačini stanja) kojima je uspešno modelovana dopunska molarna zapremina, dinamička viskoznost (UNIFAC-VISCO, ASOG-VISCO, Teja-Rice i McAllister modeli) i indeks refrakcije (L-L, D-G, Eyk, A-B, New i Ost pravilima mešanja).

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Rezultati ove doktorske disertacije su u skladu sa postavljenih hipotezama. Eksperimentalne metode, korišćenje za dobijanje rezultata, prate savremene trendove što se može zaključiti i pregledom dostupne literature. Glavni doprinos ove doktorske disertacije je u eksperimentalnom ispitivanju termodinamike alternativnih zelenih rastvarača, koji mogu poslužiti kao nova, ekološki prihvatljivija zamena za konvencionalne organske rastvarače u procesima separacije azeotropa, u tretmanu otpadnih voda kao i u smeši sa drugim alternativnim rastvaračima koji se tako mogu koristiti za industrijske svrhe. Od posebnog značaja jeste to što su svi predloženi alternativni rastvarači danas izuzetno atraktivno rešenje za zamenu konvencionalnih rastvarača, zbog niske isparljivosti i toksičnosti.

4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

Kandidat Jelena Vuksanović je iz doktorske disertacije objavila ili prezentovala jedanaest radova i to: 4 rada u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), 1 rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), 2 rada u međunarodnom časopisu (M23) i 4 saopštenja sa skupa međunarodnog ili nacionalnog značaja štampanih u celini (M33 i M63), čime je verifikovala naučni doprinos svoje doktorske teze.

Kategorija M21:

1. **Vuksanović, J. M.**; Živković, E. M.; Radović, I. R.; Đorđević, B. D.; Šerbanović, S. P.; Kijevčanin, M. Lj.; Experimental study and modelling of volumetric properties, viscosities and refractive indices of binary liquid mixtures benzene + PEG 200/PEG 400 and toluene +

- PEG 200/PEG 400, *Fluid Phase Equilibria* (2013), 345, 28-44, (IF (2013) = 2.241; ISSN: 0378-3812). DOI: 10.1016/j.fluid.2013.02.010.
2. **Vuksanović, J. M.**; Calado, M. S.; Ivaniš, G. R.; Kijevčanin, M. Lj.; Šerbanović, S. P.; Višak, Z. P., Environmentally friendly solutions of liquid poly(ethylene glycol) and imidazolium based ionic liquids with bistriflamide and triflate anions: Volumetric and viscosity studies, *Fluid Phase Equilibria* (2013), 352, 100-109, (IF (2013) = 2.241; ISSN: 0378-3812).
 3. Ivaniš, G. R.; **Vuksanović, J. M.**; Calado, M. S.; Kijevčanin, M. Lj.; Šerbanović, S. P.; Višak, Z. P., Liquid-liquid and solid-liquid equilibria in the solutions of poly(ethylene glycol) with several organic solvents, *Fluid Phase Equilibria* (2012), 316, 74-84, (IF (2012) = 2.379; ISSN: 0378-3812). DOI: 10.1016/j.fluid.2011.12.013.
 4. Višak, Z.; Calado, M.; **Vuksanović, J.**; Ivaniš, G.; Branco, A.; Grozdanić, N.; Kijevčanin, M.; Šerbanović, S.; Solutions of ionic liquids with diverse aliphatic and aromatic solutes – phase behavior and potentials for applications: A review article. *Arabian Journal of Chemistry* (2014) (article in press). DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.10.003.

Kategorija M22:

1. **Vuksanović, J. M.**; Radović, I. R.; Šerbanović, S. P.; Kijevčanin, M. Lj.; Experimental Investigation of Interactions and Thermodynamic Properties of Poly(Ethylene Glycol) 200/400 + Dimethyl Adipate / Dimethyl Phthalate Binary Mixtures, *Journal of Chemical & Engineering Data* (2015), 60, 1910-1925, (IF (2015) = 1.835; ISSN 0021-9568). DOI: 10.1021/acs.jced.5b00156.

Kategorija M23:

1. **Vuksanović, J. M.**; Radović, I. R.; Šerbanović, S. P.; Kijevčanin, M. Lj.; Experimental study of thermodynamic and transport properties of binary mixtures of poly(ethylene glycol) diacrylate and alcohols at different temperatures, *Journal of the Serbian Chemical Society* (2015), 80, 933–946, (IF (2014) = 0.871; ISSN 1820-7421). DOI: 10.2298/JSC141009005V.
2. **Vuksanović, J. M.**; Bajić, D. M.; Ivaniš, G. R.; Živković, E. M.; Radović, I. R.; Šerbanović, S. P.; Kijevčanin, M. Lj.; Prediction of excess molar volumes of selected binary mixtures from refractive index data, *Journal of the Serbian Chemical Society* (2014), 79, 707-718, (IF (2014) = 0.871; ISSN 1820-7421). DOI: 10.2298/JSC130813127V.

Kategorija M33

1. **Vuksanović, J. M.**; Kijevčanin, M. Lj.; Todorović, N. M; Radović, I. R.; Separation of heptane + ethanol azeotrope using choline chloride based binary and ternary deep eutectic solvents. 14th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design (2016) Porto, Portugal. Article 3 P23.
2. **Vuksanović, J.**; Bajić, D; Kijevčanin, M; Thermodynamic study of binary mixture dimethyl adipate + PEG 400 at T = (288.15 – 323.15) K, 8th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Belgrade, Serbia, June 27-29, 2013.

Kategorija M63

1. **Vuksanović, J. M.**; Ispitivanje ravnoteže faza čvrsto-tečno binarnih smeša sa polietilen glikolom, Prvi kongres mladih hemičara Srbije, Beograd, 2012., str. 125-128.
2. **Vuksanović, J. M.**; Todorović, N. M; Kijevčanin, M. Lj.; Šerbanović, S. P.; Radović, I. R.; Separation of heptane + methanol azeotrope using choline chloride + dl-malic acid deep eutectic solvent, 52. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, 2015., str. 23-26.

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Na osnovu prethodno navedenog, mišljenje Komisije je da doktorska disertacija kandidata Jelene Vuksanović, master inž. tehnologije, pod nazivom **“Određivanje ravnotežnih i termodinamičkih parametara nove generacije zelenih rastvarača u cilju industrijske primene“** predstavlja originalan naučni doprinos predmetne oblasti istraživanja. Originalnost doktorske disertacije kandidata je potvrđena objavljivanjem više radova u časopisima od međunarodnog značaja. Postavljeni predmet i ciljevi doktorske disertacije u potpunosti su ostvareni, na osnovu čega Komisija iznosi svoje mišljenje da doktorska disertacija pod nazivom **“Određivanje ravnotežnih i termodinamičkih parametara nove generacije zelenih rastvarača u cilju industrijske primene“** u potpunosti ispunjava sve zahtevane kriterijume kao i da je kandidat tokom izrade disertacije pokazao samostalnost i originalnost u naučno-istraživačkom radu.

Imajući u vidu kvalitet, obim i naučni doprinos postignutih i prikazanih rezultata, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, da prihvati ovaj Referat, pruži na uvid javnosti podnetu doktorsku disertaciju kandidata Jelene Vuksanović, master inž. tehnologije u zakonom predviđenom roku, kao i da Referat uputi Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu i da nakon završetka procedure pozove kandidata na usmenu odbranu disertacije pred Komisijom u istom sastavu.

ČLANOVI KOMISIJE

.....
Dr Ivona Radović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
Dr Mirjana Kijevčanin, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
Dr Zoran Višak, docent
Univerzitet Aston, School of Engineering and Applied
Sciences, Birmingham, UK

.....
Dr Emila Živković, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

.....
Dr Vuk Spasojević, naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča