

Nastavno-naučnom veću Hemijskog fakulteta

Univerzitet u Beogradu

Dekanu, profesoru dr Ivanu Gržetiću

Na sednici Nastavno-naučnog veća Hemijskog fakulteta, održanoj 21.01.2016. godine, određeni smo u Komisiju za ocenu naučne zasnovanosti teme doktorske disertacije (koja je prema članu 17 Pravilnika o doktorskim studijama i Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije) **Munere Mustfa Aonyas**, diplomiranog inženjera, prijavljene pod naslovom:

„Degradacija surfaktanata primenom reaktora sa dielektričnim barijernim pražnjenjem“

„Degradation of surfactants using dielectric barrier discharge reactor“

Pošto smo podnetu disertaciju pregledali, podnosimo sledeći

IZVEŠTAJ

1. PRIKAZ SADRŽAJA DOKTORSKE DISERTACIJE

Doktorska disertacija **Munere Mustfa Aonyas**, pod naslovom **„Degradacija surfaktanata primenom reaktora sa dielektričnim barijernim pražnjenjem“** odnosno **„Degradation of surfactants using dielectric barrier discharge reactor“**, napisana je na 120 strana i sadrži 45 slika, 77 jednačina, 16 tabela i 251 literaturnih navod. Teza sadrži sledeća poglavlja: 1. Opšti deo, 2. Eksperimentalni deo, 3. Rezultati i diskusija, 4. Zaključak. Navedena je i Literatura. Pored navedenog, disertacija sadrži: Rezime na srpskom i engleskom jeziku, Listu skraćenica i simbola, Spisak slika, Spisak tabela, Sadržaj i Biografiju kandidata.

U Opštem delu u prvom delu dat je kratak pregled surfaktanata (osobine, sinteza i primena), njihove sudbine i ponašanja u životnoj sredini kao i toksični efekat surfaktanata na vodene organizme. U drugom delu dat je pregled najvažnijih unapređenih oksidacionih

procesa kao i pregled literature o primeni unapređenih oksidacionih procesa za degradaciju surfaktanata u vodenim rastvorima. U trećem delu opšteg dela dat je pregled netermalne plazme koja je korišćena u ovoj disertaciji. Dat je pregled: a) najvažnijih fizičko-hemijskih procesa koji se odvijaju u netermalnoj plazmi, b) najvažnijih tipova reaktora koji se koriste za generisanje netermalne plazme u vodenim sistemima, c) efekta katalizatora na degradacije zagađujućih supstanci primenom netermalne plazme i d) pregled primene netermalne plazme za uklanjanje i degradaciju različitih klasa organskih zagađujućih supstanci.

U Eksperimentalnom delu kandidat daje opis samih eksperimenata koji su izvođeni u ovoj disertaciji, detaljan opis reaktora za generisanje netermalne plazme dielektričnim barijernim pražnjenjem koji je korišćen u ovome radu, detaljan opis spektrofotometrijskih i hromatografskih tehnika koje su korišćene u ovome radu za praćenje degradacije ispitivanih surfaktanata i opis testova koji su korišćeni za ispitivanje toksičnih efekata proizvoda degradacije surfaktanata.

U Zaključku su sumirani rezultati dobijeni u okviru ove doktorske disertacije. Literatura sadrži 251 citat i obuhvata radove koji su relevantni za problematiku istraživanja kandidata.

2. KRATAK OPIS POSTIGNUTIH REZULTATA

U okviru ove disertacije kandidat je ispitao mogućnost primene netermalne plazme generisane u reaktoru sa dielektričnim barijernim pražnjenjem za degradaciju anjonskih i nejonskih surfaktanata. Kao predstavnici ove dve grupe surfaktanata korišćeni su natrijum-dodecilbenzensulfonat i natrijum-dodecilsulfat (kao predstavnici anjonskih surfaktanata) i Triton X-100 i nonilfenol-etoksilat (kao predstavnici nejonskih surfaktanata). Pored toga ispitan je uticaj katalizatora na efikasnost degradacije i to gvožđa(II) i vodonik-peroksida. Efikasnost degradacije je praćena smanjenjem koncentracije surfaktanata u rastvoru (derivatizacijom surfaktanata i spektrofotometrijskim određivanjem koncentracije derivatizovanih proizvoda). Pored toga efikasnost degradacije je praćena i preko efekta mineralizacije rastvora odnosno promene hemijske potrošnje kiseonika i ukupnog organskog ugljenika koji se koriste kao indikatori ukupne organske supstance u rastvoru. Koncentracija katalizatora je optimizovana na model jedinjenju Triton X-100. Optimalne koncentracije katalizatora su korišćene u daljim eksperimentima sa ostalim surfaktantima. Analizirani su proizvodi degradacije Tritona X-100 kako bi se stekao uvid u mehanizam degradacije nejonskih surfaktanata. Radi objašnjenja rezultata analizirano je i generisanje aktivnih vrsta

(vodonik-peroksida, ozona i hidroksilnih radikala) u destilovanoj vodi kao i promena pH vrednosti u zavisnosti od primenjene energije (45 kJ/L po jednom prolazu rastvora kroz reaktor).

Na osnovu rezultata može se zaključiti da je dielektrično barijerno pražnjenje bez katalizatora efikasna metoda za degradaciju obe grupe surfaktanata jer se njihova koncentracija smanjuje preko 80 % nakon deset prolaza odnosno primenjene gustine energije od 450 kJ/L. Veća efikasnost se postiže kod nejonskih surfaktanata nego kod jonskih surfaktanata. Katalizatori ubrzavaju process degradacije i postiže se efikasnija degradacija surfaktanata u poređenju sa sistemom bez katalizatora. Izuzetak je natrijum-dodecilsulfat kod koga katalizatori ne utiču na efikasnost degradacije što se može objasniti time da je hidroliza estarske veze reakcija koja određuje brzinu reakcije, a na koju katalizatori nemaju uticaja. Ovde je utvrđena razlika između dva tipa katalizatora kod nejonskih surfaktanata bolji rezultati su dobijeni sa gvožđem(II) kao katalizatorom dok je kod natrijum-dodecilbenzensulfonata bolji rezultat dobijen sa vodonik-peroksidom kao katalizatorom. Pored toga što poboljšavaju efikasnost degradacije, katalizatori znatno utiču i na mineralizaciju rastvora. Mineralizacija rastvora surfaktanata nakon tretmana u reaktoru bez katalizatora je vrlo mala što ukazuje na to da pri degradaciji nastaju manji molekuli koji se dalje sporije degradiraju. Pri optimalnim koncentracijama katalizatora u slučaju nejonskih surfaktanata najveći stepen mineralizacije je postignut sa gvožđem(II) kao katalizatorom (21,5 % smanjenje ukupnog organskog ugljenika). Kod anjonskih surfaktanata sa gvožđem(II) je postignuta veća mineralizacija u slučaju natrijum-dodecilsulfata, dok kod natrijum-dodecilbenzensulfonata vodonik-peroksid daje bolje efekte u mineralizaciji organske supstance.

Ispitivanje proizvoda degradacije Tritona X-100 metodom tečne hromatografije sa Orbitrap masenom spektrometrijom utvrđeno je da se degradacija u slučaju procesa bez katalizatora odvija oksidacijom etilenoksidne grupe, odnosno da nastaju proizvodi degradacije sa manjim stepenom etoksilacije. U prisustvu katalizatora pored ovih proizvoda kandidat je identifikovao i proizvode kod kojih dolazi do hidroksilacije na aromatičnom jezgru kao i do oksidacije u para položaju u odnosu na etoksilovanu fenolnu grupu što rezultuje nastajanjem proizvoda bez račvaste oktil grupe u para-položaju.

Sve navedene činjenice ukazuju na složenost hemijskih vrsta i procesa u netermalnoj plazmi. Naime, u svojim ispitivanjima kandidat je pokazao da se prilikom pražnjenja u vodi

generišu sve tri ispitivane vrste (ozon, vodonik-peroksid i hidroksilni radikal) kao i da njihova koncentracija raste sa unetom energijom. Dodatkom katalizatora menja se ravnoteža među česticama i favorizuje se nastajanje hidroksilnih radikala (Fentonova reakcija u slučaju gvožđa(II) i peroxon proces u slučaju vodonik-peroksida).

U testovima ispitivanja toksičnosti, kandidat je pokazao da su proizvodi degradacije surfaktanata primenom reaktora sa dielektričnim barijernim pražnjenjem manje toksični od samih rastvora surfaktanata što ukazuje na to da se ova tehnologija može uspešno primenjivati za degradaciju surfaktanata pri čemu se nakon tretmana voda može ispuštati u recipijent s obzirom na smanjenu toksičnost.

4. UPOREDNA ANALIZA REZULTATA KANDIDATA SA PODACIMA IZ LITERATURE

Surfaktanti predstavljaju važan segment industrijske organske hemije. Najveći deo surfaktanata se koristi u procesima kućnog i industrijskog pranja i nakon ovih procesa dospevaju u otpadne vode. Usled štetnog efekta na vodene organizme Evropska unija je donela posebne regulative o uslovima koje surfaktanti moraju da ispunjavaju da bi se stavili na tržište. Surfaktanti se iz otpadnih voda mogu delimično ukloniti primenom konvencionalnih tretmana otpadnih voda. Međutim, radi povećanja efikasnosti uklanjanja surfaktanata istražuju se novi efikasniji procesi. Jedan od važnijih pravaca predstavlja primena unapređenih oksidacionih procesa odnosno procesa u kojima se generiše hidroksilni radikal koji ima najveći oksidacioni potencijal. Objavljen je veći broj radova u kojima je opisana degradacija surfaktanata primenom unapređenih oksidacionih procesa.

Netermalna plazma u tretmanu otpadnih voda predstavlja noviju tehnologiju koja se intenzivno ispituje u poslednjih desetak godina o čemu svedoči veliki broj radova u kojima su tretirani različiti kontaminanti. Dielektrično barijerno pražnjenje primenjeno u ovom radu i konstrukcija reaktora sa tankim filmom rastvora, omogućavaju dobar kontakt između vrsta koje se generišu u gasnoj fazi i vodene faze. Ovakav tip reaktora omogućava visoku energetska efikasnost u tretmanu otpadnih voda. Do sada nema mnogo radova o tretmanu surfaktanata primenom netermalne plazme tako da ova istraživanja predstavljaju naučni doprinos ovoj oblasti. Primena katalizatora u netermalnoj plazmi takođe predstavlja značajan doprinos u smislu povećanja energetske efikasnosti i povećanja mineralizacije rastvora.

S obzirom na prisustvo većeg broja oksidacionih vrsta u netermalnoj plazmi, ona je efikasnija u poređenju sa većinom klasičnih unapređenih oksidacionih procesa.

Bitan parameter u ispitivanju novih tehnologija koje se primenjuju za degradaciju zagađujućih supstanci predstavlja i toksičnost proizvoda degradacije. Proizvodi degradacije često mogu biti veće toksičnosti od samog polaznog jedinjenja. Primenom netermalne plazme nastaju proizvodi čija je toksičnost manja od toksičnosti polaznih jedinjenja.

4. OBJAVLJENI RADOVI KOJI ČINE DEO DOKTORSKE DISERTACIJE

Prikaz objavljenih radova u međunarodnim časopisima, a koji su vezani za temu ove doktorske disertacije su:

M21

1. **M. M. Aonyas**, J. Nešić, M. Jović, M. Marković, B. Dojčinović, B. Obradović, G. M. Roglić, *Degradation of Triton X-100 in water falling film DBD reactor*, CLEAN - Soil, Air, Water 2016, 44 (4), 422–429 ISSN 1863-0650 IF₂₀₁₄ 1,945

M23

1. **M. M. Aonyas**, B. P. Dojčinović, S. D. Dolić, B. M. Obradović, D. D. Manojlović, M. D. Marković, G. M. Roglić, *Degradation of anionic surfactants using the reactor based on Dielectric Barrier Discharge (DBD)* J. Serb. Chem. Soc. (2016), doi: 10.2298/JSC160303056A

5. ZAKLJUČAK

Netermalna plazma predstavlja relativno novu oblast istraživanja u tretmanu zagađujućih supstanci. Reaktor koji je korišćen u ovom istraživanju do sada se pokazao efikasnim u tretmanu različitih kontaminanata. Kandidat je u svojim istraživanjima pokazao da se ovaj reactor može uspešno primeniti u tretmanu anjonskih i nejonskih surfaktanata koji su u znatnoj meri prisutni u otpadnim vodama. Primenom katalizatora povećana je efikasnost degradacije i mineralizacije organske supstance u rastvoru što opravdava njihovu primenu u tretmanu. Toksičnost dobivenih proizvoda degradacije je znatno manja od toksičnosti polaznih jedinjenja tako da je kandidat pokazao da se ova tehnologija može uspešno primeniti u tretmanu voda kontaminiranim anjonskim i nejonskim surfaktantima.

Komisija je na osnovu detaljnog pregleda doktorske disertacije **Munere Mustfa Aonyas**, diplomiranog inženjera, pod naslovom: „**Degradacija surfaktanata primenom reaktora sa dielektričnim barijernim pražnjenjem**“ odnosno „**Degradation of surfactants using dielectric barrier discharge reactor**“ zaključila da je kandidat sistematičnim i detaljnim proučavanjem obavila postavljene zadatke i ciljeve, da urađena disertacija ima naučne kvalitete i daje nova saznanja u oblasti zaštite voda od zagađivanja te predlažemo Nastavno-naučnom veću Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu da prihvati ovaj Izveštaj i odobri **Muneri Mustfa Aonyas**, usmenu odbranu predmetne doktorske disertacije.

Iz ove doktorske disertacije proistekla su dva rada iz kategorije M 20, i to jedan M21, i jedan rad M23. Na osnovu svega izloženog, Komisija smatra da su ispunjeni svi uslovi da se ovaj rad **Munere Mustfa Aonyas**, diplomiranog inženjera, pod naslovom: „**Degradacija surfaktanata primenom reaktora sa dielektričnim barijernim pražnjenjem**“ odnosno „**Degradation of surfactants using dielectric barrier discharge reactor**“, prihvati kao doktorska teza, čime se stiču uslovi za sticanje akademskog stepena i zvanja doktora hemijskih nauka. Na osnovu toga, predlažemo Nastavno-naučnom veću Hemijskog fakulteta da se kandidatu **Muneri Mustfa Aonyas** odobri odbrana doktorske disertacije pod navedenim naslovom.

U Beogradu, 10.06.2016. godine

Komisija:

dr Goran Roglić, vanredni profesor (mentor)
Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet

dr Dragan Manojlović, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet

dr Bratislav Obradović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu - Fizički fakultet

Dr Biljana Dojčinović, viši naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, IHTM – Centar za hemiju