

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Jelena M. Pajnik

**PRIMENA NATKRITIČNOG
UGLJENIK(IV)-OKSIDA ZA DOBIJANJE
MATERIJALA SA REPELENTNIM
SVOJSTVIMA NA BAZI PIRETRINA**

Doktorska disertacija



Beograd, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Jelena M. Pajnik

**APPLICATION OF SUPERCRITICAL
CARBON DIOXIDE IN FABRICATION OF
MATERIALS WITH REPELLENT
PROPERTIES BASED ON PYRETHRINS**

Doctoral dissertation



Belgrade, 2018

Mentori:

Dr Maja Radetić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Irena Žižović, redovni profesor

Univerzitet nauke i tehnologije u Vroclavu, Poljska, Hemijski fakultet

Članovi komisije:

Dr Marko Stamenić, viši naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Vanja Tadić, naučni savetnik

Institut za proučavanje lekovitog bilja "Dr Josif Pančić"

Kandidat:

Datum odbrane: _____

Izvod

U ovoj doktorskoj disertaciji su ispitane mogućnosti natkritične impregnacije (NKI) različitih polimernih nosača (pamučna tkanina, polipropilenski (PP) netkani materijal, poliamidni (PA) tekstilni materijali (tkanina, nanovlakna) i acetat celuloze (AC) u formi granula i filmova) ekstraktom piretrina, kako bi se istražila mogućnost dobijanja funkcionalizovanih materijala sa repelentnim svojstvima. Kao aktivna supstanca u procesima impregnacije je korišćen ekstrakt piretrina iz cveta *Chrysanthemum cinerariaefolium* zbog svog dokazanog insekticidnog dejstva. Rastvorljivost ekstrakta piretrina u natkritičnom ugljenik(IV)-oksidu (nkCO_2) i mogućnost NKI odabranih polimera ekstraktom, ispitane su korišćenjem sledeće opreme: ćelija za rad pod visokim pritiscima (25 cm^3) i laboratorijsko postrojenje za rad pod visokim pritiscima (300 cm^3), primenom statičke metode. Otpuštanje ekstrakta iz impregniranih supstrata je ispitivano na vazduhu tokom 30 dana u kontrolisanim uslovima temperature ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) u digitalnom inkubatoru. Impregnirani nosači su analizirani sledećim metodama: FT-IR, FE-SEM, DSC, HPLC i metodom živine porozimetrije. Vrednosti rastvorljivosti ekstrakta piretrina u nkCO_2 bile su u opsegu od 15,09-48,69 kg/m^3 . Sadržaji impregniranog ekstrakta na pamučnoj tkanini od 0,5% i 1% obezbedili su repelentnu aktivnost materijala protiv krpelja. Impregnacija PP netkanog materijala je omogućila inkorporaciju velikih količina ekstrakta piretrina u polimer (do 78,01%), dok su prinosi impregnacije polimera na bazi PA bili u opsegu od 4,55-59,59%, a za AC od 0,86-30,43%. Impregnirana PP vlakna su pokazala sposobnost da otpuste velike količine ekstrakta ($>70\%$ tokom 30 dana), dok je sadržaj impregniranog ekstrakta u PA polimerima ostao stabilan nakon ispitivanog perioda.

Ključne reči: natkritični ugljenik(IV)-oksid, rastvorljivost, natkritična impregnacija, ekstrakt piretrina, repelentna aktivnost protiv krpelja, pamučna tkanina, PP netkani materijal, PA tkanina, PA nanovlakna, acetat celuloze.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

Abstract

This PhD thesis was aimed to investigate the possibility of supercritical solvent impregnation (SSI) of selected polymer materials (cotton fabric, polypropylene (PP) non-woven fabric, polyamide (PA) polymers (fabric, nanofibres) and polymers of cellulose acetate (CA) in the form of granules and films) with pyrethrin extract in order to develop functionalized materials with repellent properties. Pyrethrum extract obtained from *Chrysanthemum cinerariaefolium* with proven insecticidal properties was selected as an active substance in the impregnation experiments. Determination of the pyrethrum extract solubility in supercritical carbon dioxide (scCO₂) and the SSI of selected solids with the same extract were studied in the high pressure view cell (25 cm³) and the high pressure laboratory system (300 cm³) using a static mode. The pyrethrum extract release from the impregnated substrates was evaluated by exposing them to air for 30 days under controlled temperature (25 °C) with an use of digital incubator. Impregnated substrates were analyzed by FT-IR, FE-SEM, DSC, HPLC and mercury intrusion porosimetry methods. The solubilities of pyrethrum extract in scCO₂ were in the range of 15.09-48.69 kg/m³. Impregnated cotton fabrics with pyrethrum contents of 0.5% and 1% exhibited significant repellent activity against ticks. The SSI enabled incorporation of large amounts of the extract into the PP non-woven fabric (up to 78.01%). Impregnation yields of PA and CA polymers were in the range of 4.55-59.59% and 0.86-30.43%, respectively. The impregnated PP non-woven fabrics revealed potential to release large amounts of repellent (>70% for 30 days period), while repellent content in the impregnated PA substrates remained stable after 30 days of exposure to air.

Keywords: supercritical carbon (IV)-oxide, solubility, supercritical impregnation, pyrethrum extract, tick repellent activity, cotton fabric, PP non-woven fabric, PA fabric, PA nanofibres, cellulose acetate.

Scientific field: Technological engineering

Scientific subfield: Chemical engineering

Lista skraćenica i oznaka

[X] i [Y]	Molarna koncentracija pare rastvorka i gasa
[XY] _k	Molarna koncentracija molekula rastvorka u gasu
ΔH	Ukupna toplota reakcije
ΔH _{solv}	Toplota rastvaranja
ΔH _{vap}	Toplota isparavanja rastvorka
A, B, C	Parametri matematičkih modela za korelaciju rastvorljivosti
A', B', C'	Parametri matematičkih modela za korelaciju rastvorljivosti
AARD	Prosečna apsolutna relativna devijacija
AC	Acetat celuloze
ACF	Filmovi acetata celuloze
ACG	Granule acetata celuloze
CO ₂	Ugljenik(IV)-oksid
D	Brzina dekompresije
DSC	Analiza diferencijalne skenirajuće kalorimetrije
e _{i,i=0,5}	Parametri matematičkih modela za korelaciju rastvorljivosti
FE-SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija
FT-IR	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
HPLC	Tečna hromatografija visokih performansi
I	Prinos natkritične impregnacije
k	Broj molekula
K	Konstanta ravnoteže
LDPE	Polietilen niske gustine
M _X i M _Y	Molekulska masa rastvorka i gasa
nkCO ₂	Natkritični ugljenik(IV)-oksid
NKI	Natkritična impregnacija
P	Pritisak
PA	Poliamid
PA NV	Poliamidna nanovlakna
PE	Polietilen
PCL	ε-Kaprolakton

Pc	Kritični pritisak
PET/PP	Poli(etilen tereftalat)-polipropilen
PLA	Poli(laktidna) kiselina
PLA-CK	Poli (L-laktid-ran-ciklični karbonat)
PLA-CM	Poli (L-laktid-ran-ciklični monomer)
PLA-NVC	Poli (L-laktid)- nanovlakna celuloze)
PLA-VL	Poli (L-laktid-ran- γ -valerolakton)
PP	Polipropilen
PSR	Preostali sadržaj repelenta
Co	Pamučna tkanina
q_s i q_v	Konstante
R	Masena koncentracija rastvorka u natkritičnom fluidu
T	Temperatura
Tc	Kritična temperatura
Tg	Temperatura prelaza u staklasto stanje, temperatura ostakljivanja
Tm	Temperatura topljenja
Vc	Kritična zapremina
X	Rastvorak
Y	Gas (ugušćen gas)
y	Molska frakcija rastvorka
ρ	Gustina natkritičnog fluida
σ	Standardna devijacija

SADRŽAJ

Izvod	i
Abstract.....	ii
Lista skraćenica i oznaka	iii
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	4
2.1. NATKRITIČNI FLUIDI.....	4
2.1.1. Karakteristike natkritičnih fluida.....	4
2.1.2. Primena CO ₂	7
2.1.2.1. CO ₂ kao rastvarač	8
2.1.2.2. CO ₂ kao anti-rastvarač.....	17
2.1.2.3. CO ₂ kao rastvorak.....	20
2.1.2.4. Natkritični CO ₂ u procesu sušenja.....	22
2.1.3. Natkritična impregnacija	23
2.1.3.1. Primena natkritične impregnacije u proizvodnji materijala sa repelentnim svojstvima.....	27
2.1.3.2. Primena natkritične impregnacije za dobijanje aktivne ambalaže.....	27
2.1.3.3. Primena natkritične impregnacije u oblasti farmacije	28
2.1.3.4. Primena natkritične impregnacije u doradi i bojenju tekstila	30
2.2. REPELENTI.....	34
2.2.1. Piretrini	37
2.2.2. Impregnacija tekstilnih materijala repelentima	40
2.2.2.1. Metoda iscrpljenja	40
2.2.2.2. Sprej metoda.....	41
2.2.2.3. Metode koje omogućavaju produženo repelentno dejstvo impregniranog tekstila	42
3. EKSPERIMENTALNI DEO	43
3.1. MATERIJALI.....	43
3.1.1. Polimerni materijali korišćeni u procesu natkritične impregnacije	43

3.2. METODE	46
3.2.1. Određivanje rastvorljivosti piretrinskog ekstrakta	46
3.2.2. Korelisanje rastvorljivosti ekstrakta piretrina u natkritičnom fluidu.....	48
3.2.3. Natkritična impregnacija	49
3.2.4. Metode karakterizacije	52
3.2.5. Otpuštanje piretrinskog ekstrakta sa impregniranih polimernih nosača.....	54
3.2.6. Test repelentne aktivnost impregnirane pamučne tkanine	54
4. REZULTATI I DISKUSIJA	56
4.1. RASTVORLJIVOST EKSTRAKTA PIRETRINA U NATKRITIČNOM CO₂	
56	
4.1.1. Eksperimentalno određivanje rastvorljivosti	56
4.1.2. Korelacija eksperimentalnih podataka o rastvorljivosti	58
4.1.3. Zaključci	61
4.2. IMPREGNACIJA PAMUČNE TKANINE EKSTRAKTOM PIRETRINA U	
NATKRITIČNOM CO₂	62
4.2.1. FT-IR analiza pamučne tkanine.....	64
4.2.2. Repelentna aktivnost impregnirane pamučne tkanine protiv krpelja	65
4.2.3. Zaključci	66
4.3. IMPREGNACIJA POLIPROPILENSKOG NETKANOG MATERIJALA	
EKSTRAKTOM PIRETRINA U NATKRITIČNOM CO₂	67
4.3.1. FT-IR analiza polipropilenskog netkanog materijala	70
4.3.2. Kinetika otpuštanja ekstrakta piretrina	71
4.3.3. HPLC analiza re-ekstrahovanog ekstrakta piretrina.....	72
4.3.4. Zaključci	73
4.4. IMPREGNACIJA POLIAMIDNIH SUPSTRATA EKSTRAKTOM	
PIRETRINA U NATKRITIČNOM CO₂	75
4.4.1. FT-IR analiza PA supstrata.....	78
4.4.2. Kinetika otpuštanja ekstrakta piretrina	79
4.4.3. HPLC analiza re-ekstrahovanog ekstrakta piretrina.....	81

4.4.4. Zaključci	82
4.5. IMPREGNACIJA SUPSTRATA NA BAZI ACETATA CELULOZE	
EKSTRAKTOM PIRETRINA U NATKRITIČNOM CO₂	83
4.5.1. FT-IR analiza supstrata na bazi acetata celuloze	88
4.5.2. Kinetika otpuštanja sa impregniranih supstrata na bazi acetata celuloze	89
4.5.3. HPLC analiza re-ekstrahovanog ekstrakta piretrina	91
4.5.4. Zaključci	93
5. ZAKLJUČAK	94
6. LITERATURA	97
BIOGRAFIJA	118

1. UVOD

Krpelji su jedan od najznačajnijih vektora za prenos patogena i kao takvi predstavljaju opasnost po zdravlje ljudi i životinja (Sonenshine, 1991). Bolesti koje prenose krpelji mogu biti veoma ozbiljne, uključujući virusne infekcije (*Flaviviruses*, *Coltivirus* i *Nairovirus*), bakterijske infekcije (*Spirochetes*, *Rickettsiae*, *Francisella* spp.) i bolesti izazvane protozoama (*Babesia* spp.) (Goodman i sar., 2005). U praksi se upotreba repelenata pokazala kao najefikasniji način za zaštitu zdravlja ljudi i životinja od krpelja. U tu svrhu su se u prošlosti najčešće upotrebljavali hemijski repelenti među kojima prednjače piretroidi. Međutim, dokazano je da upotreba ove vrste supstanci može izazvati poremećaje u funkciji različitih sistema organa kod ljudi (Yang i sar., 2002), kao i negativne promene u ponašanju i toksikozi kod životinja (Buczek i sar., 2015; Galbiati Terçariol i Godinho, 2011). Takođe, dugotrajna upotreba i/ili primena neadekvatnih doza hemijskih repelenata može rezultirati razvojem rezistentnosti insekata prema ovim hemikalijama (Buczek i sar., 2015).

U skladu sa navedenim, poslednjih godina se beleži porast broja istraživanja u kojima se traga za prirodnim supstancama sa repelentnim svojstvima. U naučnoj literaturi se mogu naći brojni podaci o repelentnim svojstvima ekstrakta piretrina dobijenog iz cveta *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Insekticidno dejstvo piretrinskog ekstrakta je dokazano na širokom spektru insekata (Davies i sar., 2007; Niebuhr i sar., 2014; Silcox i Roth, 1995), pri čemu je ekstrakt korišćen u obliku rastvora za raspršivanje ili je adsorbovan na tekstilni materijal. U literaturi su opisane i metode impregnacije tekstilnih materijala repelentnim supstancama uključujući: metodu iscrpljenja (Khoobdel i sar., 2006), metodu raspršivanja (Eamsila i sar., 1994; Evans i sar., 1990; Mount i Snoddy, 1983) i metode koje obezbeđuju produženo repelentno dejstvo impregniranih materijala (metoda sa premazom polimera (Faulde i Uedelhoven, 2006; Faulde i sar., 2003) i metoda mikroenkapsulacije (N'Guessan i sar., 2008; Yao i sar., 2015)). Većina konvencionalnih metoda za impregnaciju tekstila repelentima poseduje nedostatke od kojih su najbitniji: proizvodnja velikih količina otpadnih voda (Faulde i sar., 2003; Khoobdel i sar., 2006; Sum i sar., 2011), upotreba organskih rastvarača,

potreba za velikim količinama aktivne supstance i činjenica da impregnirana aktivna supstanca najčešće ostaje na samoj površini vlakana (Faulde i Uedelhoven, 2006).

Impregnacija natkritičnim fluidima predstavlja veoma atraktivnu metodu čijim je korišćenjem moguće prevazići ograničenja konvencionalnih procesa impregnacije. Glavne prednosti natkritične impregnacije jesu odsustvo organskih rastvarača, odsustvo otpadnih voda, mogućnost rada na relativno niskim temperaturama, kao i mogućnost rada sa hidrofobnim supstancama koje ne mogu biti impregnirane vodenim rastvorima ili suspenzijom (Dias i sar., 2011; Zizovic i sar., 2014). Takođe, ovom metodom se može postići ravnomerna raspodela aktivne komponente po čitavoj zapremini polimernog supstrata. Obzirom da natkritične fluide odlikuju visoke vrednosti gustine, bliske gustini tečnosti, dok im je difuzivnost bliska difuzivnosti gasova, lako prodiru u čvrst materijal, što ih čini veoma pogodnim rastvaračima u ovom procesu (Dias i sar., 2011; Zizovic i sar., 2014). Separacija natkritičnog fluida od aktivne supstance i nosača je jednostavna i postiže se dekompresijom, pri čemu natkritični fluid prelazi u stanje gasa i napušta sistem dok aktivna komponenta ostaje zarobljena u materijalu. Proizvod željenih karakteristika se može dobiti variranjem operativnih parametara (temperatura, pritisak, vreme, brzina dekompresije) (Ivanovic i sar., 2016; Marković i sar., 2015; Milovanovic i sar., 2016, 2015a).

U okviru ove disertacije, ispitana je mogućnost impregnacije odabranih čvrstih nosača ekstraktom piretrina definisanog sastava (aktivne komponente: piretrin I i II, cinerin I i II, jasmolin I i II), primenom natkritičnog ugljenik(IV)-oksida, a u cilju dobijanja materijala sa repelentnim svojstvima za različite namene. U naučnoj literaturi postoji dosta podataka o insekticidnim svojstvima ekstrakta piretrina. S druge strane, nema podataka o repelentnoj aktivnosti čvrstih nosača koji su impregnirani ekstraktom piretrina primenom natkritičnog ugljenik(IV)-oksida.

Kao čvrsti nosači za impregnaciju pod visokim pritiscima u ovoj disertaciji korišćeni su: pamučna tkanina, polipropilenski netkani materijal, poliamidna tkanina, poliamidna nanovlakna i acetat celuloze u formi granula i filmova.

Ciljevi istraživanja ove doktorske disertacije se mogu grupisati na sledeći način:

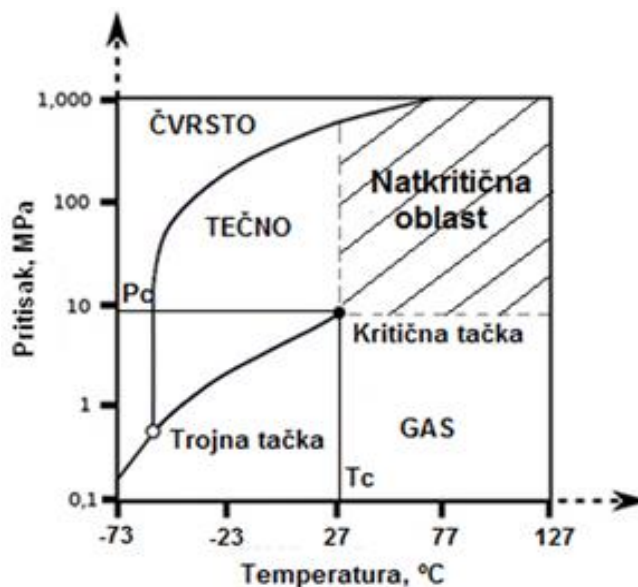
- Određivanje rastvorljivosti ekstrakta piretrina u natkritičnom ugljenik(IV)-oksidu pri različitim operativnim uslovima (pritisak, temperatura) i korelacija dobijenih podataka postojećim polu-empirijskim modelima.
- Optimizacija procesa natkritične impregnacije pamučne tkanine ekstraktom piretrina u cilju dobijanja finalnog proizvoda u skladu sa preporučenim granicama repelentne supstance za odeću i provera repelentnog dejstva impregniranog tekstilnog materijala protiv krpelja.
- Optimizacija procesa impregnacije polipropilenskog netkanog materijala, poliamidne tkanine, poliamidnih nanovlakana i acetata celuloze u formi granula i filmova u cilju dobijanja funkcionalizovanih materijala sa repelentnim dejstvom i visokim sadržajem ekstrakta piretrina.
- Ispitivanje uticaja procesa natkritične impregnacije na strukturne, morfološke i termičke karakteristike materijala (polipropilen)skog netkanog materijala, poliamidne tkanine, poliamidnih nanovlakana i acetata celuloze u formi granula i filmova) sledećim metodama: FT-IR, Hg porozimetrija, FE-SEM i DSC.
- Ispitivanje kinetike otpuštanja ekstrakta piretrina iz impregniranih čvrstih nosača: polipropilenskog netkanog materijala, poliamidne tkanine, poliamidnih nanovlakana i acetata celuloze u formi granula i filmova.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. NATKRITIČNI FLUIDI

2.1.1. Karakteristike natkritičnih fluida

Dijagram zavisnosti stanja fluida od temperature i pritiska prikazuje oblasti koje odgovaraju stanjima čvrste, tečne i gasovite faze (Slika 1). Faze su razdvojene krivama promena stanja koje se seku u tzv. trojnoj tački. Kriva isparavanja (kriva koja razdvaja oblasti gasovite i tečne faze) se završava u kritičnoj tački u kojoj nestaje razlika između ove dve faze. Kritična tačka je karakterisana uslovima kritične temperature i kritičnog pritiska (T_c , P_c). Za fluid koji se nalazi na temperaturi i pritisku iznad kritičnih vrednosti kažemo da se nalazi u natkritičnom stanju. Iznad kritične tačke, daljim povećanjem temperature, fluid se ne može prevesti u gas, niti se daljim povećanjem pritiska može prevesti u tečnost.



Slika 1. Fazni dijagram za CO₂

U Tabeli 1 je dat prikaz natkritičnih fluida koji se najčešće primenjuju. Među navedenim fluidima najširu primenu ima upravo CO₂ zbog svojih optimalnih karakteristika: nezapaljiv je, nije toksičan, hemijski je inertan i dostupan je u

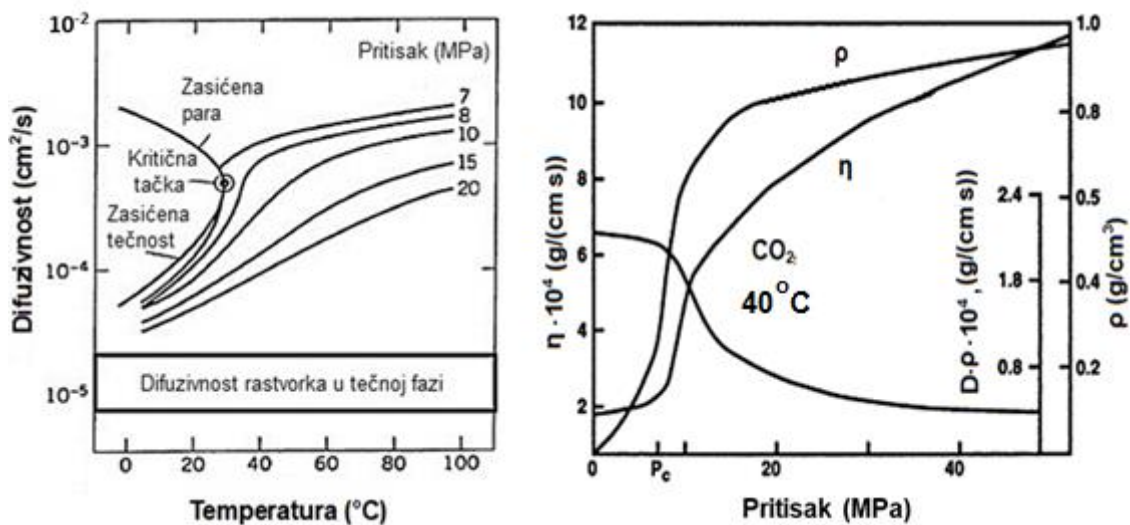
viskom procentu čistoće po pristupačnoj ceni (Reverchon i De Marco, 2006). Takođe, CO₂ ima povoljne kritične parametre (31,1 °C i 7,38 MPa) usled čega se veoma lako prevodi u natkritično stanje i može se efikasno koristiti u procesima koji se izvode na niskim temperaturama (35-60 °C). Natkritični CO₂ (nkCO₂) se iz sistema jednostavno uklanja dekompresijom do atmosferskog pritiska.

Tabela 1. Vrednost kritičnih parametara fluida koji se najčešće koriste u procesima pod visokim pritiscima

Fluid	Kritična temperatura (T_c, °C)	Kritični pritisak (P_c, MPa)	Kritična zapremina (V_c, cm³/mol)
Voda	373,95	22,06	55,95
Freon	28,90	3,87	198,57
CO ₂	31,10	7,39	94,07
Azot	-146,95	3,40	90,10
Propan	96,65	4,25	200,00
Amonijak	132,25	11,35	72,47

NkCO₂ je odličan rastvarač za lipofilne i nepolarne komponente. Pogodan je rastvarač za jedinjenja male molekulske mase (moć rastvaranja opada sa porastom molekulske mase). Takođe, poseduje afinitet prema oksigenovanim organskim jedinjenjima srednje molekulske mase dok se proteini, polisaharidi i šećeri ne rastvaraju u nkCO₂ (Brunner, 2005).

Natkritične fluide odlikuje neuobičajeno velika kompresibilnost, što znači da se malim promenama pritiska može lako kontrolisati gustina fluida. Takođe, odlikuju ih visoke vrednosti gustine, bliske gustini tečnosti, dok im je difuzivnost bliska gasovima zbog čega poseduju i veliku moć rastvaranja. S druge strane, vrednosti viskoziteta fluida u natkritičnom stanju su niske i bliske viskozitetu gasova dok im je površinski napon jednak nuli obzirom da ne postoji ravnoteža para-tečnost. Navedene specifične veličine natkritičnih fluida omogućavaju njihovo lako prodiranje u različite materijale.



Slika 2. Fizičko-hemijske karakteristike CO₂ u zavisnosti od pritiska i/ili temperature: a) difuzivnost (Mc Hugh i Krukonis, 1986) i b) viskoznost, gustina i difuzivnost (Brunner, 1994)

Na svojstva natkritičnih fluida se može uticati podešavanjem temperature, pritiska ili promenom sastava fluida (Kiran i Balkan, 1994). Na Slici 2 se može uočiti da u oblasti neposredno iznad kritične tačke, veoma male promene pritiska i/ili temperature dovode do značajnih promena gustine CO₂ a samim tim i veličina koje zavise od gustine (rastvorljivost, dipolni momenat, dielektrična konstanta, koeficijent fugaciteta) (Cunico i Turner, 2017). Kombinacija jedinstvenih karakteristika nkCO₂ pruža mogućnost za razvoj procesa ekstrakcije, prečišćavanja i rekristalizacije supstanci i proizvodnju novih proizvoda koji se ne mogu dobiti konvencionalnim tehnologijama prerade (Krukonis, 1998). Porast temperature u natkritičnoj oblasti dovodi do značajnog smanjenja gustine rastvarača što može dovesti do pada rastvorljivosti rastvorka. Međutim, moguće je da porast napona pare rastvorka usled više temperature ima veći uticaj na njegovu rastvorljivost od smanjenja gustine rastvarača, pa je i porast rastvorljivosti sa porastom temperature moguć (Brunner, 2005).

Upravo zbog svojih specifičnih karakteristika i doprinosa koji njihova primena ima u smanjenju industrijskog otpada, natkritični fluidi se nazivaju "zelenim rastvaračima" (Peach i Eastoe, 2014). Oni se uspešno primenjuju u različitim oblastima proizvodnje i prerade na industrijskom nivou (industriji hrane i

pića, tekstilnoj, drvno-prerađivačkoj, farmaceutskoj, biohemijskoj, polimernoj i petrohemijskoj industriji).

2.1.2. Primena CO₂

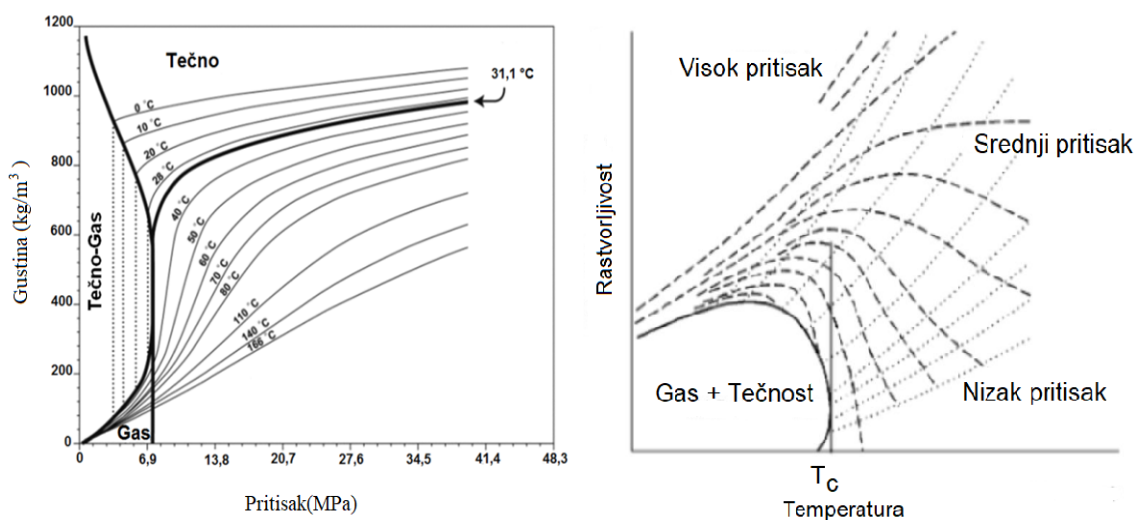
Procesi koji uključuju primenu CO₂ se mogu klasifikovati u četiri grupe u skladu sa ulogom CO₂: procesi u kojima se CO₂ koristi kao rastvarač/kosolvent, procesi u kojima CO₂ ima ulogu anti-rastvarača, procesi u kojima je CO₂ rastvorak i procesi sušenja u nkCO₂. Pregled nekih od najvažnijih primena CO₂ prikazan je u Tabeli 2. Navedeni procesi koriste specifične karakteristike natkritičnih fluida, kao što su velika moć rastvaranja, velika difuznost i odsustvo površinskog napona, a u cilju dobijanja željenih proizvoda (Reverchon i sar., 2006).

Tabela 2. Potencijalna primena CO₂ (Girotra i sar., 2013; Temelli, 2018)

CO ₂			
Kao rastvarač	Kao anti-rastvarač	Kao rastvorena supstanca	NkCO ₂ u procesu sušenja
<ul style="list-style-type: none">Natkritična ekstrakcija	<ul style="list-style-type: none">Gasoviti anti-rastvarač	<ul style="list-style-type: none">Čestice iz rastvora zasićenih gasom	<ul style="list-style-type: none">Sušenje alko-ili aceto-gelova
<ul style="list-style-type: none">Natkritična impregnacija	<ul style="list-style-type: none">Natkritični anti-rstvarač	<ul style="list-style-type: none">Atomizacija pomoću natkritičnih fluida	
<ul style="list-style-type: none">Brza ekspanzija natkritičnih rastvora	<ul style="list-style-type: none">Poboljšana disperzija rastvora pomoću natkritičnog fluida		

2.1.2.1. CO₂ kao rastvarač

Poznavanje podataka o rastvorljivosti aktivne supstance u natkritičnom fluidu je neophodno kako bi se odredili optimalni operativni uslovi za projektovanje procesa (ekstrakcija, impregnacija, sušenje) (Sovová i Jez, 1994). Naime, pravilnim odabirom procesnih parametara (pritisak, temperatura) potencijal rastvaranja supstance u natkritičnom fluidu se može prilagoditi konkretnom procesu (Slika 3).



Slika 3. Promene sa pritiskom i temperaturom: a) gustine CO₂ (DeSimone, 2002) i b) rastvorljivosti slabo isparljivih jedinjenja (Brunner, 1994)

Tehnike za merenje rastvorljivosti supstance u natkritičnom fluidu se mogu podeliti na statičke i dinamičke (Knox, 2005). Pri statičkom merenju rastvorljivosti supstance koja se rastvara i rastvarač su smešteni u zatvorenom sudu i proces rastvaranja se odvija u šaržnim uslovima. Kod ove metode je moguće koristiti mešanje kako bi se konvekcijom ubrzalo uspostavljanje ravnotežnog stanja. Dinamičke metode se mogu klasifikovati kao recirkulacione, protočne i saturacione. Recirkulacione metode su slične statičkim s tim što sistemi poseduju spoljašnju recirkulacionu petlju koja ubrzava uspostavljanje ravnotežnog stanja. Protočne metode podrazumevaju cirkulaciju rastvarača i rastvorene supstance unutar sistema i van njega. Pri izvođenju saturacione metode se u sud (ćeliju) najpre smešta rastvorak. Zatim se kontinualnom cirkulacijom rastvarača kroz sud i adekvatnim

kontaktnim vremenom obezbeđuje da faza koja napušta ćeliju bude zasićena rastvorenim supstancom (Knox, 2005).

Matematički modeli za korelaciju rastvorljivosti supstanci u natkritičnom fluidu

Direktna eksperimentalna određivanja rastvorljivosti supstanci u natkritičnom fluidu na visokim pritiscima traju dugo i iziskuju upotrebu skupe opreme (Bian i sar., 2011). Usled toga se u praksi često koriste modeli za predviđanje rastvorljivosti kako bi se smanjio broj eksperimentalnih određivanja. Prvi pristup predstavljanja i predviđanja podataka o rastvorljivosti je zasnovan na korišćenju jednačina stanja koje zahtevaju poznavanje fizičkih svojstava (za kubne jednačine stanja su potrebni makroskopska kritična svojstva i pritisak sublimacije). Drugi pristup predviđanja rastvorljivosti je polu-empirijski i znatno jednostavniji obzirom da se zasniva na minimizaciji greške između vrednosti rastvorljivosti izračunatih korišćenjem određenog modela i eksperimentalnih vrednosti, pri čemu je od fizičkih veličina potrebno poznavanje pritiska, temperature i gustine čistog rastvarača.

Prvu polu-empirijsku jednačinu koja prikazuje logaritamsku zavisnost rastvorljivosti od gustine natkritičnog fluida pod izoternim uslovima predložio je Stahl (Stahl i sar., 1978) (Tabela 3). Ubrzo zatim je Chrastil (Chrastil, 1982) modifikovao ovu jednačinu, uzimajući u obzir i uticaj temperature na rastvorljivost rastvorka (Tabela 3). Od tada je značajan broj naučnika predložio različite modele u cilju poboljšanja korelacija rastvorljivosti supstanci za koje su prethodni modeli pokazali velika odstupanja. U nedavno objavljenoj studiji, Si-Moussa i saradnici (Si-Moussa i sar., 2017) su prikazali detaljan pregled do sada poznatih polu-empirijskih jednačina za korelaciju rastvorljivosti supstanci u natkritičnom fluidu. Neke od njih su prikazane u Tabeli 3, gde je rastvorljivost supstance u natkritičnom fluidu prikazana kao molska frakcija (y). Razlike između do sada predloženih modela za korelaciju podataka o rastvorljivosti se zasnivaju na različitom broju parametara modela (tri-deset) i činjenici da se u nekim modelima sreće kompleksna nelinearna logaritamska zavisnost rastvorljivosti rastvorka i gustine natkritičnog fluida (Si-Moussa i sar., 2017).

Chrastil-ova jednačina je izvedena uz sledeće pretpostavke: molekuli rastvorka stupaju u interakciju sa molekulima ugušćenog gasa i obrazuju rastvorni kompleks koji je u ravnoteži sa gasom. Ukoliko jedan molekul rastvorka X stupa u interakciju sa k molekula gasa Y kako bi se obrazovao jedan molekul rastvorljivog kompleksa XY_k koji je u ravnoteži sa sistemom, važi:



$$K = \frac{[XY_k]}{[X][Y]^k} \quad (2)$$

$$\ln K + \ln[X] + k \ln[Y] = \ln[XY_k] \quad (3)$$

gde je $[X]$ molarna koncentracija pare rastvorka, $[Y]$ je molarna koncentracija gasa i $[XY_k]$ je molarna koncentracija kompleksa. K je konstanta ravnoteže koja može biti izražena kao:

$$\ln K = \frac{\Delta H_{solv}}{RT} + q_s \quad (4)$$

gde je ΔH_{solv} toplota rastvaranja, q_s konstanta, R univerzalna gasna konstanta i T (K) je temperatura. Molarna koncentracija pare rastvorka $[X]$ se može aproksimirati Clapeyron-Clausius-ovom jednačinom:

$$\ln[X] = \frac{\Delta H_{vap}}{RT} + q_v \quad (5)$$

gde je ΔH_{vap} toplota isparavanja rastvorka dok je q_v konstanta. Obzirom da je u najvećem broju slučajeva koncentracija pare rastvorka $[X]$ znatno manja od koncentracije kompleksa ($[Y][XY_k]$), kombinacijom jednačina (3), (4) i (5) se može doći do jednačine:

$$\frac{\Delta H}{RT} + q + k \ln[Y] = \ln[XY_k] \quad (6)$$

gde je ΔH ukupna toplota procesa ($\Delta H = \Delta H_{solv} + \Delta H_{vap}$), dok je $q = q_s + q_v$.

Molarna koncentracija se može prevesti u masenu na sledeći način :

$$[XY_k] = \frac{R}{M_X + kM_Y} \quad (7)$$

gde je R masena koncentracija rastvorka u natkritičnom fluidu (g/dm^3) i:

$$[Y] = \frac{\rho}{M_Y} \quad (8)$$

gde je ρ je gustina fluida (g/dm^3), a M_X i M_Y su molarne mase rastvorka i gasa.

Iz jednačina (6), (7) i (8), dobija se:

$$\frac{\Delta H}{RT} + q + k \ln \rho - k \ln M_Y = \ln R - \ln[M_X + k M_Y] \quad (9)$$

Iz jednačine (9) se dobija Chrastil-ova jednačina:

$$R = \rho^k \exp\left(\frac{A}{T} + B\right) \quad (10)$$

gde su A i B konstante rastvorljivosti. Konstanta A predstavlja funkciju entalpije rastvaranja i entalpije isparavanja ($A = \Delta H/R$), dok je konstanta B u funkciji k i molarnih masa rastvoraka i natkritičnog fluida ($B = \ln(M_X + kM_Y) + q - k \ln M_Y$). Prednost korišćenja Chrastil-ove jednačine se ogleda u jednostavnosti obzirom da uključuje pretpostavku da je vrednost parametra k konstantna i nezavisna od vrednosti gustine i temperature. Takođe, Chrastil je utvrdio je da je logaritamska zavisnost između gustine i rastvorljivosti linearna i za relativno visoke koncentracije rastvorka ($100\text{-}200 \text{ g}/\text{dm}^3$). S druge strane, nedostatak ovog modela predstavljaju činjenice da nije validan za širok opseg temperatura, kao ni za primenu u slučaju visokih vrednosti rastvorljivosti rastvorka (većim od $200 \text{ g}/\text{dm}^3$), kada gustina u jednačini mora biti korigovana.

Adachi i Lu (Adachi i Lu, 1983) su modifikovali Chrastil-ovu jednačinu tako što je parametar k kao postao funkcija gustine:

$$R = \rho^{e_0 + e_1 \cdot \rho + e_2 \cdot \rho^2} \exp\left(\frac{A}{T} + B\right) \quad (11)$$

Del Valle i Aguilera su predložili još jedan način modifikacije Chrastil-ove jednačine (Del Valle i Aguilera, 1988). Modifikovana jednačina uključuje zavisnost toplote isparavanja od temperature, dok je parametar k ostao nezavistan od temperature:

$$R = \rho^k \exp\left(\frac{A}{T} + B + \frac{C}{T^2}\right) \quad (12)$$

Mendez-Santiago i Teja su predložili linearan izraz zasnovan na teoriji razblaženih rastvora za korelaciju rastvorljivosti u natkritičnom fluidu (Tabela 3, Mendez-Santiago i Teja¹) (Méndez-Santiago i Teja, 1999). Obzirom da predloženi model zahteva poznavanje pritiska sublimacije rastvorka (P^{sub}), što u većini slučajeva ne predstavlja dostupan podatak, naučnici su dodatno modifikovali ovu jednačinu. Pritisak sublimacije je aproksimiran Clapeyron-Clausius-ovom jednačinom (Tabela 3, Mendez-Santiago i Teja²) (Méndez-Santiago i Teja, 1999).

Jouyban i saradnici su predložili još jedan model za korelaciju rastvorljivosti zasnovan na gustini natkritičnog fluida (Tabela 3) (Jouyban i sar., 2001). Autori su uveli zavisnost rastvorljivosti rastvorka od pritiska kao polinoma drugog stepena kombinovanih uticaja pritiska i temperature (Tabela 3).

Obzirom da još uvek ne postoji model koji bi sa zadovoljavajućom tačnošću korelisao podatke o rastvorljivosti svih rastvoraka u natkritičnom fluidu, naučnici i dalje razvijaju nove modele (Si-Moussa i sar., 2017).

Tabela 3. Modeli za korelisanje rastvorljivosti supstanci u natkritičnom fluidu

(Ardjmand i sar., 2014; Si-Moussa i sar., 2017)

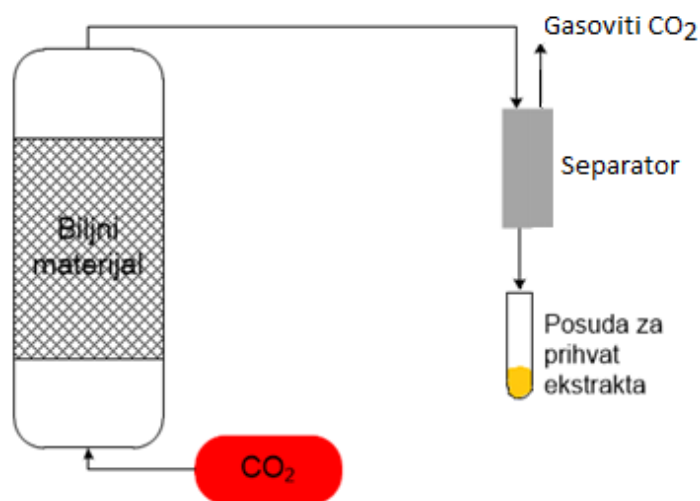
Stahl i saradnici	$\ln y = B + k \ln \rho$	(Stahl i sar., 1978)
Chrastil	$\ln y = B + k \ln \rho + \frac{A}{T}$	(Chrastil, 1982)
Adachi i Lu	$\ln y = B + (e_0 + e_1\rho + e_2\rho^2) \ln \rho + \frac{A}{T}$	(Adachi i Lu, 1983)
Del Valle i Aguilera	$\ln y = B + k \ln \rho + \frac{A}{T} + \frac{C}{T^2}$	(Del Valle i Aguilera, 1988)
Mendez-Santiago i Teja ¹	$T \ln\left(\frac{y P}{P^{sub}}\right) = B + A\rho$	(Méndez-Santiago i Teja, 1999)
Mendez-Santiago i Teja ²	$T \ln(y P) = B' + A'\rho + C'T$	(Méndez-Santiago i Teja, 1999)
Jouyban i saradnici	$\ln y = e_0 + e_1P + e_2P^2 + e_3PT + e_4\frac{T}{P} + e_5 \ln \rho$	(Jouyban i sar., 2001)

* y - molska frakcija rastvorka; ρ (kg/m^3)-gustina rastvarača; T (K)-temperatura; P (bar)- pritisak; P^{sub} - pritisak sublimacije; $k, A, B, C, A', B', C', e_{i,i=0,5}$ - parametri modela.

Natkritična ekstrakcija

Natkritična ekstrakcija (NKE) predstavlja operaciju razdvajanja supstanci zasnovanu na rastvorljivosti jedinjenja u natkritičnom fluidu uz njihovu naknadnu separaciju od rastvarača (Slika 4). NKE supstanci iz biljnih materijala je poslednjih decenija postala veoma popularana metoda zahvaljujući prednostima u odnosu na konvencionalne tehnike izolacije prirodnih supstanci. Prednost ove metode je visoka selektivnost prema pojedinim klasama jedinjenja koja je kontrolisana promenom gustine natkritičnog fluida, tj. odabirom odgovarajućih procesnih

parametara (pritisak, temperatura). Nakon separacije ekstrakta od CO₂, dobijaju se proizvodi koji ne sadrže tragove rastvarača, što ih čini pogodnim za primenu u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Povoljne vrednosti kritičnih parametara CO₂ (P_c=7,38 MPa i T_c=31,1 °C) omogućavaju odigravanje procesa ekstrakcije na niskim temperaturama što je od izuzetne važnosti za termolabilna jedinjenja kao što su terpeni (Reverchon, 1997). Usled slabe moći rastvaranja polarnih jedinjenja, često se umesto čistog nkCO₂ koriste smeše nkCO₂ i drugih rastvarača (kosolvenata). Iako kosolvent ima pozitivan efekat jer sa jedne strane povećava rastvorljivost supstanci od interesa u procesu ekstrakcije, sa druge strane smanjuje selektivnost nkCO₂ (Cavero i sar., 2006).



Slika 4. Šematski prikaz procesa natkritične ekstrakcije

Metoda NKE iz *Chrysanthemum cinerariifolium* omogućava dobijanje ekstrakta višeg kvaliteta u odnosu na ekstrakt dobijen konvencionalnim tehnikama ekstrakcije. (Otterbach i Wenclawiak, 1999; Wenclawiak i Otterbach, 2000). Pan i saradnici (Pan i sar., 1995) su ispitivali uticaj pritiska na ekstrakciju iz *Chrysanthemum cinerariaefolium* u opsegu pritiska od 8,3-25 MPa. Najveći prinos piretrina I i II (0,22%) postignut je pri najnižem pritisku, dok je povećanje pritiska ekstrakcije na 13,8 MPa i gustine nkCO₂ sa 0,337 g/cm³ na 0,768 g/cm³ izazvalo smanjenje prinosa piretrina I i II (0,13%). U istoj studiji je utvrđeno da temperatura

ekstrakcije ne bi trebalo da bude veća od 40 °C kako ne bi došlo do razgradnje piretrina (Pan i sar., 1995). Kiriamiti i saradnici (Kiriamiti i sar., 2003a) su optimizovali proces ekstrakcije piretrina u polu-industrijskom postrojenju koje se sastojalo od ekstraktora i tri separatora. Temperatura ekstrakcije je iznosila 20 °C ili 40 °C, dok je temperatura u separatorima održavana na 40 °C jer pri nižoj temperaturi nije bilo moguće sakupiti ekstrakt zbog prevelike gustine. Variranjem pritiska u ekstraktoru (7-25 MPa) je pokazano da ekstrakcija u nkCO₂ (10 MPa) rezultuje višim prinosom piretrina (~7,2%) dok se ekstrakcijom u tečnom CO₂ postiže veća selektivnost (Kiriamiti i sar., 2003b).

Ekstrakcija aktivnih komponenti iz različitih biljnih sirovina korišćenjem natkritičnih fluida se na industrijskom nivou uspešno primenjuje već nekoliko decenija (Knez i sar., 2010). Primenom nkCO₂ se industrijski vrši ekstrakcija iz hmelja, kao i kofeina iz kafe i čaja (Capuzzo i sar., 2013). NKE se primenjuje za izolovanje masnih i etarskih ulja koja se dalje koriste u prehrambenoj, farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji (Knez i sar., 2010). Primenom natkritičnih fluida se na industrijskom nivou vrši uklanjanje pesticida iz pirinča (Gamse, 2005). Takođe, natkritični fluidi se koriste na industrijskom nivou u procesima hemijskog čišćenja (McHardy i Sawan, 1998), u procesima sterilizacije (Perrut, 2012), kao i u procesima sečenja mlazom (Shen i sar., 2011).

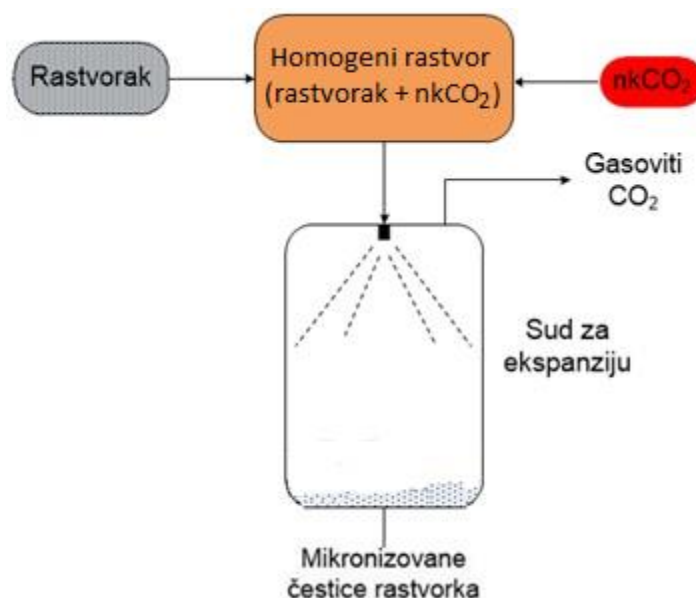
Impregnacija u natkritičnim uslovima

Natkritična impregnacija (NKI) se pokazala kao superiorna metoda u impregnaciji polimera aktivnim supstancama u odnosu na konvencionalne tehnike impregnacije. Glavne prednosti ove metode se ogledaju u mogućnosti ravnomerne raspodele aktivne komponente po čitavoj zapremini supstrata, kao i u činjenici da u ovom procesu nema generisanja otpadne vode i upotrebe organskih rastvarača. Takođe, potrebe za energijom su niže u poređenju sa konvencionalnim procesima impregnacije (Dias i sar., 2011; Zizovic i sar., 2014). Primenom NKI je moguće funkcionalizovati veliki broj prirodnih i sintetskih polimernih supstrata u različitim formama obzirom da nkCO₂ veoma lako difunduje u polimernu mrežu usled odsustva površinskog napona i visokih vrednosti koeficijenata difuzije (Marković i sar., 2015; Milovanovic i sar., 2016, 2015a).

Proces impregnacije primenom tehnologije natkritičnog fluida se industrijski primenjuje za impregnaciju drveta (Cookson i sar., 2009), kao i za tzv. suvo bojenje tekstila dry-dye tehnologijom (Zizovic i sar., 2014). Proces NKI je detaljno diskutovan u poglavlju 2.1.3.

Brza ekspanzija natkritičnih rastvora

Ova metoda je pogodna za smanjenje veličine čestica (mikronizaciju), rekristalizaciju (Foster i sar., 2003) kao i za mikroenkapsulaciju lekova polimerima u cilju kontrolisanog otpuštanja (Vemavarapu, 2002). Najpre je supstancu od interesa neophodno rastvoriti u natkritičnom fluidu do formiranja homogenog rastvora. Zatim se brzom dekompresijom kroz mlaznicu indukuje nukleacija rastvorka (Slika 5) (Vemavarapu, 2002). Tokom ekspanzije se gustina i moć rastvaranja CO₂ značajno smanjuju, što dovodi do stanja presićenosti rastvorka i taloženja čestica aktivne supstance u ekspanzionom sudu (Foster i sar., 2003).



Slika 5. Šematski prikaz procesa brze ekspanzije natkritičnih rastvora (*engl. Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS)*)

Period formiranja i rasta kristala je veoma kratak, pri čemu nastaju čestice neuniformne veličine (Girotra i sar., 2013). Željena raspodela veličine čestica se

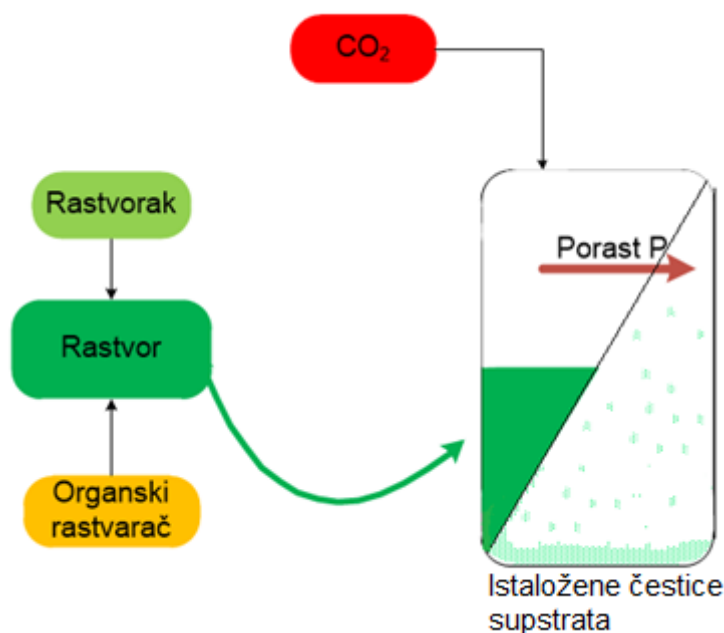
može postići optimizacijom procesnih parametara, kao što su temperatura, pritisak i geometrija mlaznice otvora (Girotra i sar., 2013).

2.1.2.2. CO₂ kao anti-rastvarač

Dok se niska rastvorljivost nekih supstanci u ugušćenom gasu (najčešće CO₂) smatra nedostatkom, u narednim metodama je ova karakteristika iskorišćena kao prednost kada se CO₂ koristi kao anti-rastvarač. Sposobnost CO₂ da se rastvara u organskim rastvaračima i ekspanduje ih, čime smanjuje njihovu moć rastvaranja, omogućava korišćenje CO₂ za taloženje čvrstih materija iz organskih rastvora (Foster i sar., 2003).

Gasoviti anti-rastvarač

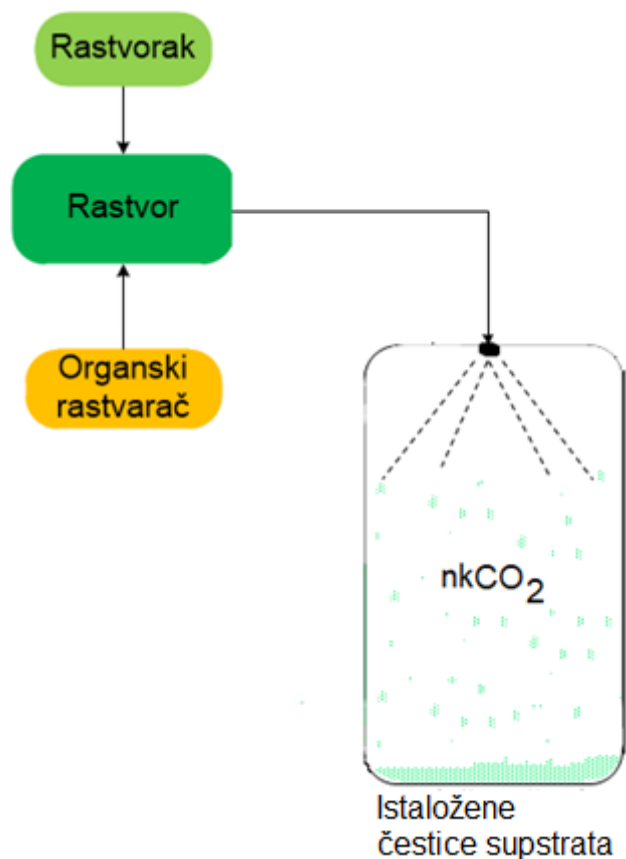
Ovaj process je uspešno primenjen pri mikronizaciji farmaceutskih biomolekula (Dehghani i Foster, 2003; Thiering i sar., 2000). Takođe, tehnika je posebno pogodna za mikronizaciju polimera obzirom da je većina njih nerastvorna u natkritičnim fluidima (Girotra i sar., 2013). Proces se zasniva na trojnom sistemu sačinjenom od polimera, tečnog organskog rastvarača i gasa kao anti-rastvarača (CO₂) (Dehghani i Foster, 2003). U ovom procesu CO₂ ne mora biti u natkritičnom stanju. Nakon rastvaranja polimera u odabranom organskom rastvaraču rastvor se smešta u komoru u koju se zatim ubrizgava gas kao antirastvarač. Usled porasta koncentracije gasa u rastvoru sa porastom pritiska dolazi do taloženja čestica supstrata (Slika 6). Veličina čestica dobijenih ovom metodom (~1-30 μm) zavisi od prečnika mlaznice i njene dužine (Girotra i sar., 2013).



Slika 6. Šematski prikaz procesa mikronizacije gde CO₂ ima ulogu gasovitog anti-rastvarača (engl. Gas Anti-Solvent system (GAS))

Natkritični anti-rastvarač

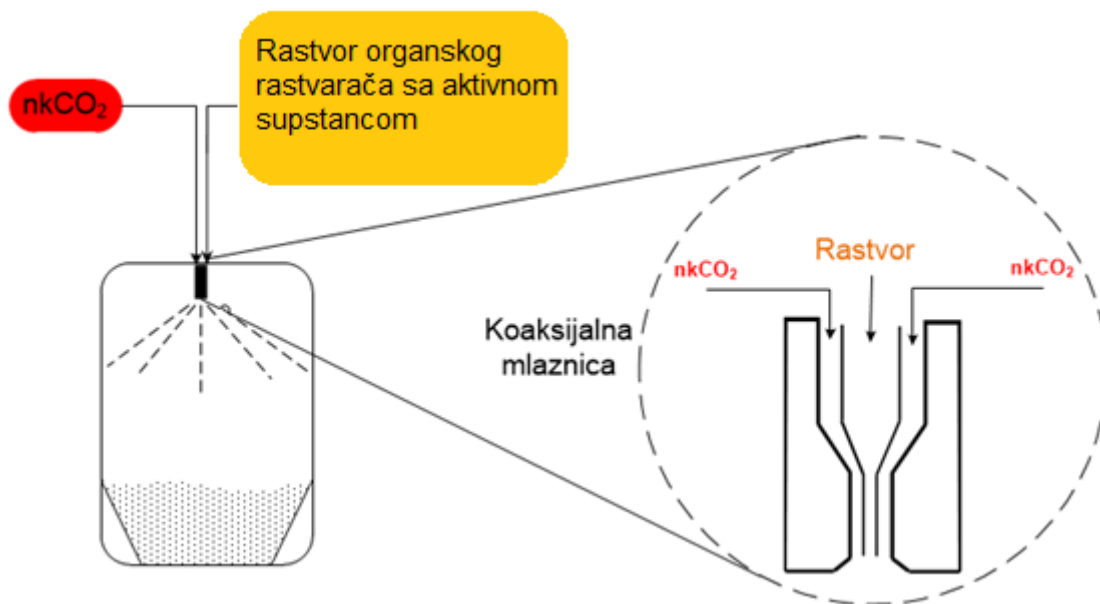
Ova tehnika takođe podrazumeva prvenstveno rastvaranje aktivne supstance (lek, polimer itd.) u tečnom rastvaraču. Potom se rezultujući rastvor raspršuje u komoru koja sadrži natkritični fluid kao anti-rastvarač (Slika 7) (Girotra i sar., 2013). Usled toga se lek/polimer taloži u sistemu dok se smeša organskog rastvarača i nkCO_2 izvode iz njega. Pre potpune dekompresije se uvodi svež CO₂ kako bi se iz istaloženih čestica uklonili ostaci organskog rastvarača (Foster i sar., 2003). Prednost ove metode u odnosu na prethodnu je u tome što se može postići brži kontakt dva medijuma, anti-rastvarača i tečnog rastvora, što pomaže ubrzavanju procesa nukleacije i rasta i pogoduje formiranju sitnijih čestica. Faktori koji utiču na veličinu čestica su brzina mešanja ulazne disperzije, pritisak CO₂ i polarnost rastvorene supstance i organskog rastvarača. (Girotra i sar., 2013).



Slika 7. Šemtatski prikaz procesa u kome $nkCO_2$ ima ulogu anti-rastvarača (engl. *Supercritical Anti-Solvent System (SAS)*)

Poboljšana disperzija rastvora pomoću natkritičnog fluida

Ova metoda podrazumeva kontakt rastvora (u organskom i/ili vodenom rastvaraču) i $nkCO_2$ (anti-rastvarač) korišćenjem koaksijalne mlaznice (Vemavarapu, 2002). Mešanje $nkCO_2$ i rastvora velikom brzinom se odvija neposredno pre izlaza iz mlaznice (Slika 8). Ovakvim kontaktom se postižu visoke vrednosti koeficijenta prenosa mase, što doprinosi bržoj nukleaciji i formiranju čestica manjih dimenzija i sa nižim stepenom aglomeracije u poređenju sa ostalim anti-rastvarač metodama (Mishima, 2008). Istaložene čestice ne sadrže ostatke organskog rastvarača. Ova metoda se uspešno koristi za inkapsulaciju molekula velike molekulske mase kao što su proteini i peptidi (Girotra i sar., 2013).

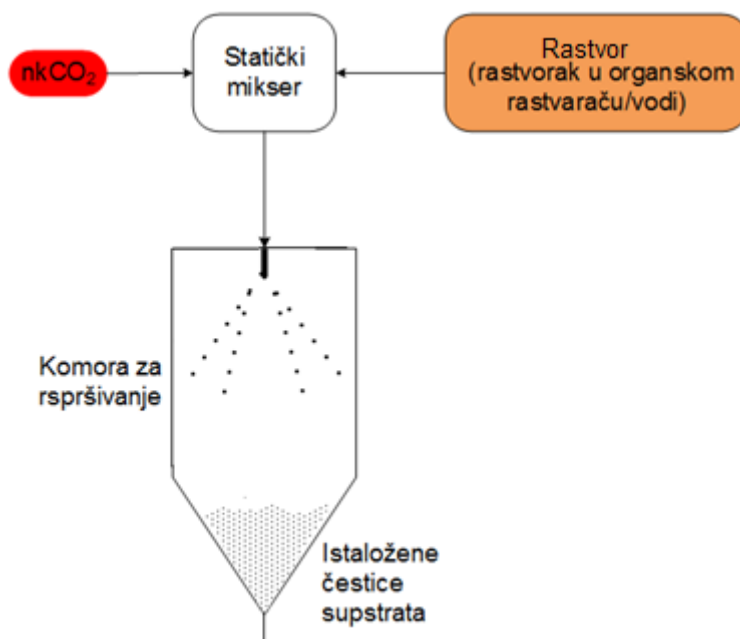


Slika 8. Šematski prikaz poboljšane disperzije rastvora pomoću natkritičnog fluida (engl. *Solution-Enhanced Dispersion by Supercritical fluid, SEDS*)

2.1.2.3. CO₂ kao rastvorak

Čestice iz rastvora zasićenih gasom

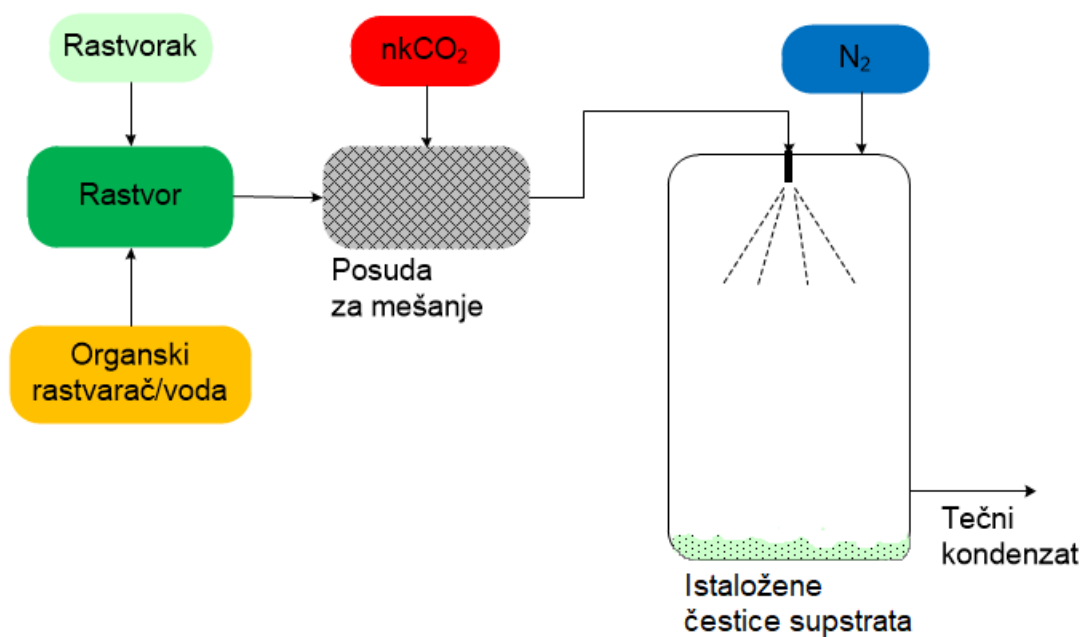
U ovom procesu, natkritični fluid predstavlja rastvorak u rastvoru (ili suspenziji) aktivne supstance u organskom rastvaraču. Rastvaranjem natkritičnog fluida u tečnosti nastaje rastvor zasićen gasom. Ekspanzijom ovakvog rastvora u odgovarajućem uređaju (mlaznici) natkritični fluid biva isparen (Knez, 2006). Usled Joule-Thomson-ovog efekta i/ili zapremiskog širenja gasa, rastvor se hladi na temperaturu ispod temperature očvršćavanja rastvora i dolazi do formiranja finih čestica koje se talože na dnu posude (Slika 9) (Mishima, 2008). Ova metoda je široko korišćena u različitim farmaceutskim procesima, od kojih je najvažnija mikronizacija čestica.



Slika 9. Šema procesa mikronizacije čestica iz rastvora zasićenih gasom (*engl. Particles from Gas-Saturated Solutions (PGSS)*)

Atomizacija pomoću natkritičnih fluida

Atomizacija pomoću natkritičnih fluida se zasniva na rastvaranju natkritičnog fluida u tečnom rastvoru formiranom od rastvarača i čvrstog rastvorka i na kasnijoj atomizaciji kroz mlaznicu tankih zidova (Reverchon i Adami, 2006). Smeša se raspršuje u taložniku pri atmosferskom pritisku i kontrolisanoj temperaturi u struji toplog azota (Slika 10) (Girotra i sar., 2013). Proces najpre podrazumeva stvaranje kapljica na izlazu iz mlaznice putem pneumatske atomizacije. Zatim, usled dekompresujuće atomizacije, dolazi do razbijanja kapljica usled oslobađanja natkritičnog fluida iz njihove unutrašnjosti. Prednost ove tehnike se ogleda u tome što se kao tečni rastvarači mogu koristiti organski rastvarači i voda. Takođe, natkritična atomizacija čestica predstavlja stabilnu metodu, veoma pogodnu za "scale up" (Reverchon i Adami, 2006).



Slika 10. Šematski prikaz atomizacije pomoću natkritičnog CO₂ (engl. *Supercritical Assisted Atomization, (SAA)*)

2.1.2.4. Natkritični CO₂ u procesu sušenja

Sušenje alko-gelova

Natkritično sušenje alko-gelova podrazumeva uklanjanje tečnog rastvarača iz čvrste supstance pomoću natkritičnog fluida. U prvoj fazi sušenja dolazi do ekspanzije tečne faze i curenja tečnosti iz gela usled rastvaranja nkCO₂ u tečnom rastvaraču gela. Potom se sadržaj CO₂ u porama gela povećava do postizanja natkritičnih uslova za smešu CO₂-rastvarač. Odsustvo tečne faze i površinskog napona u porama gela dovodi do očuvanja strukture pora. Natkritično sušenje se može izvoditi u statičkom i dinamičkom režimu (García-González i sar., 2011). Ovom metodom se dobijaju aerogelovi, praškasti materijali sa velikom specifičnom površinom i otvorenim porama.

2.1.3. Natkritična impregnacija

Proces NKI se odvija u nekoliko faza. Najpre se aktivna supstanca rastvara u natkritičnom fluidu. Ovaj korak se može odvijati u odvojenoj ćeliji ili u sistemu u kome se nalaze i aktivna supstanca i materijal koji se impregnira. Ukoliko rastvorak ima veliku rastvorljivost u nkCO_2 i slab afinitet prema polimeru, proces NKI se odvija na taj način što rastvorak biva smešten u polimernu mrežu tokom dekompresije, dok CO_2 brzo napušta sistem. (Fleming i Kazarian, 2006). S druge strane, ukoliko rastvorak poseduje veliki afinitet prema polimeru, proces NKI je zasnovan na uspostavljanju interakcija između rastvorka i polimera (Van der Waals-ove sile/ vodonične veze) (Duarte i sar., 2007). Finalni proizvodi dobijeni tehnikom NKI ne sadrže tragove rastvarača. Parametri koju imaju značajan uticaj na proces NKI jesu: temperatura, pritisak, procesno vreme i brzina dekompresije. (Dias i sar., 2011). Kapacitet sorpcije materijala aktivnom supstancom zavisi od gustine nkCO_2 , morfologije nosača, interakcija između polimera i aktivne supstance, bubrenja i stepena plastifikacije. Velika brzina dekompresije može uticati pozitivno na prinos impregnacije, međutim može dovesti i do mehaničkih oštećenja materijala. S druge strane, primenom manje brzine dekompresije struktura polimera ostaje nenarušena ali su prinosi impregnacije često niži, tako da je brzinu dekompresije najbolje optimizovati za svaki sistem polimer-aktivna supstanca-rastvarač (Almeida i sar., 2013; Goñi i sar., 2016).

Najznačajnije prednosti NKI u odnosu na konvencionalne metode su:

- mogućnost impregnacije velikog broja prirodnih i sintetskih polimera
- mogućnost ravnomerne impregnacije celom zapreminom polimera
- mogućnost impregnacije materijala hidrofobnim molekulima kao što su etarska ulja
- prinos impregnacije se može kontrolisati promenom procesnih uslova
- finalni proizvod ne sadrži tragove organskih rastvarača
- temperatura procesa je u većini slučajeva blaga što je neophodan uslov kada se impregniraju lako isparljiva jedinjenja koja poseduju biološku aktivnost (Almeida i sar., 2013; Torres i sar., 2014).

Odabrani procesi NKI prikazani su u Tabeli 4.

Tabela 4. Literaturni podaci o NKI čvrstih nosača aktivnim supstancama

Aktivna supstanca	Vrsta nosača	Pritisak (MPa)	Temperatura (°C)	Vreme (h)	Brzina dekompresije (MPa/min)	Prinos (%)	Izvor
Permetrin	Drvena građa	15	50	>0,25	-	0,5-2,3	(Cookson i sar., 2009)
d- Limonen	PLA-CK	20	40–75	3	spora	2,8-5,81	(Tsutsumi i sar., 2009)
α -Pinen	PLA-VL	20	40	3	spora	5,9-10	(Tsutsumi i sar., 2012)
Timol	PP	15,5	35	4	0,33	1,1-11	(Marković i sar., 2015)
Etarsko ulje lista manga	PE	40 i 50	35 i 55	22	0,06-2,5	20,4-56,88	(Sanchez-Sanchez i sar., 2017)
Timol	LDPE	7-12	40	4	-	1,48-3,81	(Torres i sar., 2014)
Eugenol	LDPE	10, 12, 15	45	4	0,5, 1 i 5	1-6	(Goñi i sar., 2016)
2-nonanon	LDPE	12-22	40	3	1 i 10	0,21-0,34	(Rojas i sar., 2015)

Primena natkritičnog ugljenik(IV)-oksida za dobijanje materijala sa repelentnim svojstvima na bazi piretrina

Aktivna supstanca	Vrsta nosača	Pritisak (MPa)	Temperatura (°C)	Vreme (h)	Brzina dekompresije (MPa/min)	Prinos (%)	Izvor
Etarsko ulje karanfilića	LDPE	15 i 25	25, 35, 45	4	brza	1,4-4,02	(Medeiros i sar., 2017)
Timol	PLA	9 i 12	40	3	0,1, 1 i 10	13,5-20,5	(Torres i sar., 2017)
Timol	PLA-NVC	12	40	3	1	10-24	(Alvarado i sar., 2017)
Cinamaldehyd	Skrob	15 i 25	35	3 i 15	0,1 i 1	0,20	(De Souza i sar., 2014)
Etarsko ulje origana	Skrob	8-15	40-50	3-24	0,08-0,11	1,3-12	(Almeida i sar., 2013)
Ulje lana	Aerogelovi na bazi ječma	15 i 30	40, 60	2, 6, 8	-	48-61	(Comin i sar., 2012)
Kofeinska kiselina	PET/PP	10-40	35 i 55	0,08-22	0,1 i 10	0,06-0,03	(Cejudo Bastante i sar., 2017)

Primena natkritičnog ugljenik(IV)-oksida za dobijanje materijala sa repelentnim svojstvima na bazi piretrina

Aktivna supstanca	Vrsta nosača	Pritisak (MPa)	Temperatura (°C)	Vreme (h)	Brzina dekompresije (MPa/min)	Prinos (%)	Izvor
Timol	Acetat celuloze	10, 15, 20	35 i 50	2-44	0,3	4,51-72,2	(Milovanovic i sar., 2015b)
Fitol	Silika i alginat aerogelovi	15	40	24	0,2	30,1	(Mustapa i sar., 2016)
Etarsko ulje lavande	Skrob	10-12	40-50	2	0,07–0,15/ brza	2,5-11	(Varona i sar., 2011)
<i>Usnea barbata</i> ekstrakt	PCL	15-17	35	1-6	0,1-2	0,7-2,8	(Fanovich i sar., 2013)
Ibuprofen	Hitozan filmovi	10-25	40-60	>0,5	3	7,9-130,4	(Tang i sar., 2014)

* PE-polietilen, PP-polipropilen, LDPE-polietilen niske gustine, PLA- poli(laktidna) kiselina, PLA-CK-poli (L-laktid-ran-ciklični karbonat), PLA-NVC- poli (L-laktid)- nanovlakna celuloze), PLA-VL-poli (L-laktid-ran- γ -valerolakton), PET/PP- poli(etilen tereftalat) polipropilen, PCL- ϵ -kapolakton.

2.1.3.1. Primena natkritične impregnacije u proizvodnji materijala sa repelentnim svojstvima

NKI se pokazala kao veoma uspešna i perspektivna metoda za impregnaciju drveta biocidima i kao takva je primenjena na industrijskom nivou (Henriksen, 2003; Kjellow i Henriksen, 2009; Qader, 2003). Takođe, utvrđeno je da NKI drvene građe permetrinom obezbeđuje efikasnu zaštitu od termita (Cookson i sar., 2009).

Iako je preventivna zaštita ljudi i životinja od štetočina koje često mogu biti prenosioci ozbiljnih zaraznih bolesti izuzetno važna, primena NKI u funkcionalizaciji čvrstih materijala repelentima je nedovoljno istražena. U naučnoj literaturi postoji nekoliko studija u kojima je ispitivano repelentno dejstvo materijala funkcionalizovanih etarskim uljima primenom NKI. Ogrlice za pse sačinjene od drvenih perli su uspešno impregnirane uljem eukaliptusa (Tada i sar., 2005). Takođe, poli (L-laktid-ran-ciklični karbonat), poli (L-laktid-ran-ciklični monomer) i L-laktid- ϵ -kaprolakton su impregnirani d-limonenom i α -pinenom kao repelentima, primenom ove metode (Kazuaki i sar., 2011; Tsutsumi i sar., 2012, 2009).

2.1.3.2. Primena natkritične impregnacije za dobijanje aktivne ambalaže

NKI se pokazala kao veoma uspešna metoda za inkorporaciju prirodnih aktivnih jedinjenja u prirodne i sintetske polimerne materijale za ambalažu prehrambenih proizvoda. Cinamaldehyd je zbog svoje antimikrobne aktivnosti korišćen za impregnaciju filmova na bazi skroba primenom nkCO_2 (De Souza i sar., 2014). NKI je uz optimizovane procesne parametre (35 °C, 25 MPa, 15 h, brzina dekompresije od 1 MPa/min) rezultirala proizvodom poboljšanih karakteristika (smanjen kapacitet apsorpcije vodene pare i propustljivost) u odnosu na proizvod dobijen konvencionalnim postupkom proizvodnje polimernog filma metodom izlivanja iz rastvora polimera i aktivne supstance u organskom rastvaraču (De Souza i sar., 2014). Impregnacija timola kao prirodnog jedinjenja sa dokazanim antimikrobnim i antioksidativnim dejstvom je proučavana na prirodnim i sintetskim polimerima primenom subkritičnog i nkCO_2 . Pri impregnaciji polietilena niske gustine (LDPE) prinos impregnacije je iznosio od 1,48-3,81% pri procesnoj

temperaturi od 40 °C i pritiscima od 7 MPa do 12 MPa (Torres i sar., 2014). U cilju proizvodnje materijala sa antibakterijskom aktivnošću filmovi na bazi linearnog LDPE su impregnirani eugenolom tokom 4 h (Goñi i sar., 2016). Temperatura impregnacije je iznosila 45 °C, dok su pritisak (10 MPa, 12 MPa i 15 MPa) i brzina dekompresije (0,5 MPa/min, 1 MPa/min i 5 MPa/min) optimizovani. Rezultati impregnacije (prinos u opsegu 1-6%) su ukazali na činjenicu da su za dobijanje višeg prinosa impregnacije potrebni sporija dekompresija i viši procesni pritisak (Goñi i sar., 2016). U sličnom procesu je ispitivan uticaj brzine dekompresije (1 i 10 MPa/min) na impregnaciju 2-nonanona na LDPE filmove pri temperaturi od 40 °C i pritiscima od 12 MPa do 22 MPa (Rojas i sar., 2015). Postignuti prinos impregnacije se kretao u opsegu 0,21-0,34%, pri čemu je veći prinos impregnacije postignut pri nižem pritisku i sporijoj dekompresiji (Rojas i sar., 2015). Timol je korišćen i za impregnaciju filmova na bazi polilaktidne kiseline funkcionalizovane polikaprolaktonom, pri čemu su dobijeni filmovi visokog sadržaja timola (35,8%), koji su ispoljili snažno antibakterijsko dejstvo (Milovanovic i sar., 2018). Mikrosfere na bazi različitih vrsta skroba su uspešno impregnirane etarskim uljem origana. Optimalni procesni uslovi (10 MPa, 40 °C, 6 h, brzina dekompresije 1,5 MPa/min) su omogućili sintezu proizvoda sa približno 10% impregniranog etarskog ulja i sa produženim antioksidativnim dejstvom (Almeida i sar., 2013).

2.1.3.3. Primena natkritične impregnacije u oblasti farmacije

NKI je poslednjih godina postala veoma važna metoda u farmaceutskoj industriji. Jedinstvena svojstva nkCO_2 su uticala na praktičnu primenu ove metode kao alternativnog procesa za smeštanje lekova na polimerne nosače kako bi se omogućilo njihovo ciljano i kontrolisano otpuštanje. Takođe, primenom NKI moguće je inkorporirati prirodne supstance, kao što su biljni ekstrakti, u polimere. Proizvode dobijene ovom tehnikom odlikuje visok stepen čistoće. Takođe, dobijeni proizvodi ne sadrže tragove rastvarača što je od izuzetnog značaja za ovu oblast (Duarte i sar., 2007). Ekstrakt zmijske trave *Clinacanthus nutans* (*Acanthaceae*) je zbog svog blagotvornog dejstva na kožu kod osipa, ujeda insekata, kao i kod lezija nastalih usled herpesa impregniran na aerogelove na bazi alginata i silike (Mustapa i sar., 2016). U istoj studiji je kao model jedinjenje korišćen i fitol. Silikatni

aerogelovi su ispoljili veći kapacitet sorpcije u odnosu na alginatne aerogelove. Najviši prinosi impregnacije alginatnih aerogelova čistim timolom su iznosili 22,1%, a siliktnih aerogelova 30,1% (Mustapa i sar., 2016). U nedavno objavljenoj studiji su u cilju sinteze materijala sa antibakterijskim dejstvom, za primenu u bolnicama na površinama koje su u kontaktu sa velikim brojem ljudi (kvake itd.), AC filmovi impregnirani timolom primenom tehnike NKI. Pritisak od 15,5 MPa i temperatura od 35 °C su omogućili impregnaciju AC filmova timolom u koncentraciji od ~30%, koja je bila adekvatna za sprečavanje nastanka bakterijskog biofilma na materijalu (Zizovic i sar., 2018). U cilju potencijalne primene u farmaceutskoj industriji kuglice acetata celuloze su impregnirane timolom u opsegu od 4,51% do 72,26% u zavisnosti od operativnog pritiska (10 MPa, 15 MPa i 20 MPa), temperature (35 °C i 50 °C), kao i vremena trajanja impregnacije (2-44 h). Impregnirani materijali (sadržaj timola od 13,65-63,84%) su pokazali jaku antibakterijsku aktivnost prema testiranim sojevima bakterija (Milovanovic i sar., 2015b). Comin i saradnici su proučavali impregnaciju aerogelova na bazi ječma i β -glukana lanenim uljem (Comin i sar., 2012). Ulje je dodavano u različitim fazama procesa sinteze aerogelova (pre sušenja, tokom sušenja i nakon sušenja). Dodatak ulja tokom procesa sušenja je rezultirao najvećim stepenom impregnacije (65,39%) pri odabranim procesnim uslovima (40 °C i 15 MPa) (Comin i sar., 2012). Pantić i saradnici su ispitivali impregnaciju aerogelova na bazi alginata vitaminom K₃ (2-metil-1,4-naftakinon) i vitaminom D₃ (holekalciferol) na temperaturi od 40 °C i pritiscima od 15 MPa i 20 MPa tokom 24 h (Pantic i sar., 2016). Rezultati su pokazali da pritisak nije imao značajniji uticaj na proces NKI, dok su najveći prinosi (~0,95 mmol/g (vitamin K₃) i ~0,55 mmol/g (vitamin D₃)) postignuti nakon 1 h. Viši prinos impregnacije u slučaju vitamina K₃ u odnosu na vitamin D₃ je posledica veće rastvorljivosti vitamina K₃ u nkCO₂ (Pantic i sar., 2016).

2.1.3.4. Primena natkritične impregnacije u doradi i bojenju tekstila

Tkanine sa poboljšanim antibakterijskim i/ili fungicidnim svojstvima / vodoodbojnim svojstvima

U cilju dobijanja tekstila sa antibakterijskim svojstvima Baba i saradnici (Baba i sar., 2010) su metodom NKI modifikovali polietilen tereftalat (PET) hitozanom na temperaturi od 120 °C i pritisku od 25 MPa tokom 1h. Tkanina je zadržala antimikrobna svojstva (> 70% imregniranog hitozana) i nakon 50 ciklusa pranja. U nedavno objavljenoj studiji je ekstrakt ulja lista manga upotrebljen za impregnaciju poliestarske tkanine (Sanchez-Sanchez i sar., 2017). Optimalni procesni uslovi (50 MPa, 55 °C i brzina dekompresije od 2,5 MPa/min) su omogućili impregnaciju ukupnih fenola ekstrakta od 55,8% na tkanini. U nedavno objavljenoj studiji, PA nanovlakna su uspešno impregnirana timolom u tečnom (7 MPa, 25 °C) i natkritičnom (10 i 20 MPa, 35 °C) CO₂ u cilju dobijanja materijala sa antibakterijskim dejstvom. Najveći prinosi impregnacije nakon procesnog vremena od 4 h bili su 33,84% u subkritičnom CO₂ i 47,57% (10 MPa) i 59,20% (20 MPa) u nkCO₂ (Marković i sar., 2018). Milovanović i saradnici su ispitivali mogućnost NKI pamučne gaze timolom (15,5 MPa, 35 °C, 1-24 h) (Milovanovic i sar., 2013). U studiji je dokazano antimikrobno dejstvo (*E. Coli*, *S. aureus*, *B. subtilis*, *E. faecalis*, *C. albicans*) impregnirane gaze sa sadržajima timola od 11,0% i 19,6%. Takođe, pamučna gaza je uspešno impregnirana karvakrolom (10-30 MPa, 50 °C, 2-24 h), pri čemu su materijali sa prinosima višim od 9,1% obezbedili jaku antibakterijsku aktivnost (Milovanovic i sar., 2017). Nemodifikovan PP netkani materijal i PP netkani materijal modifikovan koronom na atmosferskom pritisku su korišćeni kao nosači pri NKI timolom (15,5 MPa, 35 °C, 4 h) (Marković i sar., 2015). U studiji je dokazano antibakterijsko (*E. coli* i *S. aureus*) i fungicidno (*C. albicans*) dejstvo impregniranog prethodno nemodifikovanog (7,41%) i koronom modifikovanog (6,69%) PP netkanog materijala. Takođe, pamučna tkanina je uspešno funkcionalizovana česticama srebra primenom tehnologije nkCO₂ (21 MPa i 40 °C, 10-15 h), pri čemu je impregnirana tkanina ispoljila fungicidno dejstvo prema *C. albicans* (Gittard, 2010).

Bilalov i saradnici su različite vrste pamuka impregnirali hidrofobnim amonijum-palmitatom, sa i bez prisustva kosolventa (acetona, dimetil sulfoksid) u nkCO_2 , u cilju dobijanja vodoodbojnog materijala (Bilalov i sar., 2017). U istu svrhu, vlakna celuloze su impregnirana nanočesticama hematita primenom tehnologije nkCO_2 (Xu i sar., 2013).

Bojenje tekstila

Primena NKI u bojenju tekstila predstavlja jednu od najvažnijih primena natkritičnih fluida na industrijskom nivou. Razvoj ove tehnike bojenja je omogućio prevazilaženje najvećeg nedostatka konvencionalnih postupaka bojenja tekstila, a to je proizvodnja velikih količina otpadnih voda. Takođe, velika brzina difuzije rastvora boje u natkritičnom fluidu u unutrašnjost vlakana kao i nizak otpor prenosu mase značajno smanjuju vreme bojenja. Obzirom da se proces bojenja odvija bez prisustva tečnog rastvarača, sušenje materijala je izbegnuto što dovodi do značajnih ušteda u vremenu i energiji (Abou Elmaaty i Abd El-Aziz, 2017). Takođe, koncentracija boje potrebna za efikasno bojenje tekstila je niža u odnosu na konvencionalne metode bojenja. Uporedne karakteristike natkritične i konvencionalne tehnike bojenja su prikazane u Tabeli 5.

Tabela 5. Poređenje konvencionalnog i natkritičnog postupka bojenja tekstila (Abou Elmaaty i Abd El-Aziz, 2017)

Konvencionalno bojenje tekstila	Bojenje tesktila primenom nkCO ₂
Neophodne su velike količine vode	Nema potrošnje vode
Neophodne su velike količine soli i baza	Nema aditiva
Dolazi do hidrolize nekih molekula boje	Nema hidrolize
Nastaju velike količine otpadnih voda koje je neophodno dalje tretirati	Nema otpadnih voda
Sušenje obojenog tekstila	Nema sušenja
	Kraće trajanje procesa
	Lako odvajanje boje od rastvarača (CO ₂) i ponovno korišćenje
	CO ₂ i neiskorišćena boja se mogu reciklirati

Prirodna vlakna kao što su pamuk, vuna i svila se jako teško mogu obojiti jednostepenim procesom NKI. U cilju prevazilaženja ovih ograničenja razvijeno je nekoliko postupaka kako bi se proces bojenja primenom NKI prilagodio bojenju prirodnih vlakana (Gao i sar., 2014; Özcan i sar., 1998). Neke od najvažnijih metoda su primena CO₂ rastvornih reaktivnih disperznih boja sa reaktivnim grupama i metoda hemijske modifikacije vlakana.

Primena CO₂ rastvornih reaktivnih disperznih boja sa reaktivnim grupama podrazumeva razvoj reaktivnih disperznih boja koje mogu da reaguju sa pamučnim vlaknima formiranjem hemijskih veza. Gao i saradnici su objavili studiju u kojoj je dokazana visoka efikasnost tri vrste laboratorijski sintetisanih reaktivnih disperznih boja sa 1,3,5-trihloro-2,4,6-triazinskom grupom u bojenju pamučne tkanine (Gao i sar., 2014). Rastvorljivost boja je rasla sa povećanjem pritiska dok se sa povećanjem temperature smanjivala. Takođe, značajan uticaj na rastvorljivost boje je imala i polarnost molekula. Naime, veću rastvorljivost u nkCO₂ su pokazali molekuli niže polarnosti. Kao optimalni procesni uslovi odabrani su: temperatura od 100 °C, pritisak od 20 MPa i vreme bojenja od 1h (Gao i sar., 2014).

Metoda hemijske modifikacije vlakana podrazumeva hemijsku modifikaciju prirodnog tekstila nakon koje se hidrofobne disperzne boje bolje vezuju za prirodna vlakna. Özcan i saradnici su ispitivali bojenje pamuka laboratorijski sintetisanom APAN bojom (1-(4-aminofenilazo)-2-naftol) i komercijalnom DY82 bojom (*C.I. Disperse Yellow 82*), pri čemu je pamuk prethodno tretiran benzoil hloridom. Utvrđeno je da je temperatura potrebna za efikasno bojenje niža u poređenju sa temperaturom potrebnom za efikasno bojenje poliestra, pri čemu su intenzitet obojenja kao i njena postojanost nakon pranja bili zadovoljavajući (Özcan i sar., 1998).

PP vlakno je veoma teško bojiti većinom konvencionalnih metoda usled visoke kristaliničnosti ovog polimera kao i nepolarne alifatske strukture koja ne poseduje aktivna mesta za koje bi molekuli boje mogli da se vežu (Abou Elmaaty i Abd El-Aziz, 2017). Stoga je efikasnost natkritičnih fluida u bojenju tekstila uticala na razvoj istraživanja u kojima je kao supstrat korišćena PP tkanina. Laio i saradnici su poredili natkritično bojenje PP tkanine (*C.I. Disperse Red 60* i *C.I. Disperse Orange 76*) sa konvencionalnim postupkom bojenja (Laio i sar., 2000). Rezultati su nedvosmisleno ukazali na efikasnije bojenje u slučaju primene NKI u odnosu na konvencionalni postupak bojenja. Miyazaki i saradnici (Miyazaki i sar., 2011) su bojenje natkritičnim fluidom primenili na nemodifikovanu PP tkaninu, pri čemu je kao sredstvo za bojenje korišćeno osam različitih derivata 1,4-bis (alkilamino) antrahinona (-metil, -etil, -izopropil, -butil, -2-etilheksil, -n-oktil, -n-dodecil, -n-oktadecil). PP tkanina je uspešno bojena komercijalnom kiselom bojom (Isolan 2 S-RB) (Garay i sar., 2010). U procesu je kao kosolvent korišćena voda obzirom da sama boja nije bila rastvorna u nkCO_2 . Kao optimalni operativni parametri odabrani su: temperatura od 70 °C i pritisci viši od 17,5 MPa.

U naučnoj literaturi postoji nekoliko studija u vezi sa bojenjem poliamidne (PA) tkanine primenom metode natkritičnih fluida. Najlon 66 je uspešno funkcionalizovan laboratorijski sintetisanom disperzno reaktivnom žutom bojom i komercijalnom disperznom bojom (*C.I. Disperse Yellow 3*) koristeći nkCO_2 kao rastvarač, pri temperaturi od 70-140 °C i pritisku od 10,5-31,5 MPa (Liao i sar., 2000). Naučnici su dokazali prisustvo kovalentnih veza između terminalnih amino grupa PA66 i vinilsulfonskih grupa molekula boje (Liao i sar., 2000). Elmaaty i

saradnici su ispitivali mogućnost bojenja PA6 disperznim laboratorijski sintetisanim azo bojama sa potencijalnim antibakterijskim svojstvima (Elmaaty i sar., 2015). Analiziran je uticaj operativnih parametara na proces bojenja (koncentracija boje, temperatura, pritisak, trajanje procesa). NKI je u ovom procesu obezbedila dobijanje proizvoda sa odličnom postojanošću obojenja, posebno u poređenju sa konvencionalnim postupcima bojenja iz vodenih rastvora. Antibakterijska svojstva obojene tkanine su takođe dokazana (Elmaaty i sar., 2015). Zheng i saradnici su proučavali uticaj procesnih faktora na bojenje metaaramidnih vlakana u nkCO_2 korišćenjem disperznih boja (*C.I. Disperse Red 60*, *C.I. Disperse Blue 79* i *C.I. Disperse Yellow 114*) (Zheng i Zheng, 2014). Rezultati su pokazali da se intenzitet obojenja može povećati dodavanjem nosača (CINDYE DNK) kao i povećanjem koncentracije boje, temperature, pritiska i vremena bojenja.

2.2. REPELENTI

Kroz istoriju je sposobnost adaptacije različitih organizama dovela do njihovog opstanka ili izumiranja. Tokom ove borbe, hematogeni insekti su postali vektori za mnoge razorne patogene bolesti (Rehman i sar., 2014). Vektori u epidemiologiji označavaju organizme koji sami ne uzrokuju bolest već samo prenose uzročnike bolesti (bakterija, virus, parazit) sa jednog domaćina na drugog. Inficirani vektori u najvećem broju slučajeva doživotno prenose uzročnike bolesti. Najčešći vektori u prirodi su: muva (mehanički prenosioci raznih bakterija), komarac (komarci roda *Anopheles* prenose malariju), krpelj (odgovorni za prenošenje *Borrelia* bakterije). Na globalnom nivou, oko 2,5 milijarde ljudi živi u oblastima gde je malarija endemska bolest (Farrar i sar., 2007). Takođe, kao posledica globalnog zagrevanja, slučajevi zaraženosti žute groznice i Denga groznice su se pojavili na prostorima na višim nadmorskim visinama, gde je stanovništvo usled neizgrađene otpornosti veoma osetljivo na ove bolesti (Hopp J.M, 2001; Reiter, 2008).

Upravo zbog navedenog korišćenje repelenata ima veoma značajnu ulogu u zaštiti ljudi i životinja od potencijalnih infekcija. N, N-dietil-m-toluamid (DEET)

predstavlja jedan od najšire primenjivanih hemijskih repelenta. DEET se u najvećem broju slučajeva primenjuje topikalno u obliku aerosolova, losiona, krema i sprejeva u koncentracijama u rasponu od 5% do 100% (Soonwera i Phasomkusolsil, 2015). Nažalost, toksičan efekat DEET-a nije zanemarljiv, posebno u slučajevima primene kod dece (Clem i sar., 1993; Pitasawat i sar., 2003). Dokazano je da velike količine DEET-a apsorbovane kroz kožu, kod dece dovode do nastajanja konvulzija, nejasnog govora, hipotenzije i bradikardije (usporenog srčanog rada) (Clem i sar., 1993). Usled toga je poslednjih godina upotreba DEET-a značajno smanjena. Još jednu grupu široko primenjivanih insekticida predstavljali su insekticidi na bazi organofosfata. Međutim, u periodu od 2000-2001. godine Agencija za zaštitu životne sredine SAD (United States Environmental Protection Agency) je usled štetnih posledica povukla dva najčešće primenjena registrovana pesticida iz ove grupe (hlorpirifos i diazinon) (US EPA, 2001, 2000), što je rezultiralo značajnim povećanjem udela piretroidnih proizvoda na tržištu. Piretroidi su sintetski derivati prirodnih jedinjenja piretrina (Mensching i Volmer, 2008). Piretroidi se koriste u poljoprivredi, šumarstvu, hortikulturi i aktivni su sastojci mnogih proizvoda za kontrolu insekata namenjenih kućnoj upotrebi (Feo i sar., 2010). Mehanizam delovanja piretroida se zasniva na njihovoj reakciji sa voltažno-zavisnim natrijumskim kanalima neurona kod insekata, produžavajući period tokom kojeg su kanali otvoreni. Izlaganje insekata toksičnim dozama piretroida izaziva dezorjentisanost, konvulzije i paralizu (Soderlund i Bloomquist, 1989). Na osnovu načina delovanja na voltažno-zavisne natrijumske kanale, piretroidni insekticidi se mogu podeliti na tip I i tip II. Piretroidi tipa I dovode do uzastopnog pražnjenja neurona uzrokujući nemir, hiperekscitabilnost i pojavu tremora. U ovu grupu spadaju: aletrin, bifentrin, d-fenotrin, permetrin, resmetrin i tetrametrin. S druge strane, piretroidi tipa II izazivaju depolarizaciju i blokadu nerava dovodeći do hiperaktivnosti, konvulzija i krvarenja (Ecobichon, 1996). Ovde spadaju: cihalotrin, cipermetrin, ciflutrin, deltametrin, esfenvalerat, fenvalerat i fluvalinat i lambda-cihalotrin.

Obzirom da se piretroidi smatraju sigurnijom alternativom organofosfatnim pesticidima, njihova pređašnja upotreba je zamenjena piretroidima, posebno kada je u pitanju kontrola štetočina u urbanim sredinama. Piretroidi se takođe često koriste

u zemljama u razvoju, kao što je Kina. Profesionalna upotreba insekticida u formi pasti i sprejeva za kontrolu štetočina na otvorenom se u najvećoj meri zasniva na korišćenju piretroidnih repelenata (Palmquist i sar., 2012). Štaviše, svetska zdravstvena organizacija (SZO) preporučuje samo određene piretroide (bifentrin, ciflutrin, deltametrin, lambda-cihalotrin) za potrebe primene u unutrašnjosti stambenih i poslovnih objekata u cilju eliminacije vektora koji prenose malariju (Palmquist i sar., 2012; Walker, 2000). Pored toga, piretroidi su dominantne aktivne supstance u većini komercijalnih insekticidnih proizvoda namenjenih širokoj potrošnji (Palmquist i sar., 2012).

Poslednjih godina je na određenim kontinentima (Evropa, Severna Amerika, i Australija) došlo do pojave stenica (*Cimex lectularius*) za koje se smatralo da su iskorenjene (Palmquist i sar., 2012). Činjenica da su stenice opstajale/preživljavale i nakon tretiranja njihovih staništa piretroidima (deltametrin i lambda-cihalotrin) ukazala je na mogućnost da je rezistentnost ovih insekta široko rasprostranjena. Takođe, sve je veći broj zabeleženih slučajeva rezistentnosti vektora koji prenose malariju na piretroide (Chandre i sar., 1999; Ranson i sar., 2011, 2000). S druge strane, utvrđeno je da piretroidi ispoljavaju negativan efekat prema određenim ekosistemima (Luo i Zhang, 2011). Naime, ostaci piretroidnih insekticida su otkriveni u sedimentima uz vodene tokove u urbanim područjima u Kaliforniji, gde je njihov nivo bio toksičan za vodene rakove (*Hialella azteca*) (Luo i Zhang, 2011).

Toksičnost i neadekvatna zaštita primenom sintetskih repelenata, kao i neuspeh u kontroli pojedinih vektora usled razvijanja rezistentnosti, incitali su istraživanja za ekološko prihvatljivim supstancama iz prirodnih resursa (Amerasan i sar., 2012).

Usled kontinuiranog izlaganja velikom broju štetočina, biljke su kroz evoluciju razvile niz odbrambenih mehanizama za svoju zaštitu. Ovi mehanizmi se mogu svrstati u dve grupe. Prvu grupu čine fizička i morfološka adaptacija biljaka (promene u debljini ćelijskih zidova, nastanak bodlji ili dlačica na stablima i/ili listovima), dok drugoj grupu pripadaju mehanizmi koji su doveli do biohemijske adaptacije (nastanak sekundarnih metabolita). Sekundarni metaboliti čine najveći izvor jedinjenja sa potencijalnom repelentnom aktivnošću (Watkins i sar., 1996). U prirodi je poznato više od 100 000 ovakvih jedinjenja nastalih kao posledica

interakcija biljaka sa životnom okolinom (Pino i sar., 2013). Sekundarni metaboliti su često u biljkama pristupni kao sastavni deo etarskih ulja, složenih mešavina isparljivih organskih jedinjenja, kao ugljovodonici (terpeni i seskviterpeni) i kao jedinjenja sa kiseonikom (alkoholi, estri, etri, aldehidi, ketoni, laktoni, fenoli i fenol etri). U prirodi je poznato oko 3000 etarskih ulja dok oko 10% njih ima komercijalni značaj u kozmetičkoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. Etarska ulja su često odgovorna za prepoznatljiv miris biljaka (Nerio i sar., 2010). Biljke su od davnina korišćene u repelentne svrhe tako što je usitnjen biljni material u smeši sa uljem nanošen direktno na kožu ili su isparljive komponente iz biljaka repelentno delovale tokom njihovog sagorevanja (Maia i Moore, 2011; Seyoum i sar., 2002). Najpoznatije biljke koje se koriste u repelentne svrhe pripadaju porodici lovora (*Lauraceae*), rutovki (*Rutaceae*), hrizantema (*Chrysanthemum cinerpraeifolium*), usnatica (*Lamiaceae*), glavočika (*Asteraceae*), štitara (*Apiaceae*), čempresa (*Cupressaceae*) i porodice bibera (*Piperaceae*) (Rehman i sar., 2014; Schleier III i Peterson, 2011). Repelenti na bazi biljaka se komercijalno mogu naći u formulacijama u obliku sprejeva, gelova i sveća. Prirodne aktivne supstance u njima su najčešće: limonen, timijan, piretrini, eukaliptus, pepermint, kedar i karanfilić (Müller i sar., 2009; Schleier III i Peterson, 2011; Trongtokit i sar., 2005).

2.2.1. Piretrini

Piretrum predstavlja jedan od najšire korišćenih biljnih insekticida. Termin piretrum se odnosi na osušenu, praškastu supstancu koja se dobija odvajanjem latica i sušenjem preostalog dela cveta hrizantema (*Chrysanthemum cinerpraeifolium*) (Slika 11) (Schleier III i Peterson, 2011). Cvetovi se beru ručno i svaki od njih sadži približno 3-4 mg piretruma. Ekstrakt piretrina je svetlo žuta viskozna tečnost koja se dobija ekstrakcijom iz piretruma. Insekticidna svojstva piretrina su prvi put pomenuta u drevnoj Kini a u Evropu je dospelo putevima svile (Glynne-Jones, 2001). Prva komercijalna proizvodnja piretrina je zabeležena u Jermeniji 1828. godine, a zatim i u Dalmaciji 1840. godine koja se uspešno odvijala sve do izbijanja Drugog svetskog rata. Danas, više od polovine ukupne svetske proizvodnje potiče iz Kenije, Tanzanije, Ruande i Ekvadora (Casida, 1980). Najpre

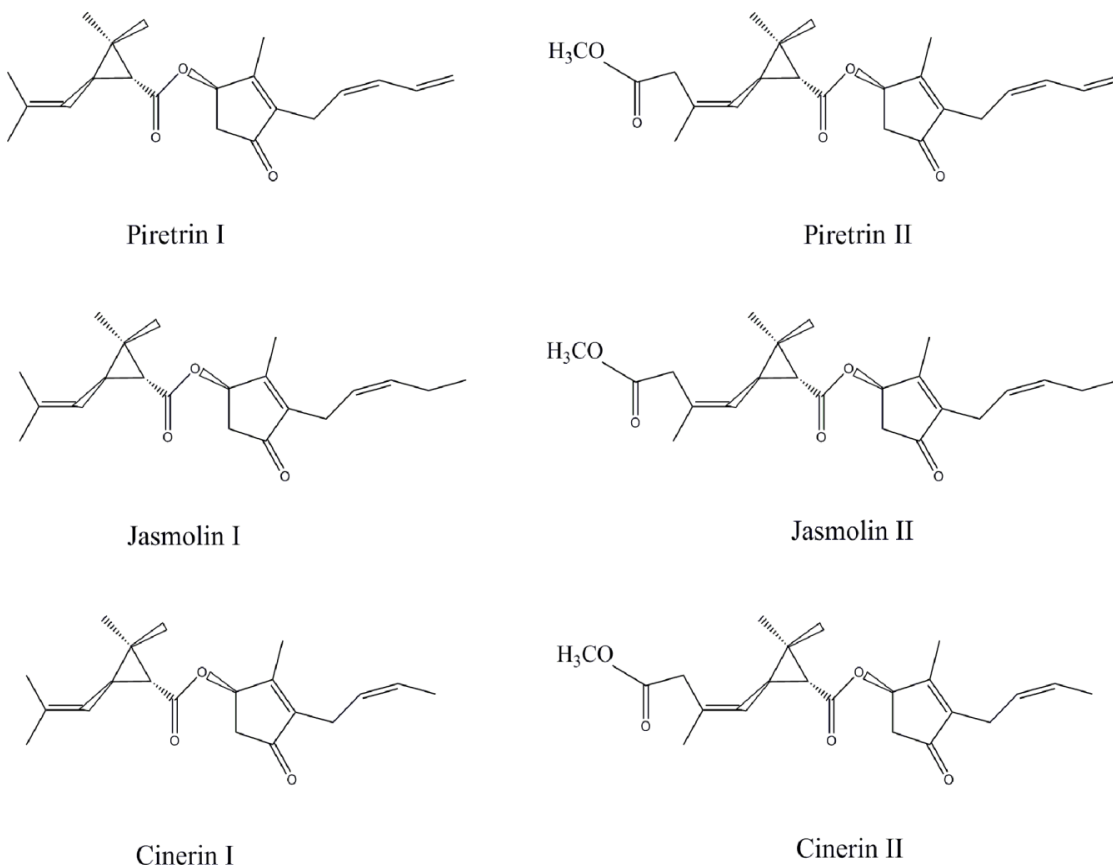
je piretrinski ekstrakt dobijan ekstrahovanjem uz korišćenje kerozina, tako da je poreklo same insekticidne aktivnosti bilo upitno (Casida, 1980). U novije vreme su u upotrebi različite vrste ekstrakcija: ultrazvučna ekstrakcija, ekstrakcija po Soxhlet-u kao i NKE (Gallo i sar., 2017; Otterbach i Wenclawiak, 1999; Pan i sar., 1995). Ekstrakcija iz *Chrysanthemum cinerariaefolium* je detaljnije diskutovana u poglavlju 2.1.2.1. u delu *Natkritična ekstrakcija*.



Slika 11. *Chrysanthemum cinerariifolium*

Insekticidna svojstva piretrinskog ekstrakta potiču od šest komponenti prisutnih u ekstraktu. Aktivne komponente su klasifikovane kao Piretrini I (estri hrizantemske kiseline) i Piretrini II (estri piretrinske kiseline) (Slika 12). Piretrini I i II se dalje klasifikuju prema tipu alkoholne grupe na piretrin I i II, cinerin I i II i jasmolin I i II (Davies i sar., 2007). Najbolje insekticidno dejstvo se postiže kombinacijom piretrina I i II usled njihovom različitog mehanizma delovanja. Naime, piretrin I poseduje veće letalno dejstvo dok piretrin II izaziva viši nivo omamljenosti insekata (Farnham, 1973).

Primena natkritičnog ugljenik(IV)-oksida za dobijanje materijala sa repelentnim svojstvima na bazi piretrina



Slika 12. Strukturne formule komponenti ekstarkta piretrina

Veoma veliki broj insekata i štetočina je osjetljiv na dejstvo piretrina. Njegovo insekticidno dejstvo je dokazno protiv bubašvaba, komaraca, buva, krpelja itd (Davies i sar., 2007; Niebuhr i sar., 2014; Silcox i Roth, 1995). Prednosti korišćenja piretrinskog ekstrakta se ogledaju u njegovom kratkom vremenu poluraspada u prirodi i veoma niskoj toksičnosti prema ljudima i pticama (Glynne-Jones, 2001). Naime, u eksperimentima sa laboratorijskim sisarima čak ni visoke doze piretrina nisu pokazale kancerogeno, mutageno i teratogeno dejstvo, jer se piretrini ne zadržavaju u tkivima već veoma brzo napuštaju organizam (Casida, 1980).

Piretrini se smatraju perspektivnim repelentima koji bi se mogli koristiti u cilju sprečavanja i kontrolisanja malarije, obzirom da *Anopheles gambiae* postaju rezistentni na do sada najčešće korišćene repelente, piretroide (Duchon i sar., 2009).

2.2.2. Impregnacija tekstilnih materijala repelentima

Najčešće korišćeni repelenti za impregnaciju tekstila su do sada bili piretroidi i DEET. Tek je u novije vreme objavljeno nekoliko studija u kojima je tekstil impregniran prirodnim repelentnim supstancama (Inceboz i sar., 2015; Kim i sar., 2017). Metode za impregnaciju tekstila repelentnim supstancama se mogu grupisati na sledeći način: iscrpljenje (Khoobdel i sar., 2006), raspršivanje (Eamsila i sar., 1994; Evans i sar., 1990; Mount i Snoddy, 1983) i metode koje omogućavaju produženo dejstvo impregniranog repelenta koje uključuju metodu mikroenkapsulacije (N'Guessan i sar., 2008; Yao i sar., 2015) i metodu sa polimernim premazom (Faulde i Uedelhoven, 2006; Faulde i sar., 2003).

2.2.2.1. Metoda iscrpljenja

Kao najjednostavnija, metoda iscrpljenja je najčešće korišćena među navedenim postupcima (Faulde i sar., 2003; Khoobdel i sar., 2006; Sum i sar., 2011). Nažalost, ova metoda poseduje značajne nedostatke od kojih su najvažniji nastajanje velikih količina otpadnih voda, zahtev za velikim koncentracijama repelentne supstance kako bi metoda bila efikasna, kao i činjenica da se impregnirana aktivna supstanca najvećim delom zadržava na površini vlakana (Faulde i Uedelhoven, 2006). Sum i saradnici (Sum i sar. 2011) su ispitivali efikasnost mreža impregniranih ekstraktom piretrina protiv ženki komaraca (*Anopheles gambiae*) starosti tri dana. Sadržaj piretrina od 375-400 mg/m² na poliestarskoj tkanini i 250 mg/m² na najlonskoj tkanini je bio neophodan za postizanje nivoa mortaliteta od 80% tokom tri minuta. Sa druge strane, pamučna tkanina je zahtevala znatno veće doze impregniranog ekstrakta (> 1000 mg/m²) za postizanje istog nivoa mortaliteta (Sum i sar. 2011). Ista grupa autora je istraživala postojanost repelentnih svojstava impregnirane zaštitne mreže protiv komaraca napravljene od poliestarske tkanine. Ekspirementalno je potvrđeno da je količina impregniranih piretrina od 500 mg/m² omogućila visoku bio-efikasnost materijala nakon šest meseci, uključujući i tri ciklusa pranja (Sum i sar. 2012). Wood i saradnici su proučavali repelentnu aktivnost tekstila impregniranog piretroidom beta-cipermetrinom (Wood i sar., 1999). Kao tkanine su korišćene: Co tkanina,

mešavina Co/PET 58/42, vunena tkanina, mešavina veštačka svila/Co 43/57, mešavina veštačke svile/PET 51,2/48,8, acetat celulozna tkanina, PET i PA tkanine. Tkanine su potapane u vodeni rastvor beta-cipermetrina u cilju dostizanja teorijskog sadržaja repelentne supstance od 0,2 g/m². Najveću repelentnu aktivnost (> 4 meseca) je ispoljila impregnirana vunena tkanina kao i mešavina veštačke svile i pamuka. S druge strane, pamučna tkanina je pokazala najkraća repelentna svojstva (< 7 dana) (Wood i sar., 1999). Hogsette i saradnici su ispitivali uticaj vremena izloženosti, vrste tkanine, vrste insekticida i koncentracije insekticida na smrtnost mušica (*Diptera: Muscidae*). Najefikasnijom se pokazala mešavina (PET/Co 65/35) impregnirana λ- cihalotrinom (0,1%) ili β-cipermetrinom (0,1%) koja je obezbedila nivo mortaliteta od 100% nakon kontakta mušica sa impregniranim tekstilom u trajanju od 30 sekundi. Tkanina je zadržala repelentu aktivnost 3 meseca nakon impregnacije (Hogsette i sar., 2008). Efikasnost poliestarskih mreža (kao vrsta zaštitne odeće) impregniranih permetrinom (200 i 500 mg/m²) ili λ- cihalotrinom (3 i 15 mg/m²) je ispitivana u 100 slučajeva nakon korišćenja u periodima od 2, 8 i 12 nedelja (Miller i sar., 1999). U odnosu na kontrolnu grupu koja je na korišćenje dobila tkaninu tretiranu vodom, repelentna efikasnost impregniranih materijala je ocenjena visokom. Niže koncentracije impregniranih repelenta su se pokazale manje efikasnim, posebno nakon 12 nedelja (Miller i sar., 1999). Inovativni pristup u korišćenju tekstila sa repelentnim svojstvom koji se nije odnosio na zaštitu ljudi predložili su Huang i saradnici (Huang i sar., 2015). Poliestarske vrećice su impregnirane piretroidom deltametrinom u cilju potencijalne zaštite plodova voćaka od štetočina. Povećanje sadržaja impregniranog repelenta na poliestarskoj tkanini (0,02 do 0,6 mg/cm²) je značajno uticalo na povećanje repelentne aktivnosti. Nakon jedne godine korišćenja u voćnjaku, impregnirane vrećice su ispoljavale nesmanjenu repelentnu aktivnost protiv moljaca (Huang i sar., 2015).

2.2.2.2. Sprej metoda

Sprej metoda se pokazala efikasnijom u odnosu na postupak iscrpljenja zbog niže potrošnje repelentne supstance (Evans i sar., 1990; Mount i Snoddy, 1983). Naučnici su objavili da je 10-12 vojnih uniformi uspešno impregnirano sa približno 7,7 dm³ emulzije koncentracije od 0,020 dm³_{permetrin}/ dm³_{voda} (Eamsila i sar., 1994).

Primena natkritičnog ugljenik(IV)-oksida za dobijanje materijala sa repelentnim svojstvima na bazi piretrina

U nedavno objavljenoj studiji je rastvor etanola i vode sa eteričnim uljem smrče/smreke kao aktivnom supstancom korišćen za impregnaciju Co tkanine. Sadržaji impregniranog repelenta na materijalu su iznosile: 51,34, 102,68, 152,26, i 210,20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Sadržaji veći od 152 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ su se pokazali veoma efikasnim (> 96% mortaliteta) protiv grinja nakon izloženosti od 24 h (Kim i sar., 2017).

2.2.2.3. Metode koje omogućavaju produženo repelentno dejstvo impregniranog tekstila

Metoda sa polimernim premazom

U cilju produžene repelentne aktivnosti impregniranih materijala naučnici su razvili tehniku impregnacije koja se zasniva na korišćenju polimernog premaza u prisustvu repelenata koja omogućava veću postojanost impregniranih tkanina posle više ciklusa pranja (Faulde i Uedelhoven, 2006; Faulde i sar., 2003).

Metoda mikroenkapsulacije

Ova metoda se zasniva na mikroenkapsulaciji odgovarajućeg repelenta kroz kompleksnu metodu koacervacije (N'Guessan i sar., 2008; Yao i sar., 2015). Nakon toga, suspenzija mikrokapsula se vezuje za tkaninu u prisustvu sredstva za fiksiranje. Prednost ove metode jeste korišćenje malih količina repelentne supstance, dok su količine repelenata koje se mogu potencijalno apsorbovati kroz kožu takođe smanjene (Yao i sar., 2015).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. MATERIJALI

U eksperimentalnom radu korišćen je standard ekstrakta piretrina (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, No, 33739, Nemačka), ekstrakt komercionalnog porekla (Ekosan, Srbija) čiji je sastav određen HPLC analizom ((38,2% piretrina I (3,6% cinerina I, 31,8% piretrina I i 2,8% jasmolina I) i 26,9% piretrina II (3,2 % of cinerina II, 21,7 % piretrina II i 2,0% jasmolina II)) i ekstrakt piretrina (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, No, 33739, Nemačka) definisanog sastava (39,4% piretrina I (3,4% cinerina I, 33,3% piretrina I i 2,7% jasmolina I) i 21,7% piretrina II (2,3% cinerina II, 17,8% piretrina II i 1,6% jasmolina II)). Kao natkritični fluid korišćen je komercijalni CO₂ (čistoća 99%, Messer-Tehnogas, Srbija). Za potrebe HPLC analize je korišćen acetonitril (čistoća 99,9%, za tečnu hromatografiju, Merck, Nemačka).

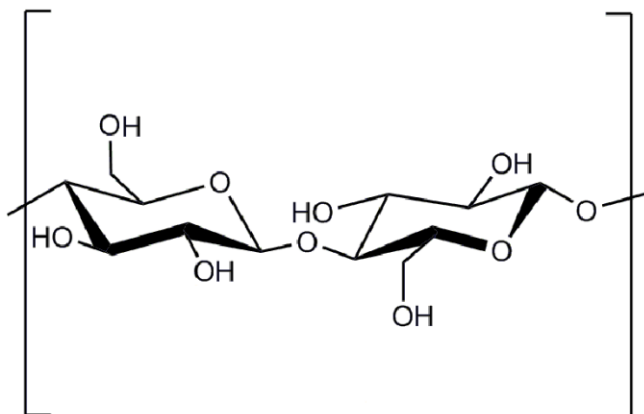
3.1.1. Polimerni materijali korišćeni u procesu natkritične impregnacije

Kao čvrsti nosači u procesima NKI su ispitivani: pamučna (Co) tkanina, polipropilenski (PP) netkani materijal, poliamidna (PA) tkanina, poliamidna nanovlakna (PA NV), granule acetata celuloze (ACG) sa acetatnim sadržajem 32,0% (Eastman, CA-320SNF/EP) i filmovi acetata celuloze (ACF) dobijeni od granula acetata celuloze metodom izlivanja iz rastvora.

Pamučna tkanina

U procesima impregnacije je kao nosač korišćena Co tkanina specifične mase 117,5 g/m². Co vlakna spadaju u grupu celuloznih vlakana koja sadrže 88-96,5% celuloze, a ostatak čine hemiceluloza i necelulozne materije. Struktura celuloze prikazana je na Slici 13.

Primena natkritičnog ugljenik(IV)-oksida za dobijanje materijala sa repelentnim svojstvima na bazi piretrina

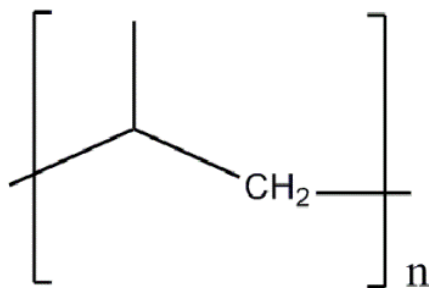


Slika 13 .Strukturna formula celuloze

Pre impregnacije, odskrobljena i izbeljena Co tkanina je oprana u vodi koja je sadržala 0,5% anjonskog sredstva za pranje Felosan RG-N (Bezema). Odnos kupatila za pranje i tkanine je bio 1:50. Nakon 15 minuta pranja na 50 °C, tkanina je ispirana toplom vodom (50 °C) tokom 3 minuta i potom još tri puta (3 min) hladnom vodom. Nakon pranja tkanina je osušena na sobnoj temperaturi.

Polipropilenski netkani materijal

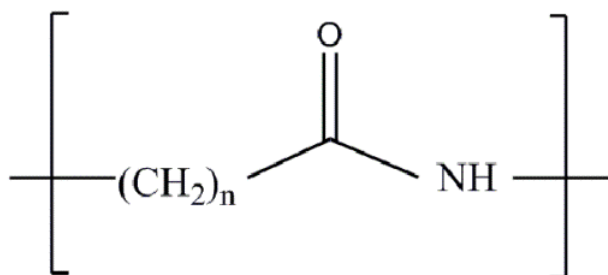
PP je linearni zasićen termoplastični polimer čija je struktura prikazana na Slici 14. PP netkani materijal (specifične mase 40 g/m²) je pre procesa NKI tretiran etil alkoholom (Zorka, Srbija) u trajanju od 10 min pri odnosu kupatila 1:40 . Zatim je isprana vodom sa česme i destilovanom vodom. Tkanina je osušena na sobnoj temperaturi.



Slika 14. Strukturna formula jedinica PP

Poliamidna tkanina

Poliamidi predstavljaju kristalinične polimere dugih lanaca sa amidnim grupama. Struktura PA 6 prikazana je na Slici 15. U procesima impregnacije je korišćena PA 6 tkanina specifične mase 150 g/m². Odskrobljena i izbeljena tkanina najpre je oprana u vodi koja je sadržala 0,5% anjonskog sredstva za pranje Felosan RG-N (Bezemapri odnosu kupatila 1:50. Nakon 15 minuta pranja na 50 °C, tkanina je ispirana toplom vodom (50 °C) tokom 3 minuta i potom još tri puta (3 min) hladnom vodom. Nakon pranja tkanina je osušena na sobnoj temperaturi.



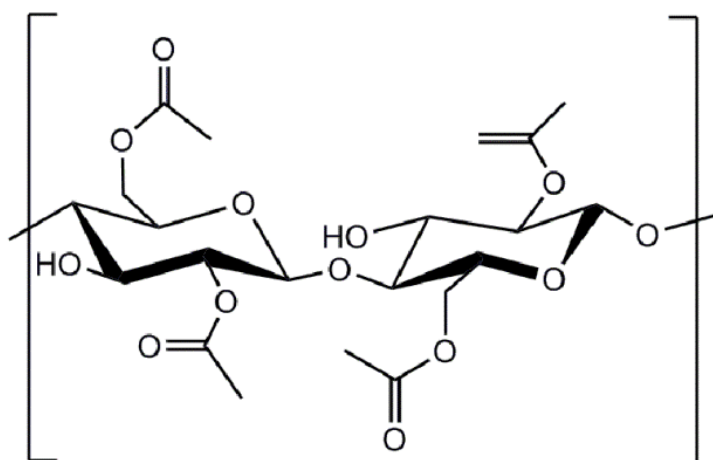
Slika 15. Strukturna formula jedinica poliamida

Poliamidna nanovlakna

Uniformni PA 6 nanovlaknasti materijali su sintetisani polazeći od PA 6 (38,5 g/m²) metodom elektroispredanja u laboratorijski dizajniranom višezlaznom sistemu u skladu sa prethodno objavljenim studijama (De Schoenmaker i sar., 2013; De Vrieze i sar., 2011; Steyaert i sar., 2013). Uniformnost nanovlaknastog materijala je bila obezbeđena linearnim kretanjem lateralnih mlaznica nominalno na smer proizvodnje nanovlaknastog materijala. Za ispredanje 16 wt% PA 6 rastvora korišćena je smeša rastvora mravlje kiseline (98-100%) (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Nemačka) i sirćetne kiseline (98 %) (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Nemačka) u razmeri 1:1. Prosečan prečnik PA 6 nanovlakana je iznosio 206 ± 29 nm.

Filmovi na bazi acetata celuloze

Filmovi na bazi AC (Slika 16) su dobijeni metodom izlivanja iz rastvora i otparavanjem rastvarača (*engl. Solvent casting method*). ACG (1 g) su suspendovane u smeši acetona (27 cm³) (Zorka, Šabac) i destilovane vode (3 cm³). Suspenzija je mešana na magnetnoj mešalici u trajanju od 1,5-2 h. Rastvor je potom izlivan u keramičku modlu dimenzija 15,5 cm × 7 cm. Modla je zatim smeštena u kutiju sa perforiranom gornjom površinom i rastvor je ostavljen da se suši do formiranja filma konstantne mase (3-5 dana) (Zizovic i sar., 2018).



Slika 16. Strukturna formula AC

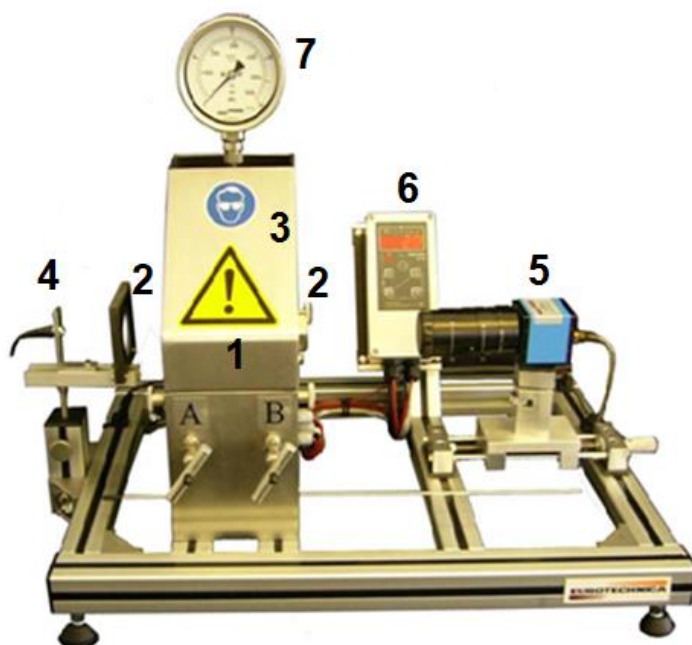
3.2. METODE

3.2.1. Određivanje rastvorljivosti piretrinskog ekstrakta

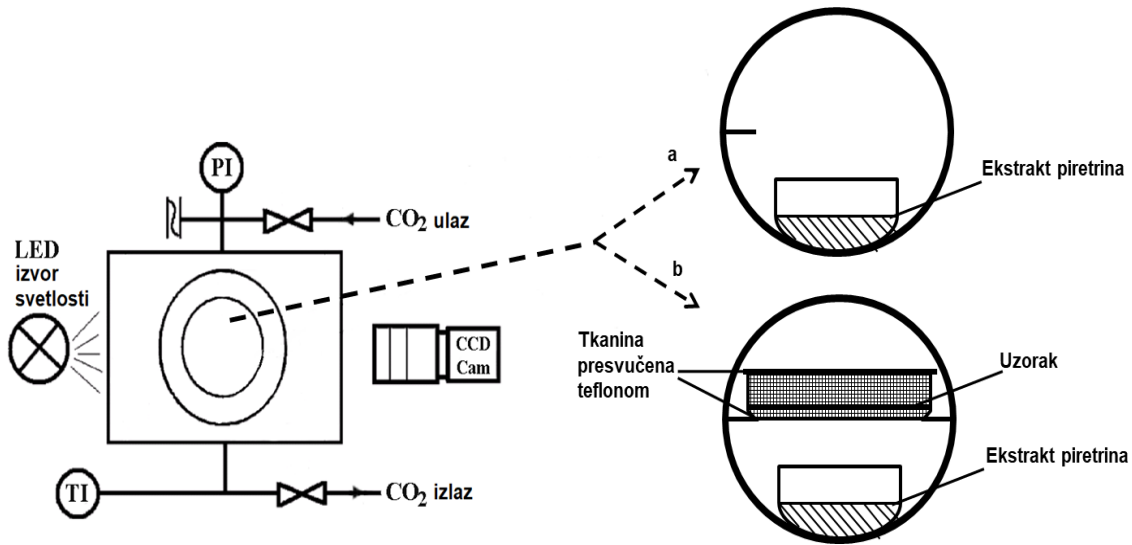
Rastvorljivost piretrinskog ekstrakta je ispitana u ćeliji za rad pod visokim pritiscima (Eurotechnica GmbH, Nemačka) (Slika 17) primenom statičke metode. Korišćenje ovog uređaja omogućava posmatranje materijala ili višefaznih sistema na povišenim pritiscima i temperaturama (maksimalni radni pritisak i temperatura: 35 MPa i 150 °C). Ćelija ima cilindričnu unutrašnjost (Slika 17, (1) i slika 18) od nerđajućeg čelika zapremine 25 cm³. Brzo i uniformno zagrevanje ćelije

omogućeno je električnom grejnom oblogom (Slika 17, (3)). Promene unutar ćelije se mogu pratiti kroz safirne prozore (Slika 17, (2) i Slika 18, (a)) pomoću izvora svetlosti (Slika 17, (4)) i zabeležiti USB-CCD monohromnom kamerom (Slika 17, (5)). Pri merenju rastvorljivosti ekstrakta piretrina stakleno korito sa ekstraktom (~1,0000 g) je smešteno unutar ćelije nakon čega su safirni prozori i ventil A zatvoreni i sistem je zagrevan do željene temperature (35 °C ili 40 °C). Porast temperature je moguće pratiti pomoću kontrolera sa digitalnim displejom (Slika 17, (6)). Zatim je pumpom za tečnosti visokog pritiska (Milton Roy, Francuska) CO₂ uveden u sistem do postizanja procesnog pritiska (8-20 MPa). Porast pritiska je moguće pratiti pomoću manometra (Slika 17, (7)). Nakon toga je zatvaranjem ventila B sistem održavan na operativnim uslovima tokom željenih vremenskih intervala.

Na kraju procesa, otvaranjem ventila A (Slika 17) pritisak u sistemu je snižen do atmosferskog brzinom dekompresije od 0,33 MPa/min. Masa piretrinskog ekstrakta preostalog u koritu je određena gravimetrijski, nakon pažljivog brisanja spoljašnjosti staklenog korita kako bi istaloženi ekstrakt bio uklonjen, korišćenjem analitičke vage (tačnost ±0,1 mg). Masa rastvorenog ekstrakta je izračunata kao razlika početne mase ekstrakta smeštenog u ćeliju i mase preostalog ekstrakta u koritu nakon dekompresije.



Slika 17. Ćelija za rad pod visokim pritiscima



Slika 18. Šema ćelije za rad pod visokim pritiscima

3.2.2. Korelisanje rastvorljivosti ekstrakta piretrina u natkričnom fluidu

Polu-empirijski modeli (Chrastil, Adachi-Lu i del Valle-Aguilera) su korišćeni za korelaciju podataka o rastvorljivosti kako bi bilo utvrđeno koji model opisuje dati sistem sa najvećom tačnošću. Korišćeni matematičkih modeli (Chrastil, Adachi-Lu i del Valle-Aguilera) prikazani su jednačinama (10), (11) i (12).

$$R = \rho^k \exp\left(\frac{A}{T} + B\right) \quad (10)$$

$$R = \rho^{e_0 + e_1 \cdot \rho + e_2 \cdot \rho^2} \exp\left(\frac{A}{T} + B\right) \quad (11)$$

$$R = \rho^k \exp\left(\frac{A}{T} + B + \frac{C}{T^2}\right) \quad (12)$$

Parametri modela su izračunati minimiziranjem srednje apsolutne relativne greške (AARD) funkcije koristeći Excel-Solver alatku:

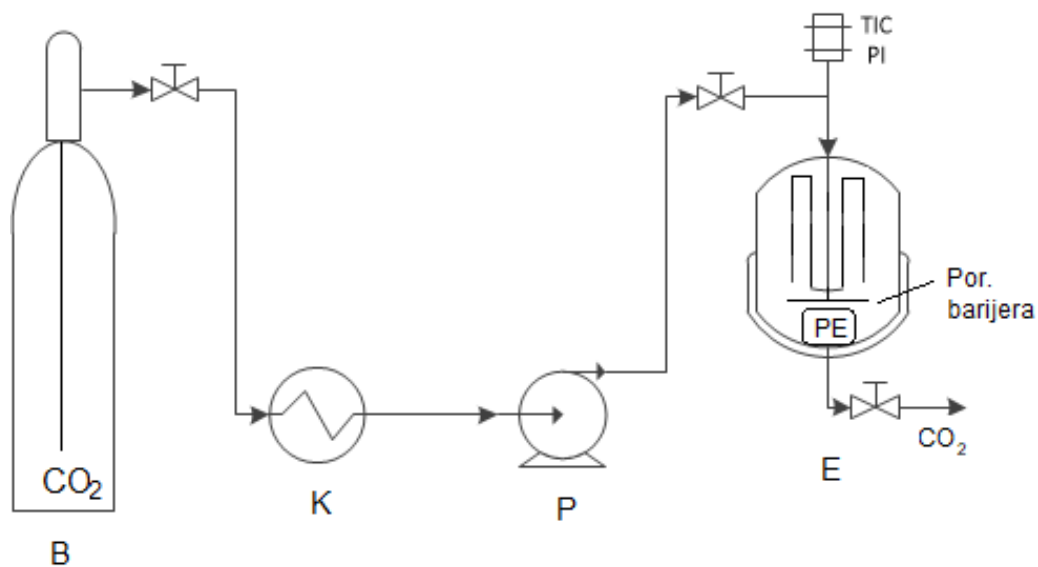
$$AARD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{R_{i,eks} - R_{i,kal}}{R_{i,eks}} \right| \cdot 100\% \quad (13)$$

gde je n broj eksperimentalnih tačaka dok se indeks 'eks' odnosi na eksperimentalne vrednosti rastvorljivosti za tačku i , a i 'kal' na izračunate vrednosti.

3.2.3. Natkritična impregnacija

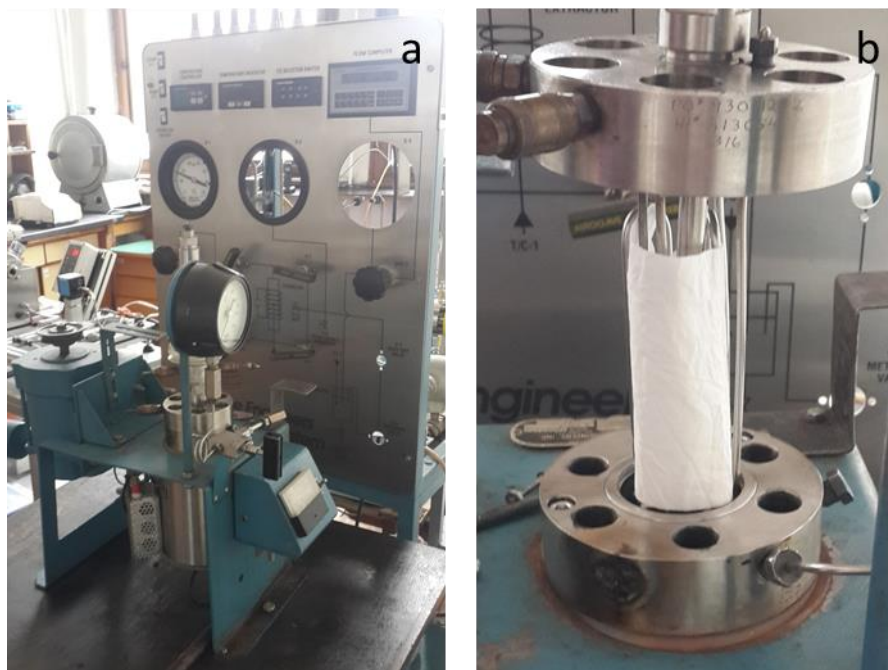
Impregnacija na postrojenju za rad pod visokim pritiscima

Co tkanina je impregnirana ekstraktom piretrina u laboratorijskom postrojenju za rad pod visokim pritiscima (Autoclave Engineers Screening system) (Slike 19 i 20a). Najveći dozvoljeni radni pritisak sistema je 35 MPa pri temperaturi od 238 °C. Postrojenje se sastoji od CO₂ boce sa sifonom (B), kriostata (K), pumpe visokog pritiska za tečnosti (P) i suda sa električnim grejačem radne zapremine 300 cm³ (E). Pumpom za tečnosti visokog pritiska (Milton Roy, Francuska) je moguće ostvariti maksimalni izlazni pritisak od 42 MPa pri protoku fluida od 0,5 kg/h. Kako bi se osiguralo postojanje tečne faze CO₂ na ulazu u pumpu, obezbeđeno je dodatno hlađenje glave pumpe tokom rada.



Slika 19. Šema laboratorijskog postrojenja za rad pod visokim pritiscima

Primena natkritičnog ugljenik(IV)-oksida za dobijanje materijala sa repelentnim svojstvima na bazi piretrina



Slika 20. a) Posuda za rad pod visokim pritiscima, b) Smeštanje uzorka pamučne tkanine na čelični držač

Tkanina (9 cm × 15 cm) je obavijena oko čeličnih držača montiranih na gornjem delu posude (slika 20b) dugačkih 14 cm i postavljena u ekstraktor iznad staklene posude sa piretrinskim ekstraktom (~1,0000 g) tako da ne dodiruje zidove ekstraktora (Slika 20b). Između ekstrakta i tkanine je postavljena porozna barijera sa porama veličine 0,09 mm u cilju sprečavanja mogućeg prskanja ekstrakta na tkaninu tokom uvođenja CO₂ u sistem i/ili tokom dekompresije. Nakon zagrevanja ekstraktora do procesne temperature od 40 °C, CO₂ je pomoću pumpe za tečnosti visokog pritiska uveden u sistem sa vrha ekstraktora. Maseni odnos Co tkanine i piretrinskog ekstrakta je bio $1,70 \pm 0,05$ g/g. Operativni pritisak je iznosio 8 MPa i 10 MPa dok je vreme trajanja impregnacije bilo u opsegu od 1-24 h. Nakon završetka procesnog vremena impregnacije, CO₂ je izveden iz sistema sa dna reaktora, pri brzini dekompresije od 0,33 MPa.

Masa impregiranog ekstrakta (m_{eks}) je određena gravimetrijski korišćenjem analitičke vage (tačnosti $\pm 0,1$ mg), kao razlika u masi nosača pre i nakon

impregnacije. Prinos impregnacije (I) je izračunat kao maseni odnos impregniranog ekstrakta i impregniranog materijala (m_{im}) pomnožen sa 100% :

$$I = \frac{m_{eks}}{m_{im}} \times 100\% \quad (14)$$

Svi eksperimenti su ponovljeni tri puta. Standardna devijacija je izračunata korišćenjem jednačine:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (15)$$

gde je x_i i-ta vrednost prinosa impregnacije iz seta eksperimenata, \bar{x} je srednja vrednost prinosa impregnacije iz seta eksperimenata, a n je broj eksperimenata.

Impregnacija u ćeliji za rad pod visokim pritiscima

Impregnacija čvrstih nosača (netkanog PP materijala, PA tkanine, PA NV, ACG i ACF) ekstraktom piretrina je izvedena u ćeliji za rad pod visokim pritiscima primenom statičke metode. Staklena posuda u kojoj se nalazio ekstrakt piretrina (~1,0000 g) je postavljena na dno suda dok se odabrani nosač nalazio u poroznoj korpi od pocinkovanog čelika iznad posude sa ekstraktom piretrina (Slika 18, (b)). Tkanina izrađena od stakloplastike presvučena teflonom je postavljena ispod i iznad čvrstih nosača u cilju sprečavanja mogućeg prskanja ekstrakta na nosače tokom dekompresije. Nakon što je sud zatvoren i zagrejan do radne temperature, CO₂ je uveden sa vrha suda do postizanja procesnih uslova. Proces impregnacije čvrstih nosača je izveden na temperaturi od 40 °C i pritiscima od 10 i 20 MPa tokom 0,5-18 h. Kako bi se obezbedila dovoljna količina piretrinskog ekstrakta tokom impregnacije, maseni odnos polimera (netkani PP materijal, PA NV) i piretrinskog ekstrakta bio 0,043 ± 0,005, dok je maseni odnos ostalih čvrstih nosača (PA tkanina, ACG, ACF) i ekstrakta piretrina iznosio 0,067 ± 0,005. Nakon željenog vremena impregnacije, CO₂ je izveden iz sistema sa dna suda brzinom dekompresije od 0,5 MPa/min.

Masa impregniranog ekstrakta (m_{eks}) je određivana gravimetrijski na analitičkoj vagi (tačnosti ±0,1 mg). Prinos impregnacije (I) je izračunat prema jednačini (14). Svi eksperimenti su izvedeni u triplicatu, a standardna devijacija je izračunata korišćenjem jednačine (15).

3.2.4. Metode karakterizacije

FT-IR analiza polimernih nosača

FT-IR spektri uzoraka (Co tkanina, netkani PP materijala, PA tkanina, PA NV, ACG i ACF) pre i nakon NKI piretrinskim ekstraktom su snimljeni u ATR modu koristeći Nicolet™ iS™ 10 Spectrometer (Thermo Fisher SCIENTIFIC) u 4 cm⁻¹ rezoluciji u opsegu talasnih brojeva od 500-4000 cm⁻¹.

FE-SEM analiza

Morfologija kontrolnih polimernih nosača i polimernih nosača (netkani PP materijal, PA tkanina, PA NV, ACG i ACF) impregniranih ekstraktom piretrina je ispitana korišćenjem skenirajućeg elektronskog mikroskopa FE-SEM (Mira3 XMU Tescan, Republika Češka) pri naponu od 10 kV. Pre analize uzorci su presvučeni tankim slojem Au pomoću neparivača (Polaron SC502, Fisons Instruments, UK).

Živina porozimetrija

Merenje poroznosti uzoraka (ACG, ACF) pre i nakon NKI ekstraktom piretrina je izvedeno metodom živine porozimetrije korišćenjem Carlo Erba 2000 porozimetra (opseg pritisaka: 0,1-200 MPa, raspon veličina pora: 7,5-15000 nm). U sklopu uređaja se nalazi Macropore 120 jedinica kao i softver za obradu podataka Milestone 200.

DSC analiza

Analiza diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) uzoraka (netkani PP materijal, PA tkanina, PA NV, ACG i ACF) pre i nakon NKI ekstraktom piretrina izvedena je pomoću termičkog analizatora diferencijalnog skenirajućeg kalorimetra (DSC K10). Uzorci (5-10 mg) su zagrevani u aluminijumskom sudu od sobne temperature do 300 °C pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u struji azota (50 cm³/min).

HPLC analiza

Identifikacija komponenti komercijalnog ekstrakta piretrina (Ekosan, Srbija) i ekstrakta piretrina (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, No, 33739, Nemačka) je izvedena metodom tečne hromatografije visokih performansi na hromatografu (Agilent Technologies 1200), opremljenim DAD detektorom. Hromatogrami su detektovani na talasnoj dužini $\lambda = 225$ nm. Separacija komponenti je postignuta korišćenjem LiChrospher 100 RP 18e (5mm, 250 × 4mm id) kolone pri protoku mobilne faze od 1,4 cm³/min, A (H₂O), B (MeCN), kombinacijom gradijentnog moda: 0-60% A, 0-15min; 60-80% A, 15-25min; izokratski 80% A, 25-35min.

Uzorak je pripremljen rastvaranjem 2 mg ekstrakta u 1,0 cm³ acetonitrila (ACN). Standardni rastvor je pripremljen rastvaranjem 0,7 mg standarda piretrinskog ekstrakta u 1,0 cm³ ACN. Pripremljeni uzorak i standard su filtrirani kroz 0,2 mm PTFE filter pre HPLC analize. Zapremina injektiranog uzorka je iznosila 4 cm³. Identifikacija komponenti je izvršena na osnovu retencionog vremena i usklađivanja spektra. Kvantifikacija je izvedena na osnovu kalibracije sa standardom.

Re-ekstrakcija piretrinskog ekstrakta sa impregniranih čvrstih nosača

Ekstrakt piretrina je re-ekstrahovan sa impregniranih materijala (netkani PP materijal, PA tkanina, PA NV, ACG i ACF) korišćenjem ultrazvučne ekstrakcije sa ACN-om pre i nakon studije otpuštanja repelenta. Uzorci su usitnjeni ($\sim 3 \times 3$ mm) i suspendovani u odgovarajućoj zapremini ACN-a kako bi konačna koncentracija ekstrakta u ACN-u bila približno 2 mg/cm³. Uzorci su tretirani ultrazvučno u tri ciklusa po 20 min.

Identifikacija ekstrahovanih supstanci je izvršena korišćenjem tečnog hromatografa (Agilent Technologies 1200) na način opisan u odeljku HPLC analiza.

3.2.5. Otpuštanje piretrinskog ekstrakta sa impregniranih polimernih nosača

Kinetika otpuštanja piretrinskog ekstrakta sa impregniranih materijala (netkani PP materijal, PA tkanina, PA NV, ACG i ACF) je praćena na vazduhu tokom 30 dana u kontrolisanim uslovima temperature (25 °C) u digitalnom inkubatoru (JP Selecta, stabilnost temperature: $\pm 0,1$ °C, do 37 °C, homogenost temperature: $\pm 0,5$ °C, do 37 °C). Masa otpuštene repelentne supstance sa impregniranih materijala je praćena na dnevnom nivou. Masa impregniranih uzoraka sa preostalom količinom impregniranog ekstrakta (m'_i) je određivana pomoću analitičke vage (tačnosti $\pm 0,1$ mg). Preostali sadržaj repelenta (PSR) je računat prema jednačini (16):

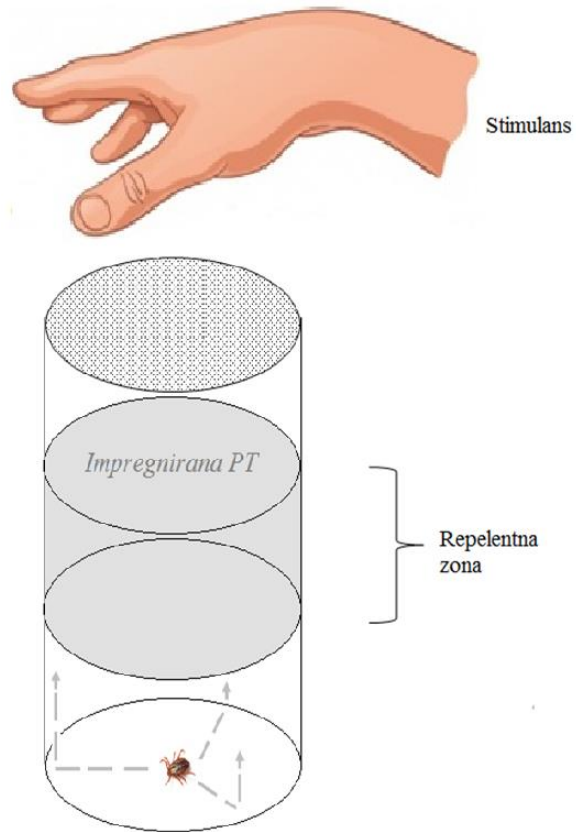
$$PSR = \frac{m'_i - m_0}{m'_i} \times 100\% \quad (16)$$

gde je m_0 masa čvrstog nosača pre impregnacije.

3.2.6. Test repelentne aktivnosti impregnirane pamučne tkanine

Reprezentativni uzorak krpelja za testiranje repelentne aktivnosti impregnirane Co tkanine se sastojao od 60 jedinki (30 ženki i 30 mužjaka). U eksperimentu je korišćena impregnirana tkanina sa sadržajima impregniranog ekstrakta od 0,5% i 1%. Šematski prikaz ispitivanja repelentne aktivnosti dat je na Slici 21. Impregnirana tkanina je zalepljena na unutrašnjost cilindrične posude (osenčena oblast) vodenim lepkom. Repelentna aktivnost tkanina je ispitivana procenom normalnog/očekivanog kretanja krpelja preko repelentne zone u prisustvu vertikalnog stimulansa domaćina (Dietrich i sar., 2006).

Primena natkritičnog ugljenik(IV)-oksida za dobijanje materijala sa repelentnim svojstvima na bazi piretrina



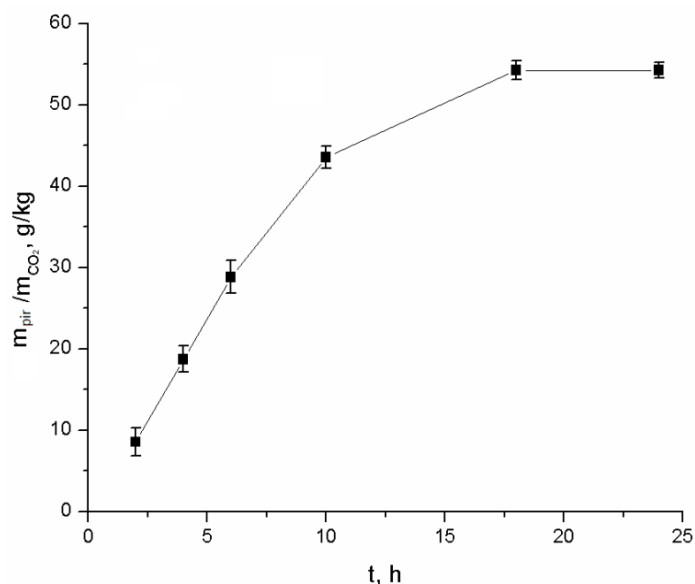
Slika 21. Šematski prikaz ispitivanja repelentne aktivnosti impregnirane Co tkanine

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. RASTVORLJIVOST EKSTRAKTA PIRETRINA U NATKRITIČNOM CO₂

4.1.1. Eksperimentalno određivanje rastvorljivosti

Rastvorljivost komercijalnog ekstrakta piretrina u nkCO₂ je ispitana u ćeliji za rad pod visokim pritiscima, pri procesnim temperaturama od 35 °C i 40 °C i pritiscima u opsegu između 8 i 20 MPa, primenom statičke metode. U preliminarnim eksperimentima je cilj bio odrediti vreme potrebno za dostizanje ravnoteže u posmatranom sistemu. Promena koncentracije ekstrakta piretrina u natkritičnom fluidu je praćena tokom vremena na temperaturi od 40 °C i pritisku od 10 MPa (uslovi najniže gustine nkCO₂). Rezultati ovog eksperimenta su prikazani na Slici 22.



Slika 22. Masa rastvorenog ekstrakta piretrina u nkCO₂ sa vremenom na 40 °C i 8 MPa

Koncentracija rastvorenog ekstrakta je brzo rasla tokom prvih nekoliko sati, dok je nakon 10 h izloženosti nkCO₂, rast koncentracije bio sporiji. Vreme potrebno

za uspostavljanje ravnoteže, odnosno vreme potrebno za dostizanje maksimalne koncentracije rastvorenog ekstrakta u natkritičnom fluidu, iznosilo je 18 h. Stoga je vreme od 18 h korišćeno u određivanju rastvorljivosti ekstrakta piretrina u narednim eksperimentima.

Rezultati određivanja rastvorljivosti piretrinskog ekstrakta su prikazani u Tabeli 6. Rastvorljivost ekstrakta je zavisila od procesnih uslova (P, T), odnosno od gustine nkCO₂. Rastvorljivost piretrinskog ekstrakta se povećavala sa porastom gustine nkCO₂ i obrnuto, opadala je sa smanjenjem gustine rastvarača. Više vrednosti rastvorljivosti su postignute pri nižoj temperaturi i većem pritisku (uslovi veće gustine nkCO₂) pri čemu je najveća rastvorljivost ekstrakta (48,69 kg/m³) postignuta na temperaturi od 35 °C i pritisku od 20 MPa tj. pri uslovima najveće ispitane gustine rastvarača (nkCO₂) od 865,72 kg/m³.

Tabela 6. Rastvorljivost ekstrakta piretrina u nkCO₂.

P (MPa)	R (kg/m ³)	σ	ρ_{CO_2} (kg/m ³)	P (MPa)	R (kg/m ³)	Σ	ρ_{CO_2} (kg/m ³)
35 °C				40 °C			
8	23,57	0,94	426,85	8	15,09	0,75	277,91
10	39,28	1,40	712,82	10	34,40	1,46	629,75
20	48,69	0,53	865,72	15	43,28	1,83	780,30
				20	46,98	1,49	841,00

Cookson i saradnici su ispitivali rastvorljivost piretroida permetrina u nkCO₂ sa i bez prisustva metanola kao kosolventa, u opsegu temperatura od 35-60 °C i pritiscima u opsegu od 8,1-28,37 MPa (Cookson i sar., 2009). Slično rezultatima rastvaranja ekstrakta piretrina dobijenih u ovom radu, autori su objavili da se veća rastvorljivost permetrina postiže pri nižoj temperaturi (35 °C u odnosu na 40 °C). Dobijene vrednosti rastvorljivosti permetrina bez i u prisustvu kosolventa bile su u opsegu između 0,17 i 30,1 kg/m³ (Cookson i sar., 2009). U poređenju sa rezultatima rastvorljivosti ekstrakta piretrina dobijenih u ovom radu, vrednosti rastvorljivosti permetrina u nkCO₂ su bile značajno niže pri nižim pritiscima (0,17 kg/m³ za permetrin na pritisku od 8,1 MPa i 23,57 kg/m³ za

ekstrakt piretrina na pritisku od 8 MPa), dok je ova razlika bila manje izražena pri višem pritisku (11,83 kg/m³ za permetrin na pritisku od 20,3 MPa i 48,69 kg/m³ za ekstrakt piretrina na pritisku od 20 MPa). Dobijeni rezultati su ukazali na mogućnost efikasne NKI ekstraktom piretrina i pri nižim pritiscima (~8 MPa).

4.1.2. Korelacija eksperimentalnih podataka o rastvorljivosti

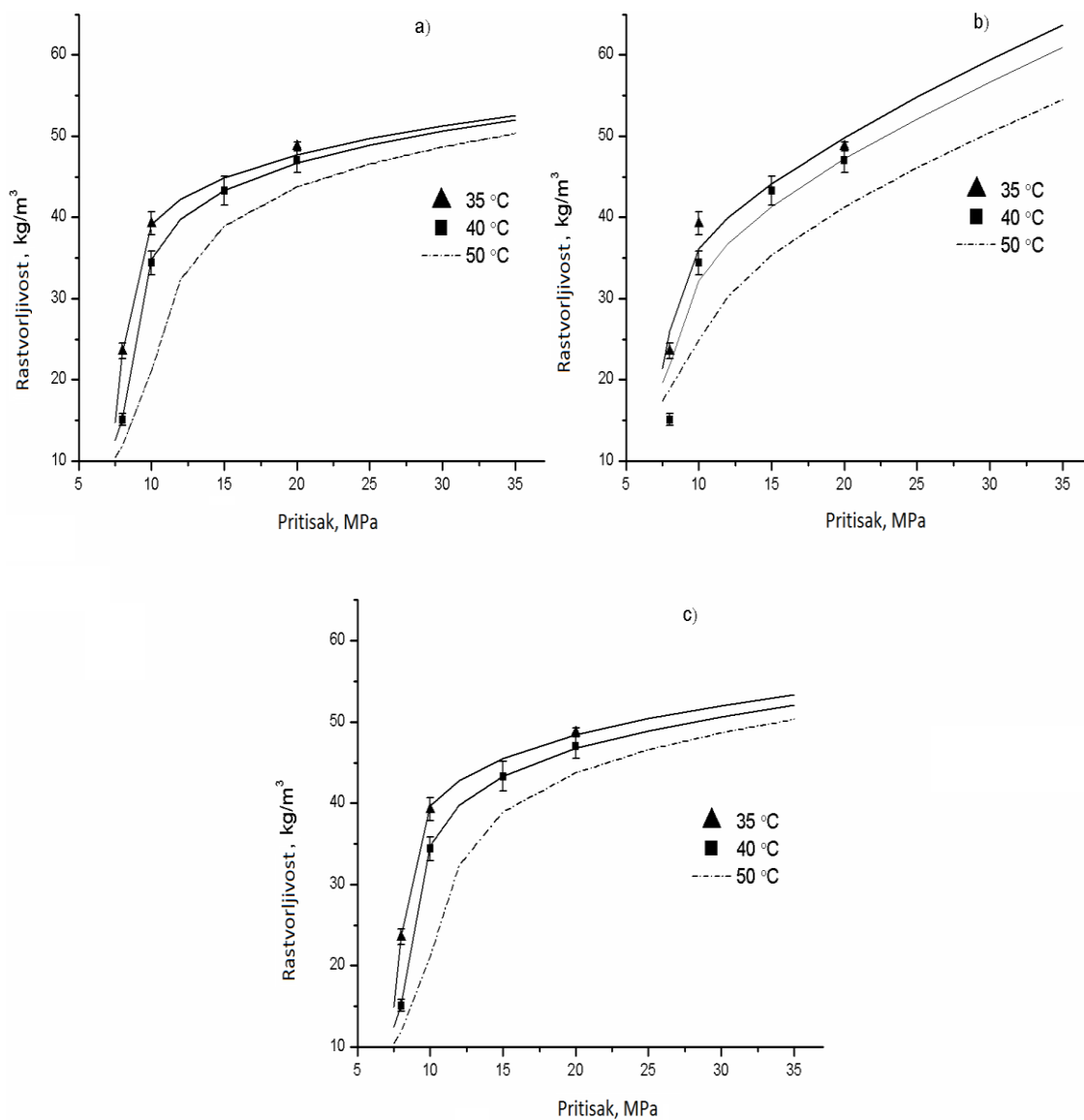
Eksperimentalni rezultati rastvorljivosti ekstrakta piretrina, kao i korelisani rezultati dobijeni primenom odabranih matematičkih modela (Chrastil, Adachi-Lu i Del Valle-Aguilera) prikazani su na slikama 23 i 24, dok su parametri primenjenih jednačina dati u Tabeli 7. Na osnovu prikazanih rezultata se može zaključiti da su primenom Adachi-Lu modela dobijena najveća odstupanja od eksperimentalnih podataka, iako ovaj model sadrži najveći broj parametara (pet). Postoji mogućnost da bi odstupanja bila manja proširivanjem seta eksperimentalnih tačaka jer bi u tom slučaju broj stepena slobode bio veći. S druge strane, Chrastil i del Valle i Aguilera modeli su pokazali dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima, pri čemu su odstupanja od eksperimentalnih podataka iznosila 0,73% za Chrastil, a 0,46% za del Valle i Aguilera model. Na osnovu veoma male razlike u odstupanju od eksperimentalnih podataka ovih modela, može se zaključiti da se Chrastil-ov model može koristiti za korelaciju rastvorljivosti ekstrakta piretrina u nkCO₂, obzirom da sadrži najmanji broj parametara.

Tabela 7. Parametri primenjenih modela za korelisanje podataka o rastvorljivosti:

Chrastil (1), Adachi-Lu (2) i del Valle i Aguilera (3).

	T (°C)	K	A	B	C	e ₀	e ₁ ·10 ⁴	e ₂ ·10 ⁷	AARD (%)	%
(1)	35	1,02	-156,60	-2,51	-	-	-	-	0,93	0,73
	40								0,52	
(2)	35	-	-160,00	-3,32	-	1,40	-7,70	5,50	5,10	9,55
	40								13,99	
(3)	35	1,02	-160,68	-2,95	41296,60	-	-	-	0,48	0,46
	40								0,43	

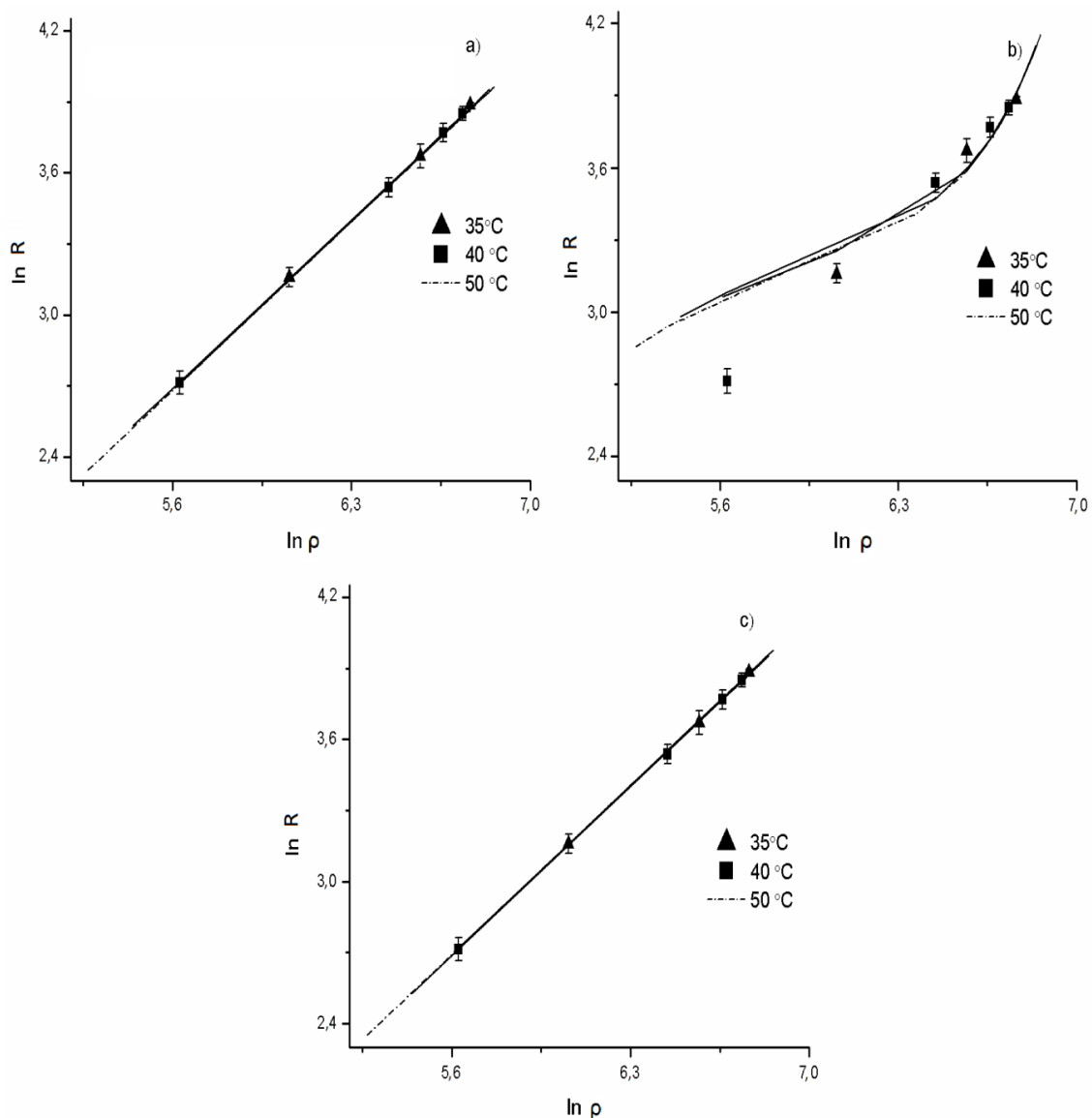
Primena natkritičnog ugljenik(IV)-oksida za dobijanje materijala sa repelentnim svojstvima na bazi piretrina



Slika 23. Rastvorljivost ekstrakta piretrina u nkCO₂ na različitim pritiscima korelisana:

(a) Chrastil, (b) Adachi-Lu i (c) del Valle i Aguilera modelom.

Primena natkritičnog ugljenik(IV)-oksida za dobijanje materijala sa repelentnim svojstvima na bazi piretrina



Slika 24. Rastvorljivost ekstrakta piretrina u zavisnosti od gustine $n\text{CO}_2$ korelisana: (a) Chrastil, (b) Adachi-Lu i (c) del Valle i Aguilera modelom.

Kako bi tendencija krivih rastvorljivosti bila vidljiva, korelacije su izvršene u širem opsegu pritisaka i temperatura u odnosu na eksperimentalne vrednosti. Naime, korelisane vrednosti rastvorljivosti ekstrakta su prikazane u opsegu pritisaka od 7,5 do 35 MPa, dok je temperaturni opseg proširen na temperaturu od 50 °C (Slike 23 i 24). Rezultati su pokazali da u oblasti nižih pritisaka povećanje temperature vodi ka značajnom smanjenju rastvorljivosti dok je u oblasti viših pritisaka uticaj temperature nešto slabije izražen.

4.1.3. Zaključci

- Rastvorljivost komercijalnog ekstrakta piretrina u nkCO_2 određena je statičkom metodom na temperaturama od 35 °C i 40 °C i na pritiscima u opsegu između 8 MPa i 20 MPa.
- Period od 18 h bio je neophodan za uspostavljanje ravnoteže (dostizanje rastvorljivosti) u odabranom eksperimentalnom sistemu.
- Vrednosti rastvorljivosti ekstrakta piretrina bile su u opsegu između 15,09 kg/m^3 i 48,69 kg/m^3 i zavisile su od gustine nkCO_2 .
- Primenjene polu-empirijske jednačine za korelisanje podataka o rastvorljivosti ekstrakta piretrina (Chrastil, Adachi-Lu, del Valle-Agulera) pokazale su odstupanje od eksperimentalnih vrednosti od 0,73%, 9,55% i 0,46%.

4.2. IMPREGNACIJA PAMUČNE TKANINE EKSTRAKTOM PIRETRINA U NATKRITIČNOM CO₂

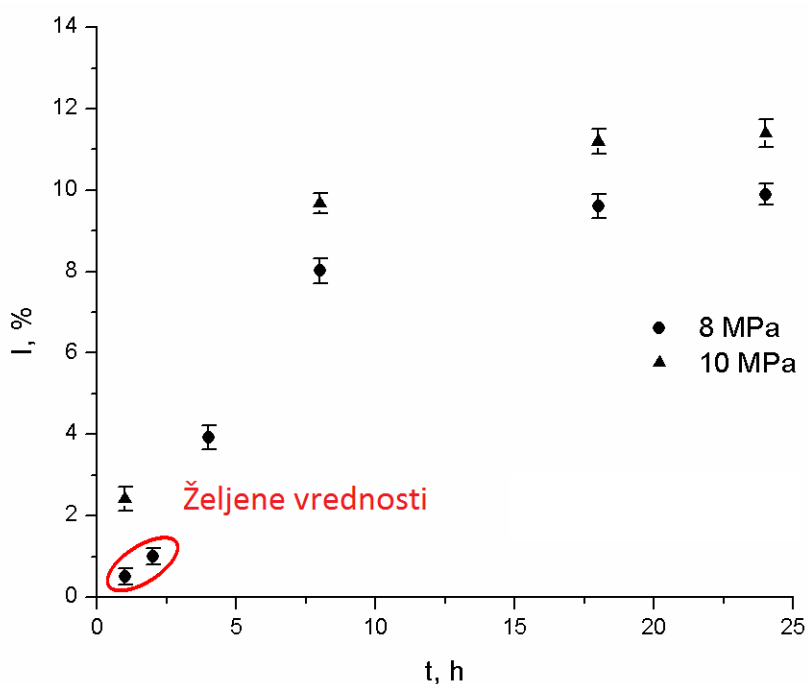
Sadržaj piretroida permetrina u tekstilu je limitiran maksimalnim koncentracijama od 1250 mg/m² od strane EPA i 1300±300 mg/m² od strane Nemačkog Saveznog Instituta za procenu rizika (Appel i sar., 2008; Faulde i sar., 2016; Young i Evans, 1998). Takođe, u dostupnoj naučnoj literaturi u kojoj je ispitivana repelentna efikasnost tekstila, koncentracija ekstrakta piretrina na impregniranom materijalu je iznosila 100, 250, 500 i 1000 mg/m² (Sum i sar., 2012, 2011). U skladu sa ovim podacima, cilj eksperimenata u ovom radu bio je funkcionalizacija Co tkanine ekstraktom piretrina u koncentracijama od 0,5% i 1% što odgovara sadržaju repelentne supstance na tkanini od 645 mg/m² i 1290 mg/m².

U preliminarnim eksperimentima impregnacije Co tkanine ekstraktom piretrina tokom kraćih vremenskih intervala dobijen je negativan prinos, što je ukazalo na prisustvo vlage u materijalu. Usled toga je Co tkanina najpre izložena čistom nkCO₂ na temperaturi od 40 °C i pritiscima od 8 i 10 MPa kako bi bio utvrđen sadržaj ekstraktibilnih supstanci. Eksperimenti su izvedeni u triplikatu i faktor smanjenja mase od 1,6% je korišćen za korekciju prinosa impregnacije u narednim ekperimentima.

Impregnacija Co tkanine ekstraktom piretrina je izvedena u laboratorijskom postrojenju za procese pod visokim pritiscima Autoclave Engineers SCE Screening System na način opisan u poglavlju 3.2.3. Prvi eksperimenti NKI su izvedeni na pritisku od 10 MPa i temperaturi od 40 °C. Rezultati su ukazali na prilično veliku brzinu impregnacije (Tabela 8). Već nakon jednog časa impregnacije postignuti prinos (2,42%) je bio veći od željenog. U skladu sa tim, naredni eksperimenti impregnacije Co tkanine ekstraktom piretrina su izvedeni na pritisku od 8 MPa i temperaturi od 40 °C (uslovi najniže rastvorljivosti ekstrakta). Procesna temperatura od 35 °C nije razmatrana obzirom da bi usled veće rastvorljivosti ekstrakta piretrina bilo realno očekivati još veći prinos impregnacije. Kao što se može videti (Tabela 8, Slika 25), željeni prinosi impregnacije od 0,5% i 1% postignuti su nakon 1 h odnosno 2 h procesa na pritisku od 8 MPa.

Tabela 8. Rezultati impregnacije Co tkanine piretrinskim ekstraktom na 40 °C i 8 MPa i 10 MPa

t (h)	I (%)			Σ
	8 MPa	σ	10 MPa	
1	0,50	0,19	2,42	0,30
2	1,01	0,21	-	0,19
4	3,93	0,29	-	0,41
8	8,02	0,30	9,68	0,25
18	9,60	0,31	11,20	0,29
24	9,90	0,25	11,40	0,35



Slika 25. Impregnacija Co tkanine ekstraktom piretrina na 40 °C

Rezultati impregnacije Co tkanine ekstraktom piretrina na pritiscima od 8 MPa i 10 MPa su ukazali na mogućnost dobijanja materijala sa mnogo većim sadržajem impregnirane aktivne supstance (do 11,40%) nego što je bio cilj eksperimenta u ovom radu. Ovakvi rezultati su ukazali na potencijal NKI kao

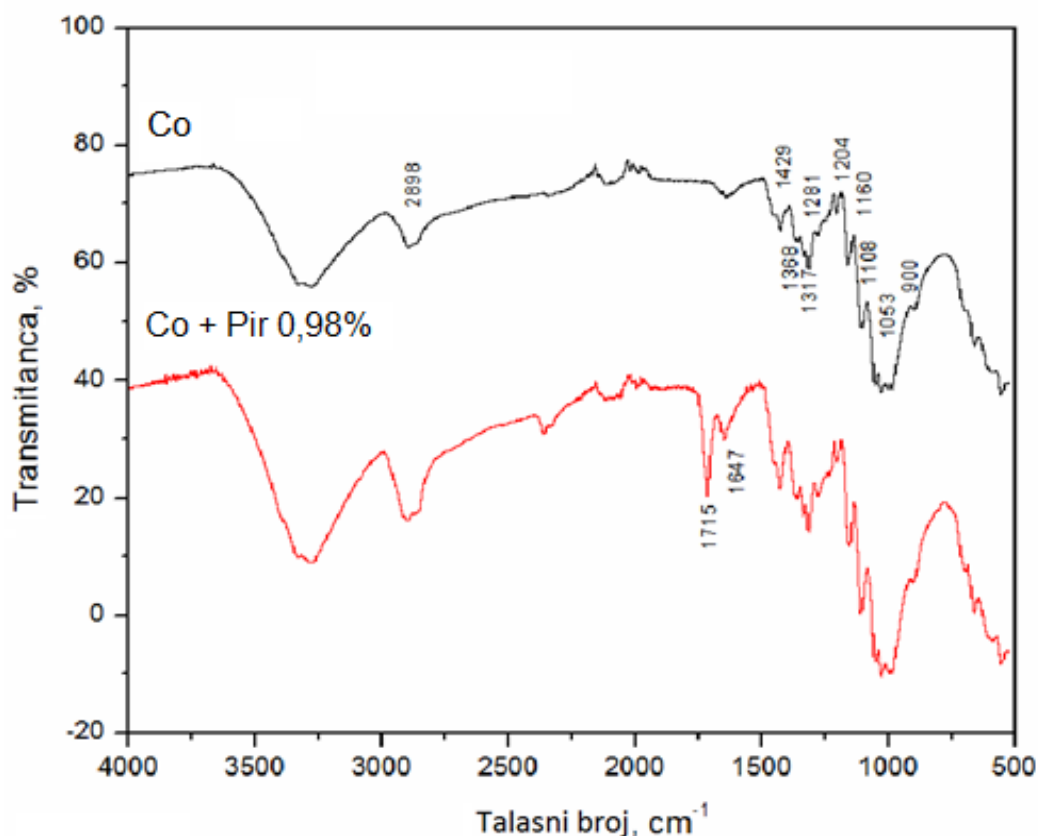
metode za dobijanje materijala sa visokim sadržajem impregniranog ekstrakta. Ispitivanja koja su usledila su imala za cilj dobijanje informacija o maksimalnim kapacitetima sorpcije odabranih polimera ekstraktom piretrina primenom NKI. Funkcionalizovani materijali sa repelentnim dejstvom bi imali različitu potencijalnu primenu (osim odevne).

4.2.1. FT-IR analiza pamučne tkanine

Prisustvo ekstrakta piretrina na površini pamučne tkanine je potvrđeno FT-IR analizom. Na Slici 26 su prikazani spektri kontrolne pamučne tkanine (Co) i pamučne tkanine sa sadržajem impregniranog ekstrakta od 0,98% (Co + Pir 0,98). U FT-IR spektru kontrolnog uzorka jasno se mogu uočiti trake karakteristične za celulozu. Široka traka u oblasti između talasnih brojeva 3500 i 3200 cm^{-1} potiče od vibracija istezanja OH grupe (Chung i sar., 2004; Ciolacu i sar., 2011; Oh i sar., 2005; Proniewicz i sar., 2001). Pik na 2898 cm^{-1} se javlja usled C–H asimetričnih vibracija istezanja (Chung i sar., 2004). Traka na 1429 cm^{-1} se pripisuje C–H vibracijama savijanja u ravni, na 1368 cm^{-1} C–H vibracijama savijanja (deformaciono istezanje), na 1317 cm^{-1} C–H vibracijama klanjanja i na 1281 cm^{-1} C–H vibracijama deformacionog istezanja (Chung i sar., 2004; Oh i sar., 2005). Trake na 1335 , 1248 i 1204 cm^{-1} potiču od OH vibracija savijanja u ravni (Chung i sar., 2004). Trake na 1160 i 1108 cm^{-1} se javljaju usled C–O–C asimetričnog mosta (Chung i sar., 2004). Pik na 1053 cm^{-1} se pripisuje asimetričnim vibracijama istezanja prstena u ravni (Chung i sar., 2004). Traka na 1030 cm^{-1} predstavlja vibraciju istezanja C–O veze (Chung i sar., 2004), dok traka na 900 cm^{-1} potiče od vibracija asimetričnog istezanja van ravni prstena na C_1 –O– C_4 sa β -glukozidnom trakom (Chung i sar., 2004; Ciolacu i sar., 2011; Oh i sar., 2005; Proniewicz i sar., 2001; Sokrates, 2001).

Kao što je i očekivano, FT-IR spektar uzorka impregnirane Co tkanine je potvrdio prisustvo ekstrakta piretrina na površini tkanine. Traka na 1715 cm^{-1} se javlja usled prisustva C=O grupe, dok traka na 1647 cm^{-1} potiče od C=C grupe piretrina (Essig i Zhao, 2001). Takođe, prisustvo piretrina je dovelo do pojačanog intenziteta trake na 2898 cm^{-1} usled C–H asimetričnih vibracija istezanja. Ostale

trake karakteristične za ekstrakt piretrina nisu bile uočljive usled preklapanja sa trakama Co tkanine. Usled sorpcije CO₂ tokom NKI može se uočiti dublet na talasnim brojevima od 2360 i 2341 cm⁻¹ (Pasquali i sar., 2008).



Slika 26. FT-IR spektri kontrolne (Co) i impregnirane (Co + Pir. 0,98%) pamučne tkanine

4.2.2. Repelentna aktivnost impregnirane pamučne tkanine protiv krpelja

Ispitivanje repelentne aktivnosti je izvedeno na način opisan u poglavlju 3.2.6. U eksperimentu su testirane kontrolna i impregnirana Co tkanine (sadržaji repelenta od 0,5% i 1%). Obe koncentracije impregniranog ekstrakta su ispoljile repelentnu aktivnost. Krpelji su bez obzira na pol promenili ponašanje i kretnju u prisustvu impregnirane Co tkanine. Naime, krpelju su izbegavali „repelentnu zonu” ili su se u njoj zadržavali u periodu kraćem od kritičnog (5 s) uprkos stimulansu domaćina. U slučaju negativnih kontrola krpelji su se slobodno kretali preko

„repelentne zone” prema stimulansu. Takođe, u eksperimentima koji su usledili nakon određenog vremena (~20 dana) krpelji su pokazivali izmenjeno ponašanje u kontaktu sa impregniranom pamučnom tkaninom, ukazujući na postojanost impregniranog repelenta.

Obzirom da je koncentracija impregniranog ekstrakta na Co tkanini od 0,5% obezbedila adekvatnu repelentnu aktivnost protiv krpelja u ovoj studiji, ista je uzeta u obzir tokom diskutovanja repelentne aktivnosti impregniranih polimera u eksperimentima koji su usledili. Naime, za materijale čija je impregnacija usledila, sadržaj impregniranog ekstrakta u koncentraciji većoj od 0,5% je smatran dovoljnim da obezbedi repelentnu aktivnost.

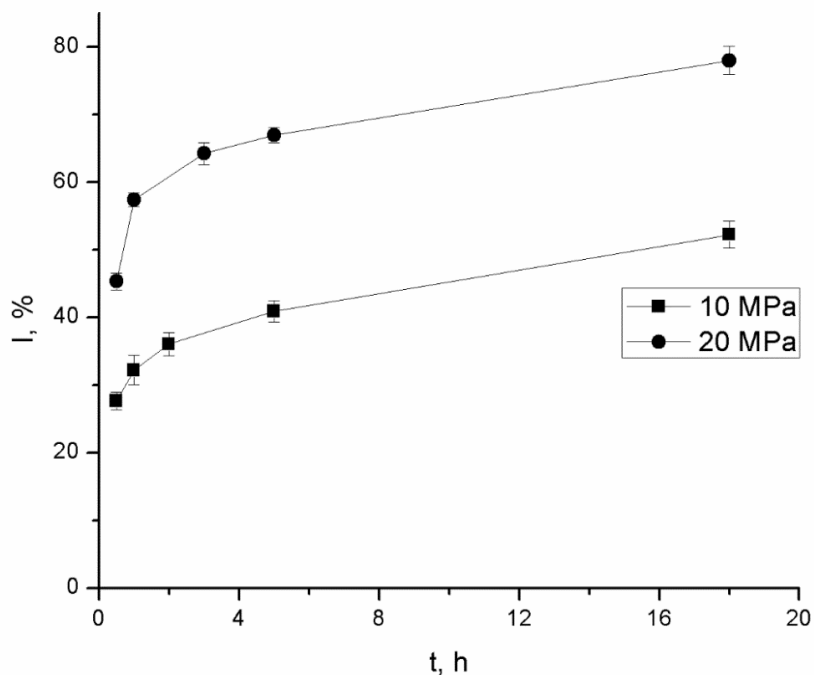
4.2.3. Zaključci

- Sadržaji impregniranog ekstrakta na Co tkanini od 0,5% i 1% postignuti su nakon 1 h odnosno 2 h procesa, na temperaturi od 40 °C i pritisku od 8 MPa (uslovi pri kojima je rastvorljivost ekstrakta piretrina najniža).
- Najveći prinosi impregnacije Co tkanine ekstraktom piretrina su iznosili 9,90% i 11,40% na pritisku od 8 MPa odnosno 10 MPa nakon 24 h procesa.
- Rezultati FT-IR analize su potvrdili prisustvo ekstrakta piretrina na površini Co tkanine.
- Sadržaji impregniranog ekstrakta na Co tkanini od 0,5% i 1% su pokazali repelentnu aktivnost protiv krpelja.

4.3. IMPREGNACIJA POLIPROPILENSKOG NETKANOG MATERIJALA EKSTRAKTOM PIRETRINA U NATKRITIČNOM CO₂

PP netkani materijal je impregniran ekstraktom piretrina u ćeliji za rad pod visokim pritiscima na temperaturi od 40 °C i pritiscima od 10 MPa i 20 MPa, na način opisan u poglavlju 3.2.3. Operativni uslovi statičkog procesa impregnacije su odabrani na osnovu prethodno prikazanih rezultata ispitivanja rastvorljivosti ekstrakta piretrina u nkCO₂ i naknadne impregnacije istog na Co tkaninu (Pajnik i sar., 2017), pri čemu je proces impregnacije proširen na pritisak od 20 MPa.

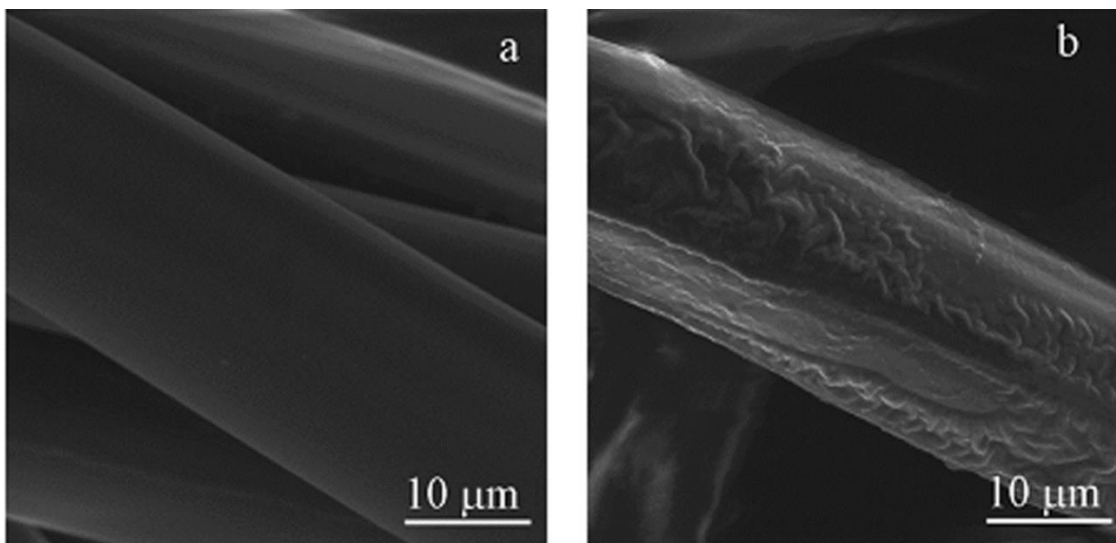
Rezultati kinetike impregnacije PP netkanog materijala ekstraktom piretrina su prikazani na Slici 27. Sa povećanjem pritiska (gustine nkCO₂) i sa produžavanjem procesnog vremena, prinos impregnacije se povećavao. Visok prinos impregnacije je postignut i nakon veoma kratkog vremena (0,5 h) na oba operativna pritiska. Naime, prinos impregnacije na pritsku od 10 MPa nakon pola sata impregnacije je iznosio 27,67%, a na 20 MPa 45,34%. Na uzorku sa maksimalnim sadržajem impregniranog repelenta (78,01%) se vizuelno moglo primetiti da je usled visoke koncentracije ekstrakta došlo do oštećenja materijala. Takođe, uzorci sa prinosom impregnacije većim od 50% su bili natopljeni ekstraktom, zbog čega su za ispitivanje otpuštanja korišćeni materijali sa impregniranim ekstraktom piretrina u procentu manjem od 50%.



Slika 27. Natkritična impregnacija PP netkanog materijala na temperaturi od 40 °C

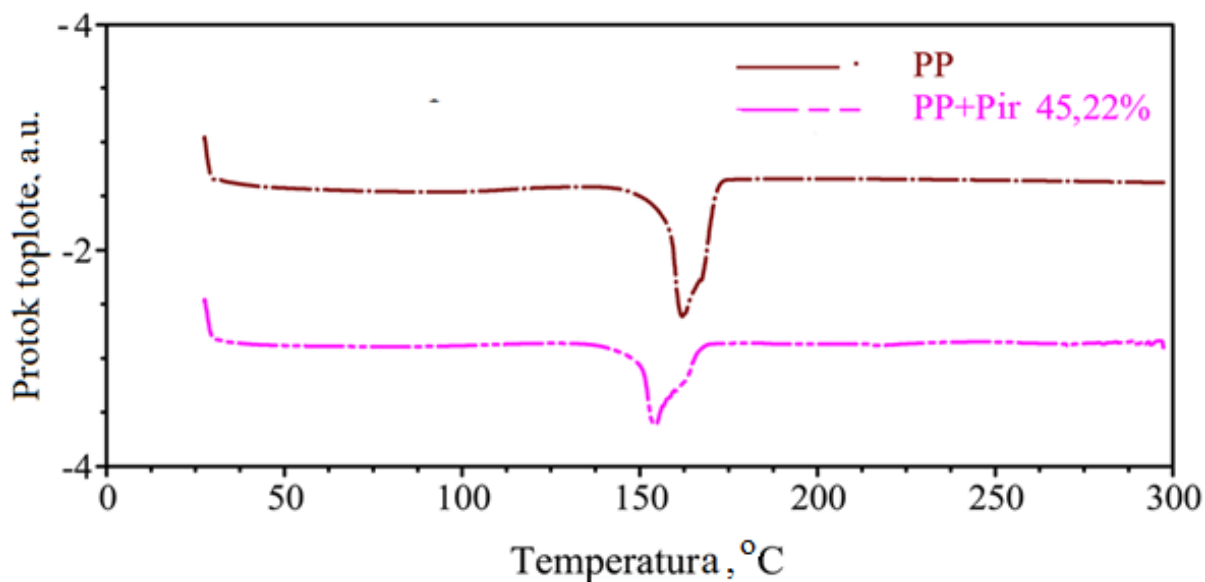
Obzirom da su pri impregnaciji PP netkanog materijala pri odabranim procesnim uslovima dobijeni jako visoki prinosi impregnacije, drugi operativni uslovi (pritisak, temperatura) nisu razmatrani.

FE-SEM slike kontrolnog i impregniranog (~45%) PP netkanog materijala su prikazane na slici 28. Kao što se može uočiti, površina PP kontrolnih vlakna je bila glatka, dok je proces NKI izazvao „nabiranja“ na površini PP vlakana. Ova morfološka promena se može objasniti delimičnim topljenjem polimera usled NKI, što je u saglasnosti sa rezultatima DSC analize.



Slika 28. FE-SEM slike: (a) kontrolnog i (b) impregniranog (45,22%) PP netkanog materijala

Na Slici 29 su prikazani rezultati DSC analize PP netkanog materijala. Kao što se može uočiti, termogrami kontrolnih i impregniranih (~45%) PP uzoraka se u značajnoj meri razlikuju.



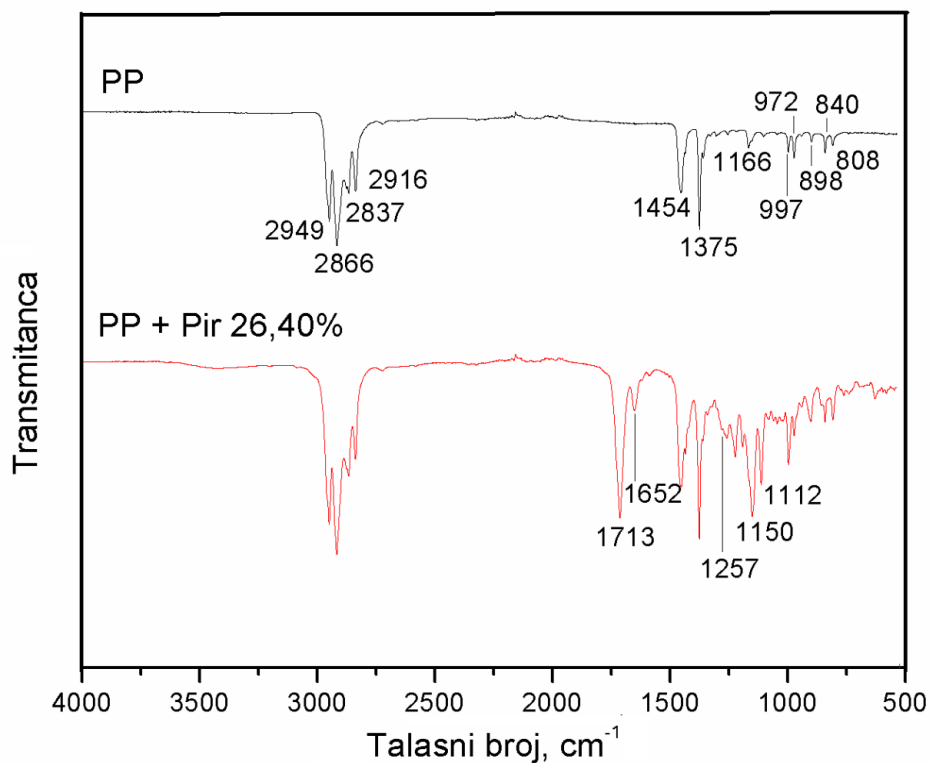
Slika 29. DSC krive kontrolnog i impregniranog (~45%) PP netkanog materijala

Na osnovu smanjenja temperature topljenja (T_m) impregniranog polimera sa 162 °C na 154 °C može se zaključiti da je ekstrakt piretrina u ovom procesu imao

ulogu plastifikatora. Takođe, pad u promeni entalpije topljenja sa 79,5 J/g na 48,6 J/g je ukazao na smanjenu kristaliničnost impregniranog polimera.

4.3.1. FT-IR analiza polipropilenskog netkanog materijala

FT-IR spektri kontrolnog i impregniranog PP netkanog materijala su prikazani na Slici 30. Analizom spektra kontrolnog uzorka se uočavaju trake karakteristične za PP koje su u saglasnosti sa dostupnom naučnom literaturom. Traka na 2950 cm^{-1} potiče od CH_3 asimetričnih, a na 2877 cm^{-1} od simetričnih vibracija istezanja (Kostov i sar., 2013; Morent i sar., 2008). Pik na 2917 cm^{-1} potiče od CH_2 asimetričnih vibracija istezanja (Kostov i sar., 2013; Morent i sar., 2008). Trake na 2867 cm^{-1} i 2838 cm^{-1} predstavljaju CH_2 simetrične vibracije istezanja (Andreassen, 1999; Kostov i sar., 2013; Morent i sar., 2008), dok traka na 1454 cm^{-1} najverovatnije potiče od CH_3 asimetričnih deformacionih vibracija ili od CH_2 vibracija seckanja. Intenzivna traka na 1376 cm^{-1} se pripisuje CH_3 deformacionim vibracijama (Kostov i sar., 2013; Morent i sar., 2008; Radić i sar., 2012). Traka na 1167 cm^{-1} potiče od CH_3 asimetričnih vibracija klackanja, C-C asimetričnih vibracija istezanja i C-H vibracija savijanja, dok se traka 997 cm^{-1} pripisuje CH_3 simetričnim vibracijama klackanja, C-H vibracijama savijanja i CH_2 vibracijama klanjanja (Andreassen, 1999; Morent i sar., 2008; Sciarratta i sar., 2003). Traka na 972 cm^{-1} se pripisuje CH_3 vibracijama klackanja i C-C asimetričnim vibracijama istezanja (Andreassen, 1999). Traka na 898 cm^{-1} se javlja usled CH_3 i CH_2 vibracija klackanja i C-H vibracija savijanja (Andreassen, 1999), dok trake na 840 i 809 cm^{-1} potiču od vibracija klackanja CH_2 grupe (Morent i sar., 2008).



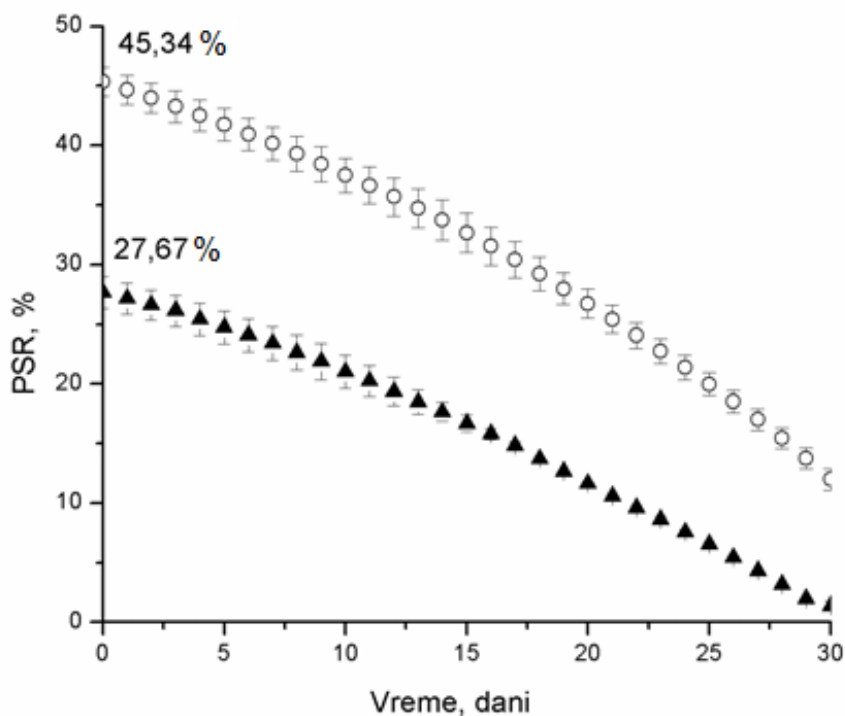
Slika 30. FT-IR spektri kontrolnog (PP) i impregniranog (PP + Pir 26,40%) netkanog materijala

U transmissionom spektru impregniranog uzorka se uočava veći intenzitet traka na $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ usled preklapanja karakterističnih traka kontrolnog PP uzorka sa C–H asimetričnim i simetričnim vibracijama jasmolina i cinerina (Essig i Zhao, 2001). Pik na talasnom broju od $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$ potiče od C=O grupe piretrina, dok se traka na 1650 cm^{-1} javlja usled prisustva C=C grupe piretrina (Essig i Zhao, 2001). Trake na ~ 1257 , 1150 i 1112 cm^{-1} se pripisuju vibracijama istezanja C–O grupa piretrina (Essig i Zhao, 2001).

4.3.2. Kinetika otpuštanja ekstrakta piretrina

Kinetika otpuštanja ekstrakta piretrina iz impregniranog PP netkanog materijala je praćena tokom 30 dana na vazduhu u kontrolisanim uslovima temperature ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Promena preostalog sadržaja repelenta (PSR) u PP netkanim materijalima sa vremenom je prikazana na Slici 31. Impregnirani PP uzorci su tokom ovog perioda pokazali afinitet prema otpuštanju velikih količina ekstrakta.

Uzorak sa 27,67% impregniranog repelenta je tokom ovog ispitivanja otpustio skoro celokupnu količinu ekstrakta, pri čemu je kriva otpuštanja bila skoro linearna. Uzorak koji je sadržao 45,34% impregniranog ekstrakta je otpustio oko 73,5% repelentne supstance tokom ispitivanog perioda.



Slika 31. Otpuštanje repelenta sa impregniranih PP netkanih materijala na vazduhu tokom 30 dana

Sposobnost PP vlakana da otpuste velike količine impregniranog repelenta u kontrolisanom (skoro linearnom) režimu se može potencijalno primeniti u proizvodnji zaštitnih višenamenskih traka (za spoljašnju upotrebu) koje zadržavaju repelentna svojstva u periodu od minimum 30 dana.

4.3.3. HPLC analiza re-ekstrahovanog ekstrakta piretrina

Hemijski profil re-ekstrahovanih komponenti iz impregniranih uzoraka pre i nakon ispitivanja otpuštanja je analizaran HPLC metodom. Za analizu su odabrani uzorci sa najvećim prinosom impregnacije korišćeni prilikom ispitivanja otpuštanja.

Hemijski profili ekstrakta piretrina koji je korišćen u procesima NKI, kao i ekstrakti dobijeni re-ekstrakcijom iz impregniranih uzoraka pre i nakon studije otpuštanja (označeni indeksom "I" i "PSR") prikazani su u Tabeli 9.

Tabela 9. Hemijski profili ekstrakta piretrina (Pir. ekstr.) i ekstrakata dobijenih re-ekstrakcijom (sadržaj piretrina u materijalu je naznačen u zagradi)

	Sadržaj pojedinačnih komponenti u ekstraktu piretrina, %						Σ
	Cinerin	Piretrinm	Jasmolin	Cinerin	Piretrin	Jasmolin	
	I	I	I	II	II	II	
Pir. ekstr.	3,4	33,3	2,7	2,3	17,8	1,6	61,1
PP _I (45,22%)	3,2	31,2	2,4	2,3	16,7	1,6	57,4
PP _{PSR} (11,69%)	3,8	36,3	2,8	2,7	19,4	1,8	66,8

*I-impregnirani; PSR-preostali sadržaj repelenta.

Rezultati su pokazali da je hemijski profil komponenti iz re-ekstrahovanih uzoraka konzistentan sa profilom ekstrakta koji je korišćen za impregnaciju. Na osnovu ukupnog sadržaja aktivnih komponenti u ekstraktu nakon studije otpuštanja može se zaključiti da je PP netkani materijal pokazao nešto veći intenzitet otpuštanja pomoćnih komponenti prisutnih u ekstraktu u odnosu na piretrine.

4.3.4. Zaključci

- Pri odabranim procesnim uslovima (40 °C, 10 MPa i 20 MPa) moguće je impregnirati PP netkani materijal velikim količinama ekstrakta piretrina. Nakon 0,5 h postignuti prinos impregnacije na pritisku od 10 MPa je iznosio 27,67%, a na 20 MPa 45,34%. Najveći prinos impregnacije iznosio je 78,01%.
- Prisustvo ekstrakta piretrina na površini PP netkanog materijala je potvrđeno FT-IR analizom.
- Uzorci impregniranog PP netkanog materijala su pokazali sposobnost otpuštanja velikih količina impregniranog repelenta na vazduhu. Uzorak sa 27,67%

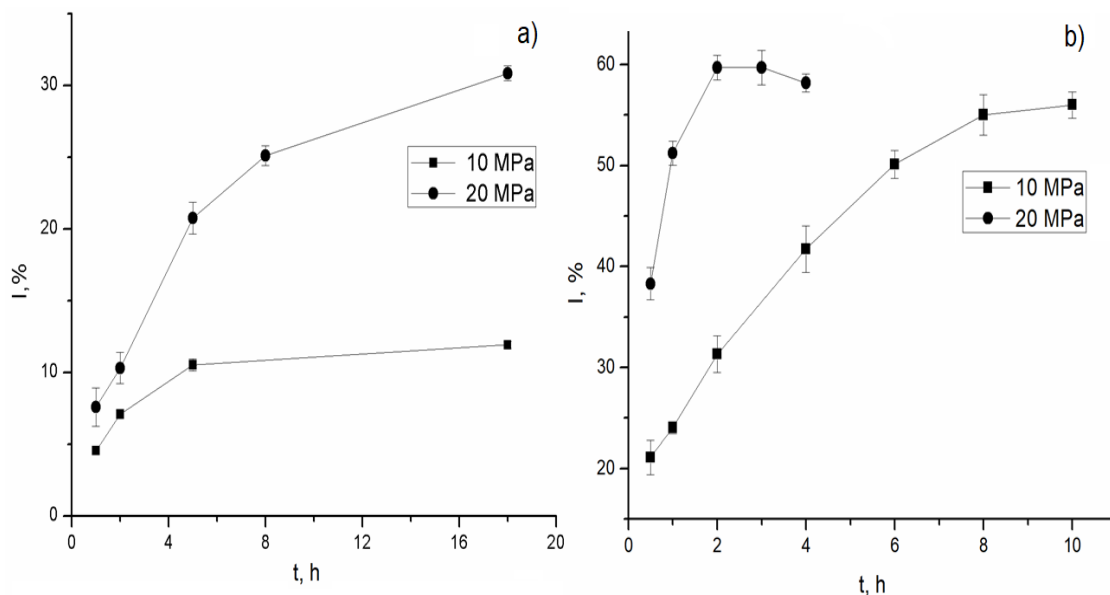
Primena natkritičnog ugljenik(IV)-oksida za dobijanje materijala sa repelentnim svojstvima na bazi piretrina

impregniranog ekstrakta je otpustio skoro celokupnu količinu repelenta tokom 30 dana.

- Otpuštanje aktivnih komponenti (cinerin I, piretrin I, jasmolin I, cinerin II, piretrin II, jasmolin II) impregniranog ekstrakta iz PP netkanog materijala bilo je ravnomerno obzirom da su hemijski profili ekstrakta dobijenog re-ekstrakcijom sa impregniranog polimera nakon ispitivanja otpuštanja bili konzistentni sa hemijskim profilom ekstrakta koji je korišćen za impregnaciju.

4.4. IMPREGNACIJA POLIAMIDNIH SUPSTRATA EKSTRAKTOM PIRETRINA U NATKRITIČNOM CO₂

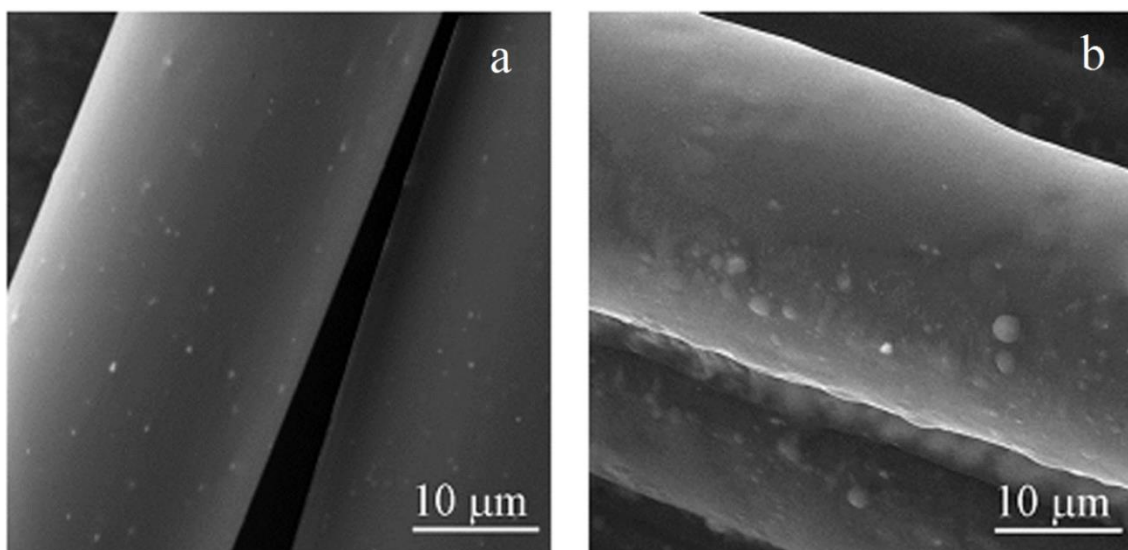
Proces NKI poliamidnih supstrata (PA tkanina i PA NV) je izveden na temperaturi od 40 °C i pritiscima od 10 MPa i 20 MPa. Kinetika impregnacije navedenih materijala je prikazana na Slici 32. Proces NKI je u slučaju oba materijala bio znatno brži na višem pritisku usled veće difuzivnosti nkCO₂ i veće rasvorljivosti aktivne komponente na višem pritisku. Nakon 18 h procesa impregnacije PA tkanine najveći prinos impregnacije na pritisku od 10 MPa iznosio je 11,93%, a na 20 MPa i 30,84%. S druge strane, u slučaju PA NV vreme potrebno za postizanje prinosa od ~20% (10 MPa) i ~40% (20 MPa) je iznosilo 0,5 h, dok je maksimalni kapacitet sorpcije materijala (59,59%) postignut već nakon 2 h na pritisku od 20 MPa. Ovakvi rezultati se mogu objasniti znatno manjim prečnicima PA NV u odnosu na konvencionalna PA vlakna u tkanini odnosno specifičnom, veoma poroznom strukturom koja se proizvodi prilikom formiranja PA NV.



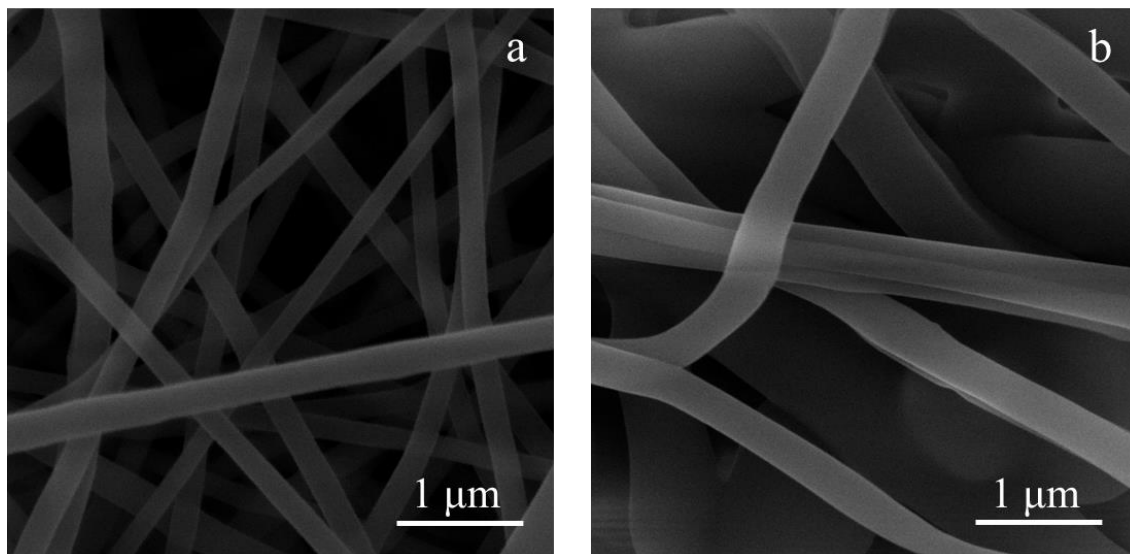
Slika 32. NKI ekstraktom piretrina na temperaturi od 40 °C: (a) PA tkanine i (b) PA NV

Kod uzoraka PA NV sa sadržajem impregniranog ekstrakta većim od 50% vizuelno se moglo zaključiti da je došlo do oštećenja vlakana usled velike koncentracije ekstrakta.

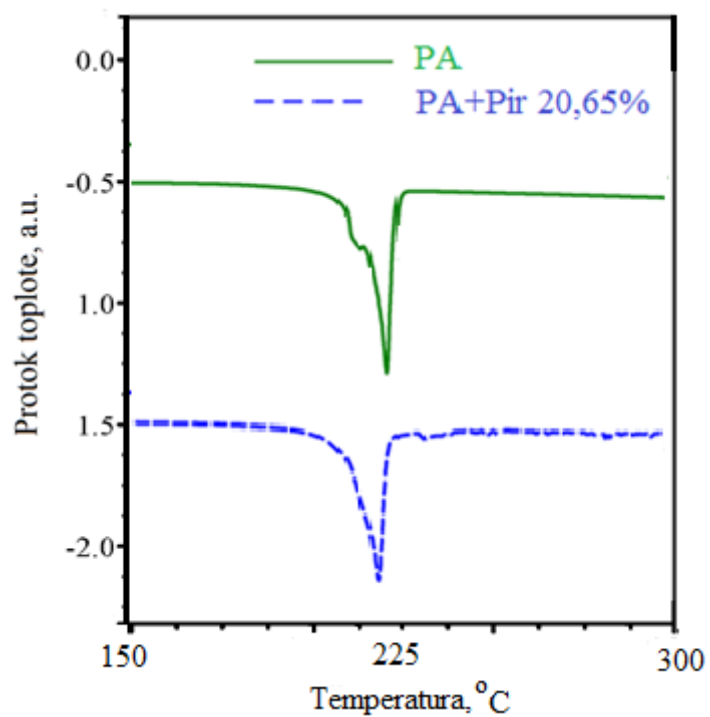
Proces NKI nije uticao značajno na promenu morfologije površine PA vlakana i PA NV (Slike 33a i 33b, 34a i 34b) kao ni na kristaliničnost impregniranih vlakana (Slike 35 i 36). Na DSC dijagramu kontrolnih uzoraka (PA tkanina i PA NV) mogu se uočiti dva endotermna pika kao posledica postojanja različitih kristalnih formi (Klata i sar., 2003; Paz i sar., 2016). Pikovi na 222,7 °C (PA tkanina) i 221,7 °C (PA NV) potiču od topljenja α -kristalne forme, dok je pojava drugog endotermnog pika na 210,0 7 °C (PA tkanina) i 216,4 7 °C (PA NV) u vezi sa topljenjem termodinamički nestabilne γ -kristalne forme (Klata i sar., 2003; Paz i sar., 2016). Zanimljiva promena ΔH_m između kontrolnog i impregniranog uzorka PA tkanine (68,4 J/g naspram 62,9 J/g) je ukazala da impregnacija ne utiče značajno na kristaliničnost polimera. Takođe, u slučaju PA NV promena kristaliničnosti nije bila značajna (36,2% naspram 35,3%).



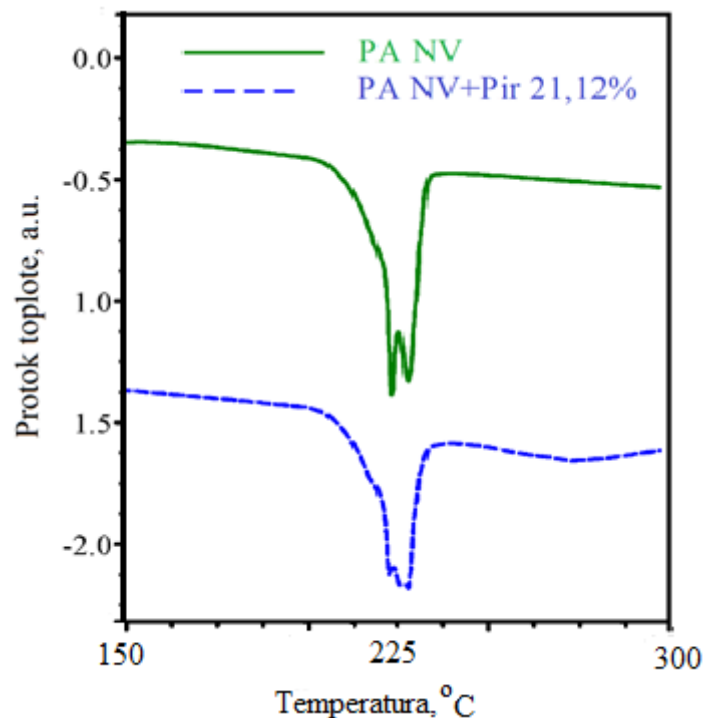
Slika 33. FE-SEM slike: (a) kontrolne i (b) impregnirane (20,65%) PA tkanine



Slika 34. FE-SEM slike: (a) kontrolnih i (b) impregniranih (20,65%) PA NV



Slika 35. DSC krive kontrolne (PA) i impregnirane (PA + Pir 20,65%) PA tkanine



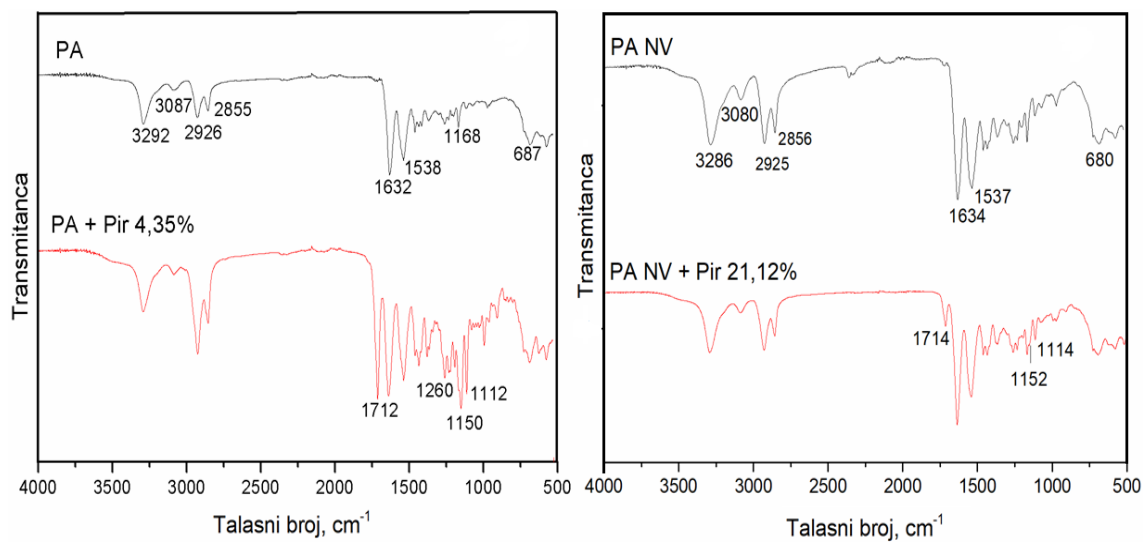
Slika 36. DSC krive kontrolnih (PA NV) i impregniranih (PA NV + 21,12%) PA NV

Upoređujući NKI PP netkanog materijala i PA tkanine ekstraktom piretrina, može se pretpostaviti da je veći prinos u slučaju PP netkanog materijala verovatno posledica hemijske strukture ovih vlakana. Naime, veća hidrofobnost vlakana je najverovatnije doprinela jakim hidrofobno-hidrofobno interakcijama sa molekulima repelenta. Takođe, PA tkaninu odlikuje kompaktnija struktura, što je čini teže dostupnom za prodiranje molekula repelenta.

4.4.1. FT-IR analiza PA supstrata

FT-IR analiza je izvršena u cilju identifikacije hemijske strukture PA polimera pre i nakon impregnacije ekstraktom piretrina. Na Slici 37 se mogu uočiti karakteristične trake kontrolnih uzoraka PA polimera koje su u saglasnosti sa dostupnom naučnom literaturom. Trake na 3289 cm^{-1} (PA tkanina) i 3286 cm^{-1} (PA NV) potiču od N–H vibracija istezanja (Chang i sar., 2007), dok se trake na 3087 cm^{-1} (PA tkanina) i 3080 cm^{-1} (PA NV) javljaju usled N–H vibracija savijanja sekundarnog amida. Trake na 2926 i 2855 cm^{-1} (PA tkanina) i 2925 i 2856 cm^{-1} (PA NV) se pripisuju asimetričnim i simetričnim vibracijama istezanja CH_2 grupe

(Díaz-Alejo i sar., 2013; Zarshenas i sar., 2015). Trake na 1632 cm^{-1} (PA tkanina) i 1634 cm^{-1} (PA NV) potiču od C=O vibracija istezanja amidne I grupe (Pavličák i sar., 2014), dok se trake na 1538 cm^{-1} (PA tkanina) i 1537 cm^{-1} (PA NV) javljaju usled N–H vibracija savijanja amidne II grupe (Sadeghi-Kiakhani i Safapour, 2015). Pojava pikova na 687 cm^{-1} (PA tkanina) i 680 cm^{-1} (PA NV) je u vezi sa vibracijama savijanja O=C–N grupe (Sadeghi-Kiakhani i Safapour, 2015).



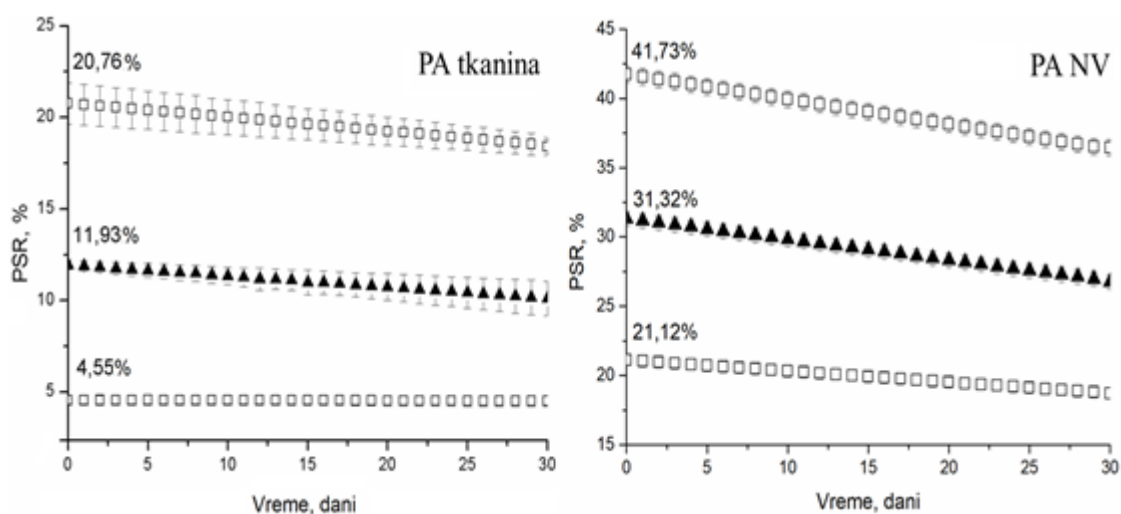
Slika 37. FT-IR spektri kontrolne PA tkanine i PA NV i impregniranih uzoraka PA tkanina + Pir 4,35%, PA NV + 21,12%

Trake koje potiču od impregniranog ekstrakta se javljaju na približno istim talasnim brojevima kao u slučaju impregniranih uzoraka PP netkanog materijala, diskutovanog u prethodnom poglavlju. Naime, trake na $\sim 1713\text{ cm}^{-1}$ se javljaju usled prisustva C=O grupe piretrina, dok se trake na ~ 1260 , 1150 i 1113 cm^{-1} pripisuju vibracijama istezanja C–O grupa piretrina (Essig i Zhao, 2001).

4.4.2. Kinetika otpuštanja ekstrakta piretrina

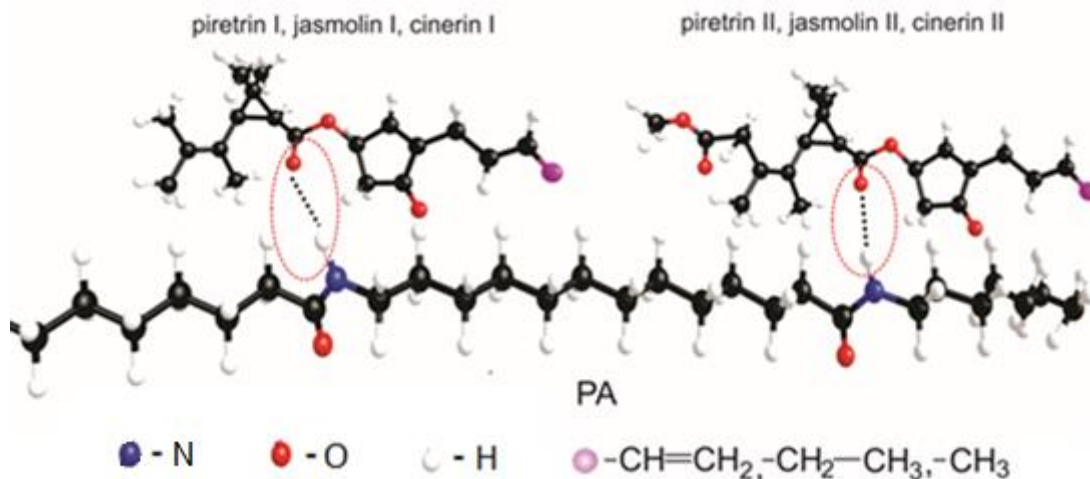
PA supstrati su pokazali sposobnost otpuštanja veoma malih količina impregniranog ekstrakta tokom perioda od 30 dana na vazduhu. Promena preostalog sadržaja repelenta (PSR) u PA materijalima sa vremenom je prikazana na Slici 38. Najmanji gubitak repelentne supstance (0,05%) je pokazao uzorak PA tkanine sa

impregniranim sadržajem ekstrakta od 4,55%. Polimeri sa ~20% impregniranog repelenta (20,76% za PA tkaninu i 21,12% za PA NV) su otpustili 2,4% repelenta nakon 30 dana. U slučaju PA NV sa višim sadržajem impregniranog ekstrakta (>30%) količine oslobođenog ekstrakta su bile nešto veće (do ~5%). Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da bi se impregnirani materijali na bazi PA potencijalno mogli koristiti u izradi vojnih uniformi, šatora kao i pri izradi zaštitnih mreža protiv komaraca obzirom da je sadržaj repelentne supstance u njima stabilan.



Slika 38. Otpuštanje repelenta sa impregniranih PA tkanina i PA NV tokom 30 dana na vazduhu

Sasvim drugačije ponašanje PA tkanine u odnosu na PP netkani materijal prilikom otpuštanja impregniranog ekstrakta (znatno veći stepen otpuštanja impregniranog ekstrakta je prisutan kod PP netkanog materijala) se mogu objasniti jačim elektrostatičkim privlačenjima između funkcionalnih grupa PA i piretrina u odnosu na elektrostatička privlačenja između PP vlakana i piretrina. Naime, na osnovu hemijskih struktura polimera i aktivne supstance moguće je očekivati uspostavljanje vodonične veze između atoma vodonika PA i atoma kiseonika piretrina (Slika 39). Takođe, kompaktnija struktura PA tkanine je najverovatnije uticala na sporiju difuziju molekula piretrina iz vlakana, dok su usled otvorenije strukture u slučaju PP netkanog materijala molekuli piretrina lakše napuštali polimer.



Slika 39. Uprošćen prikaz mogućih vodoničnih veza između PA i piretrina

4.4.3. HPLC analiza re-ekstrahovanog ekstrakta piretrina

Rezultati HPLC analize ekstrakata dobijenih re-ekstrakcijom sa impregniranih uzoraka PA tkanine (PA TK) i PA NV pre i nakon ispitivanja otpuštanja prikazani su u Tabeli 10. Za analizu su odabrani uzorci sa najvećim prinosom impregnacije analizirani na otpuštanje. Može se zaključiti da je impregnacija aktivnih komponenti ekstrakta u polimerima bila ravnomerna obzirom da su hemijski profili re-ekstrahovanih ekstrakata sa impregniranih materijala bili konzistentni sa hemijskim profilom ekstrakta piretrina koji je korišćen za impregnaciju. Analizom ukupnog sadržaja piretrina u uzorku PA tkanine se može zaključiti da je otpuštanje pomoćnih impregniranih komponenti ekstrakta bilo brže nego otpuštanje piretrina. Naime, impregnirani uzorak PA tkanine (20,65%) je sadržao 59,9% aktivnih komponenti ekstrakta, dok je nakon otpuštanja sadržaj piretrina iznosio 74%.

Tabela 10. Hemijski profili ekstrakta piretrina (Pir. ekstr.) i ekstrakata dobijenih re-ekstrakcijom (sadržaj piretrina u materijalu je naznačen u zagradi).

	Sadržaj pojedinačnih komponenti u ekstraktu piretrina, %						Σ
	Cinerin	Piretrin	Jasmolin	Cinerin	Piretrin	Jasmolin	
	I	I	I	II	II	II	
Pir. ekstr.	3,4	33,3	2,7	2,3	17,8	1,6	61,1
PA TK _I (20,65%)	3,4	32,5	2,5	2,4	17,4	1,7	59,9
PA TK _{PSR} (18,06%)	4,2	40,1	3,1	3,0	21,5	2,1	74,0
PA NV _I (21,12%)	3,8	35,0	2,8	3,0	18,8	1,8	65,2
PA NV _{PSR} (18,72%)	2,4	22,1	1,8	1,7	12,0	1,2	41,4

*I-impregnirani; PSR-preostali sadržaj repelenta.

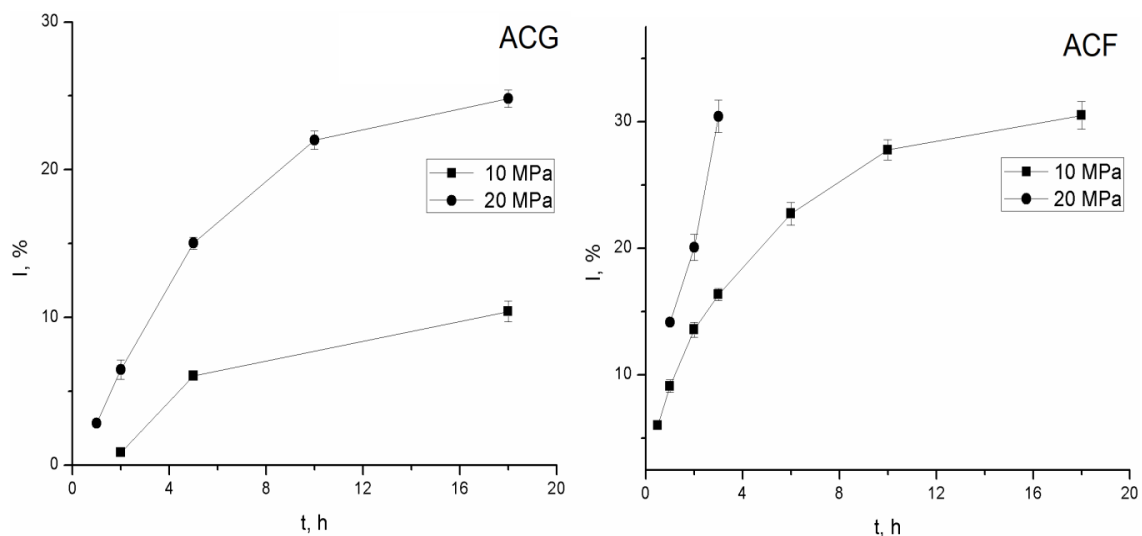
4.4.4. Zaključci

- Polimeri na bazi poliamida se uspešno mogu impregnirati velikim količinama ekstrakta piretrina metodom NKI. Najveći prinosi impregnacije (40 °C, 20 MPa) su iznosili 30,84% za PA tkaninu i 59,59% za PA NV.
- FT-IR analizom je potvrđeno prisustvo ekstrakta piretrina na impregniranoj PA tkanini i PA NV.
- Sadržaj impregniranog ekstrakta u PA tkanini i PA NV je bio stabilan nakon izlaganja vazduhu u periodu od 30 dana.
- Na osnovu konzistentnosti hemijskih profila ekstrakta korišćenog za impregnaciju sa ekstraktima dobijenim re-ekstrakcijom sa impregniranih supstrata nakon otpuštanja na vazduhu (HPLC), može se zaključiti da je otpuštanje aktivnih komponenti ekstrakta (cinerin I, piretrin I, jasmolin I, cinerin II, piretrin II, jasmolin II) iz impregniranih uzoraka bilo ravnomerno.

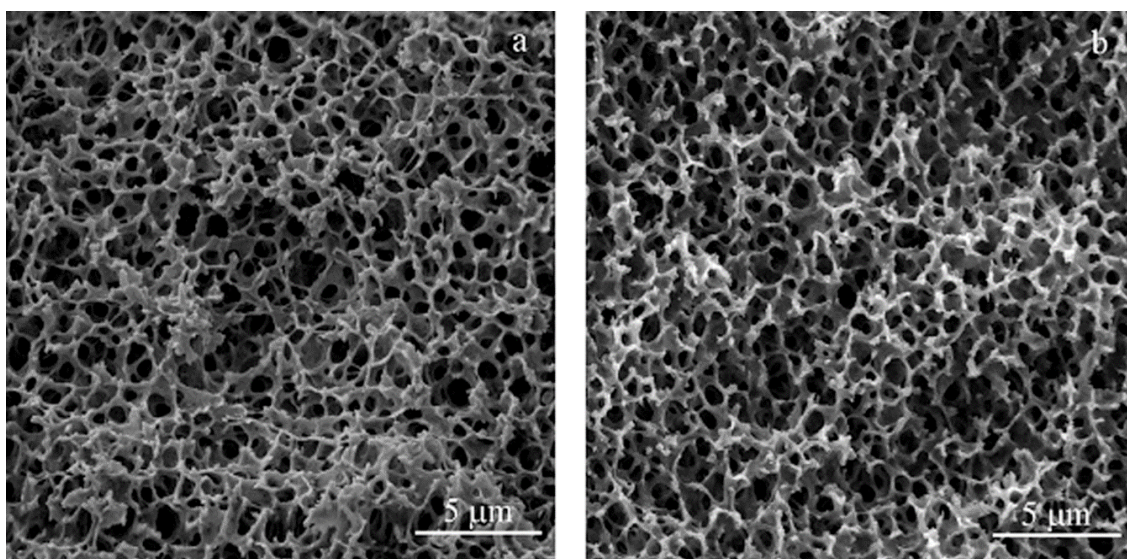
4.5. IMPREGNACIJA SUPSTRATA NA BAZI ACETATA CELULOZE EKSTRAKTOM PIRETRINA U NATKRITIČNOM CO₂

Acetat celuloze je kao nosač u procesima NKI korišćen u obliku granula (ACG) i filmova (ACF). Kao što je navedeno u poglavlju 3.2.3. proces NKI je izveden na temperaturi od 40 °C i pritiscima od 10 i 20 MPa. Kinetika impregnacije navedenih materijala ekstraktom piretrina prikazana je na Slici 40. Fizička forma polimera je značajno uticala na proces impregnacije. Brzina NKI je bila znatno veća u slučaju ACF u odnosu na ACG. Ovo se može objasniti većim vrednostima koeficijenta prenosa mase u slučaju ACF usled veće slobodne zapremine polimera (prostor između polimernih lanaca) nastale otparavanjem rastvarača i kraćih putanja koje sorbovani molekuli prelaze, kao i zbog veće spoljašnje površine materijala koja je direktno izložena nkCO₂. Kako je prethodno navedeno, isparavanje rastvarača tokom sinteze ACF (metoda izlivanja iz rastvora) dovelo je do formiranja većih šupljina unutar polimera i omogućilo lakšu difuziju nkCO₂ u unutrašnjost ACF u poređenju sa ACG (Slike 41 i 42). Prinosi impregnacije ACF uzoraka bili su znatno veći od prinosa dobijenih u slučaju ACG na operativnom pritisku od 10 MPa. Naime, nakon 18 h procesa impregnacije postignuti prinos impregnacije je za ACG iznosio 10,41%, a za ACF 30,51%. Na osnovu SEM analize se može zaključiti da proces NKI nije narušio strukturu ACG (Slika 41), dok se u slučaju ACF vizuelno mogla primetiti promena nakon procesa impregnacije (Slika 42). Viši operativni pritisak je rezultovao većom brzinom NKI. Najveći prinos impregnacije ACG (24,82%) postignut je nakon 18 h procesa, dok je u slučaju ACF uzoraka sličan procenat impregnacije postignut nakon samo 3 h NKI. Produžavanje procesa NKI na pritisku od 20 MPa je izazvalo topljenje filmova.

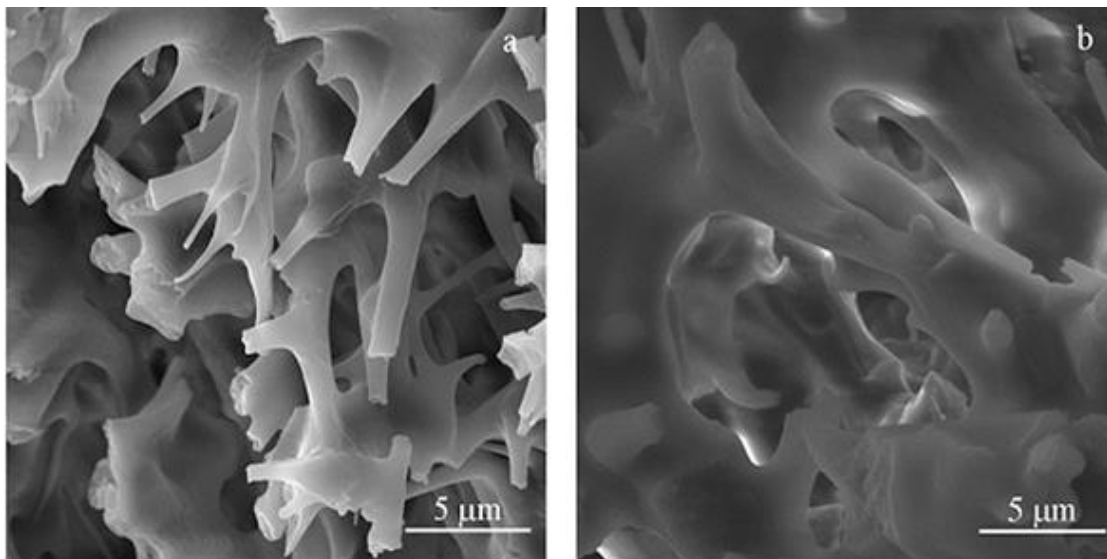
Primena natkritičnog ugljenik(IV)-oksida za dobijanje materijala sa repelentnim svojstvima na bazi piretrina



Slika 40. NKI supstrata na bazi acetata celuloze (ACG, ACF) ekstraktom piretrina na temperaturi od 40 °C



Slika 41. FE-SEM slike poprečnog preseka ACG: (a) kontrolni uzorak, (b) impregnirani uzorak (24,76%)

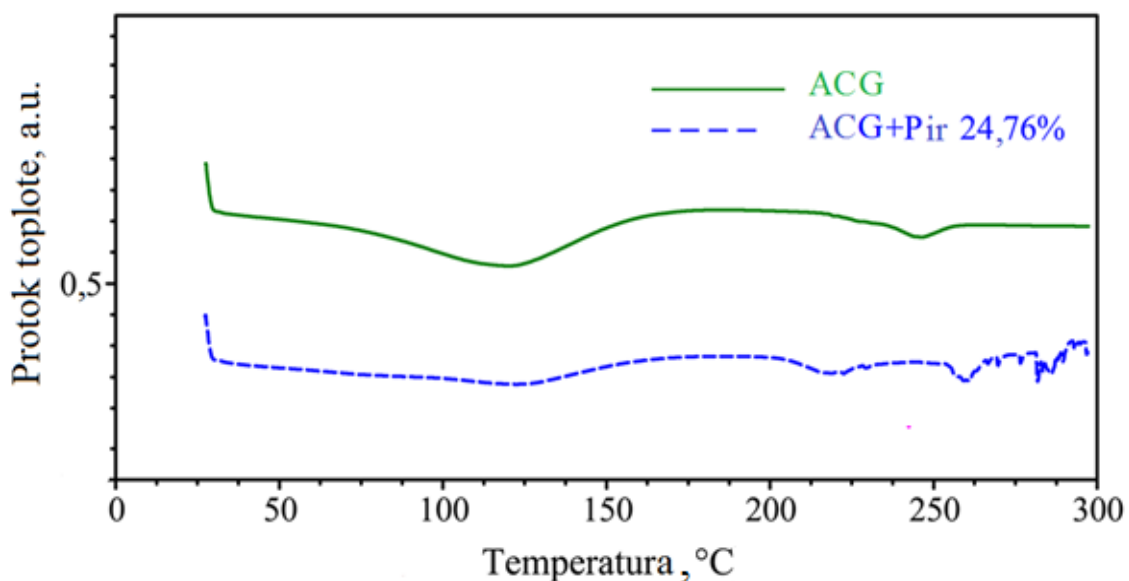


Slika 42. FE-SEM slike poprečnog preseka ACF: (a) kontrolni uzorak, (b) impregnirani uzorak (28,66%)

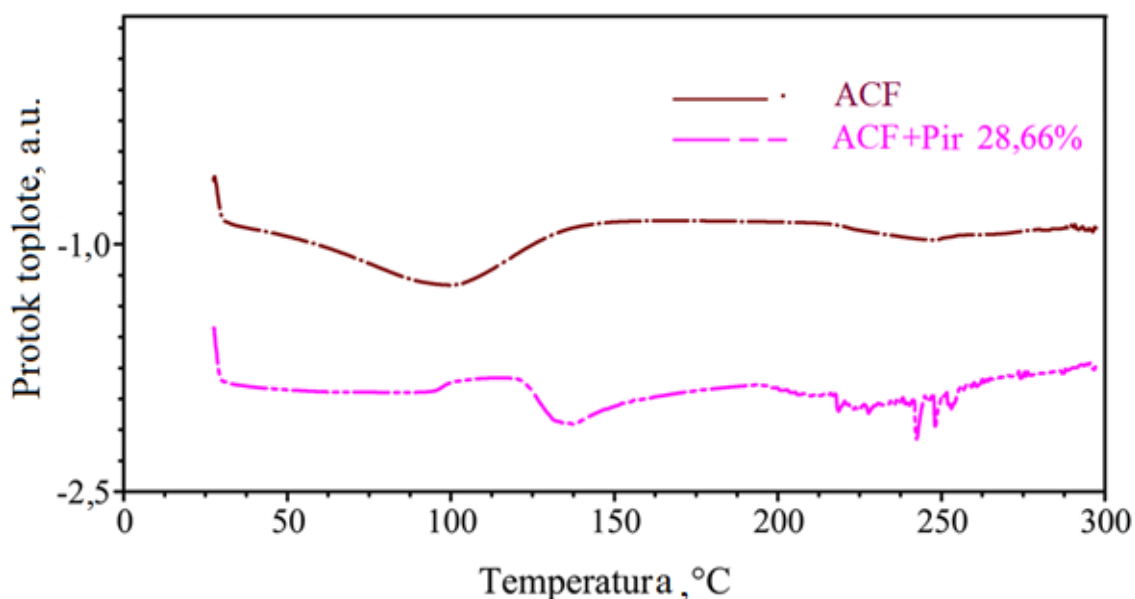
Proces NKI je uticao na kristalničnost oba polimera (ACG i ACF). Termogrami kontrolnih i impregniranih ACG i ACF uzoraka su prikazani na Slikama 43 i 44.

Na DSC dijagramu se mogu uočiti karakteristični endotermni pikovi na ~ 120 °C (ACG) i na ~ 100 °C (ACF) u slučaju kontrolnih i impregniranih materijala. Ovi pikovi se najverovatnije javljaju usled isparavanja zaostale vlage u polimeru (Milovanovic i sar., 2016; Sousa i sar., 2010) i usled isparavanja plastifikatora koji je korišćen pri sintezi ACG (Milovanovic i sar., 2016; Schilling i sar., 2010). Temperatura topljenja (T_m) kontrolnih ACG i ACF je skoro identična ($246,3$ °C za ACG i $246,9$ °C za ACF), dok su temperature temperaturnih prelaza (T_g) kontrolnih ACG i ACF uzoraka detektovane na temperaturama od $218,5$ °C i $221,7$ °C.

Entalpiju topljenja impregniranih ACG i ACF uzoraka nije bilo moguće odrediti usled gubitaka kristalne strukture polimera. Na osnovu promene u temperaturi topljenja materijala može se zaključiti da je ekstrakt piretrina tokom procesa NKI imao ulogu plastifikatora. Naime, vrednost T_m impregniranih ACG i ACF je bila pomerena ka nižim vrednostima ($222,5$ °C i $137,5$ °C). Usled većeg sadržaja impregniranog repelenta u slučaju ACF uzorka, na termogramu se može uočiti pik koji potiče od ekstrakta piretrina. Dekompozicija impregniranih ACG i ACF uzoraka je započela na temperaturama od 250 °C i 200 °C.



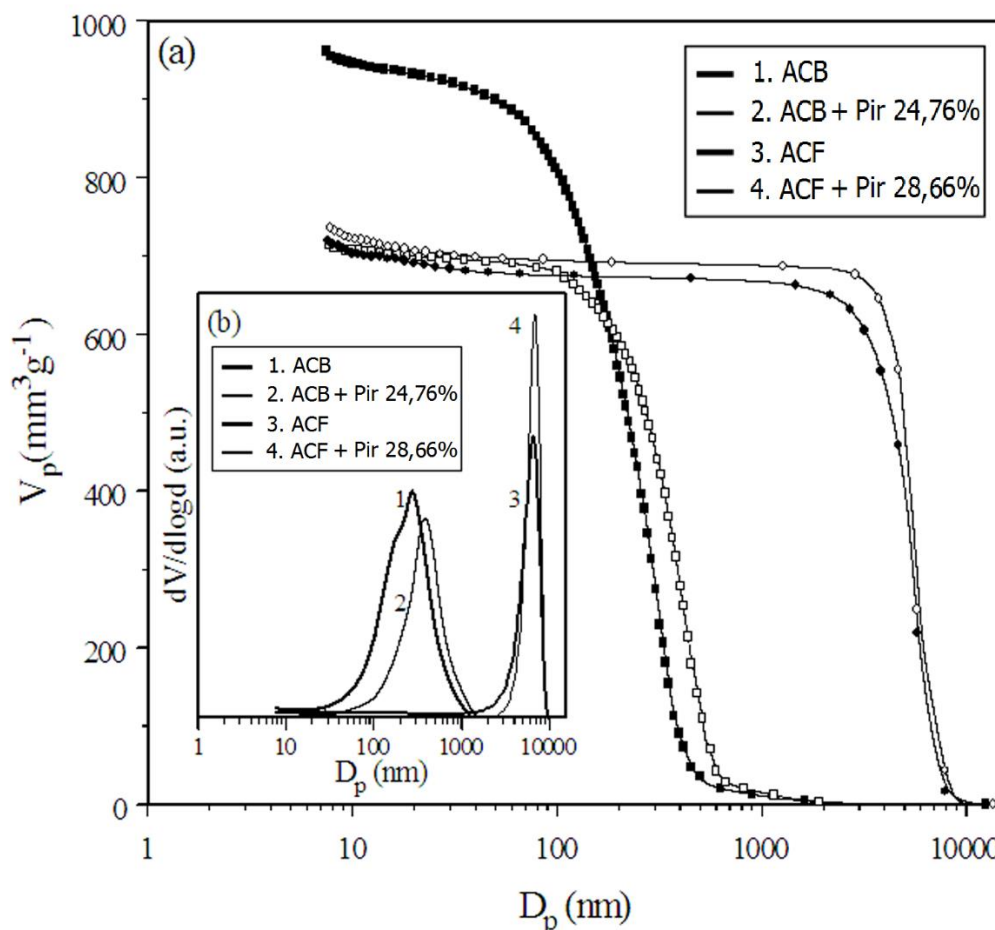
Slika 43. DSC krive kontrolnog i impregniranog (24,76%) ACG uzorka



Slika 44. DSC krive kontrolnog i impregniranog (28,66%) ACF uzorka

Strukturna karakterizacija polimera (ACG i ACF) je izvršena metodom živine porozimetrije na način objašnjen u poglavlju 3.2.4. Rezultati raspodele pora testiranih materijala su prikazani u formi kumulativne krive raspodele pora (Slika 45a) i diferencijalne raspodele ($dV/d\log D$) (Slika 45b). Podaci o površini i zapremini testiranih uzoraka su izračunati na osnovu sume prečnika pora, koji su sumirani od većih ka manjim prečnicima, pri čemu je granična vrednost prečnika

najmanjih pora bila određena kapacitetom pritiska mernog instrumenta. Prečnik najmanjih pora je izračunat na osnovu krive živine penetracije. Trebalo bi naglasiti da metoda živine porozimetrije meri veličinu otvorenih pora/šupljina.



Slika 45. Krive: (a) kumulativne raspodele zapremine pora i (b) diferencijalne raspodele zapremine pora ACG i ACF uzoraka pre i nakon procesa NKI

Na osnovu rezultata se može zaključiti da je kontrolni ACG uzorak posedovao najveću zapreminu pora, najveću specifičnu površinu i najmanji prečnik pora (Tabela 11). Sa druge strane, u slučaju impregniranog ACG uzorka (24,76%) zapremina pora je bila smanjena, kao i specifična površina (sa 34,6 na 16,6 m²/g). Ovaj rezultat je u saglasnosti sa pomeranjem srednjeg prečnika pora ka višim vrednostima u slučaju impregniranih ACG (Slika 45b).

Tabela 11. Strukturne karakteristike ACG i ACF pre i nakon procesa NKI

Vrsta materijala	V_p (mm ³ /g)	S_p (m ² /g)	$D_{p,srednji}$ (nm)	P (vol%)
ACG	961	34,6	340	21
ACG + Pir 24,76%	715	16,6	420	17
ACF	720	14,2	5800	16
ACF + Pir 28,66%	738	14,4	5050	16

V_p , zapremina pora; S_p , specifična površina; $D_{p,srednji}$, srednji prečnik pora; P, Poroznost.

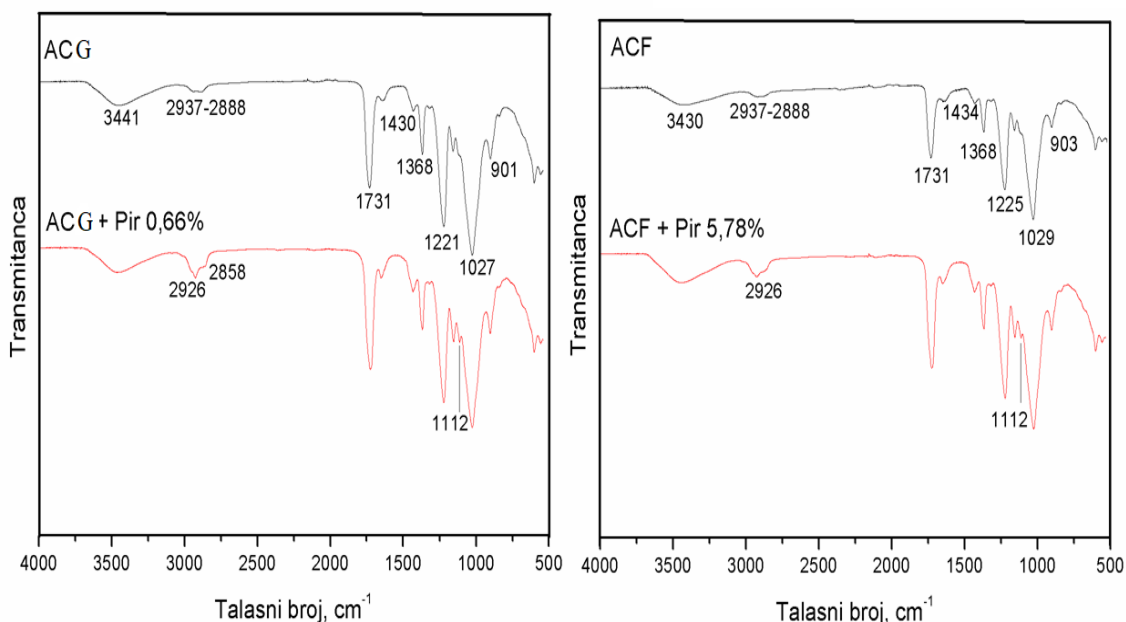
Strukturne karakteristike kontrolnog i impregniranog ACF uzorka su se u velikoj meri razlikovale u odnosu na karakteristike ACG. Srednji prečnici pora ACF (kontrolnog i impregniranog uzorka) bili su značajno veći nego u slučaju ACG. Iako je na osnovu FE-SEM analize (Slika 42b) zaključeno da je usled NKI došlo da blage plastifikacije polimera (ACF), rezultati živine porozimetrije nisu ukazali na značajnu promenu u strukturi u uzorcima pre i nakon procesa NKI, verovatno usled prisustva pora velikih prečnika (srednji prečnik pora >5000 nm) i šupljina.

4.5.1. FT-IR analiza supstrata na bazi acetata celuloze

FT-IR analizom je pokazano da su karakteristične trake kontrolnih polimera (ACG, ACF) u saglasnosti sa podacima iz dostupne naučne literature (Slika 46). Široke trake u opsegu talasnih brojeva između 3500 i 3200 cm⁻¹ potiču od OH vibracija istezanja hidrosilne grupe (Kamal i sar., 2014; Khalf i sar., 2015; Liu i Bai, 2005; Waheed i sar., 2014). Traka na ~2900 cm⁻¹ se javlja usled C–H vibracija istezanja (Dehkordi i sar., 2015; Kamal i sar., 2014; Khalf i sar., 2015; Waheed i sar., 2014). Trake na 1730 cm⁻¹ predstavljaju vibracije istezanja C=O grupe (Dehkordi i sar., 2015; Khalf i sar., 2015; Liu i Bai, 2005; Waheed i sar., 2014; Zafar i sar., 2012). Karakteristične trake na 1430 cm⁻¹ (ACG) i 1434 cm⁻¹ (ACF), se pripisuju C–H vibracijama savijanja u ravni, a na 1368 cm⁻¹ i 1221 cm⁻¹ (ACG) i 1225 cm⁻¹ (ACF) C–H deformacionim vibracijama savijanja i vibracijama klanjanja (Khalf i sar., 2015; Waheed i sar., 2014). Traka na 1160 cm⁻¹ potiče od

asimetričnog mosta C–O–C (Chung i sar., 2004). Trake na 1027 cm^{-1} (ACG) i 1029 cm^{-1} (ACF) su u vezi sa C–O vibracijama istežanja (Chung i sar., 2004). Pik koji se javlja usled vibracija asimetričnog istežanja van ravni prstena na C₁–O–C₄ sa β-glukozidnom trakom detektovan je na 901 cm^{-1} (ACG) odnosno na 903 cm^{-1} (ACF) (Kamal i sar., 2014; Liu i Bai, 2005; Waheed i sar., 2014).

U slučaju impregniranih ACG i ACF uzoraka je došlo do povećanja intenziteta traka na $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ usled preklapanja karakterističnih traka kontrolnih uzoraka sa C–H asimetričnim i simetričnim vibracijama jasmolina i cinerina (Essig i Zhao, 2001). Trake na 1112 cm^{-1} u slučaju oba impregnirana uzorka (ACG i ACF) potiču od vibracija istežanja C–O grupa piretrina (Essig i Zhao, 2001).

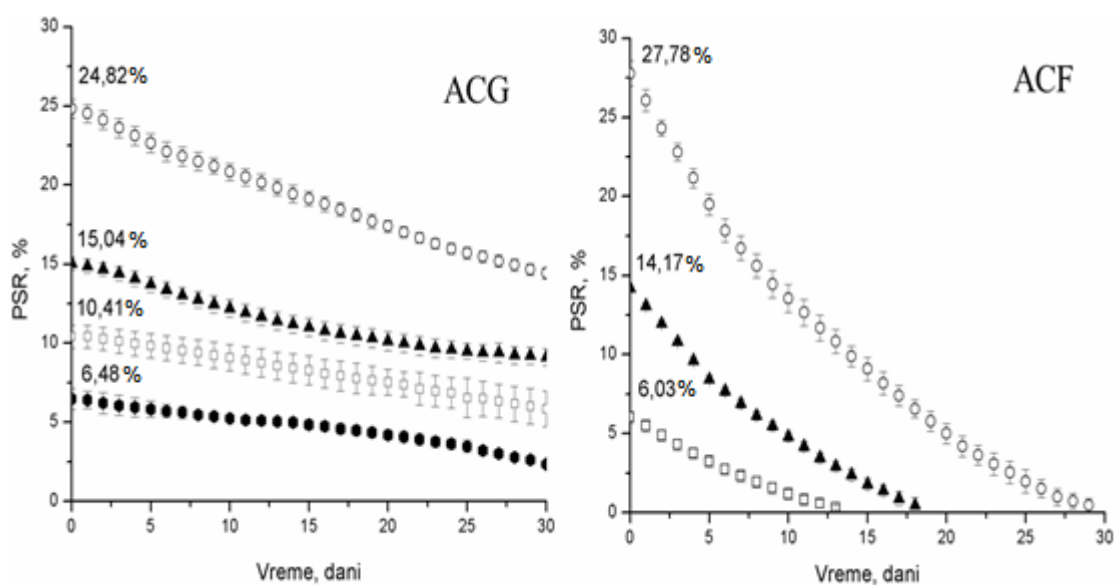


Slika 46. FT-IR spektri kontrolnih (ACG i ACF) i impregniranih uzoraka (ACG + Pir 0,66%, ACF + Pir 5,78%) na bazi acetata celuloze

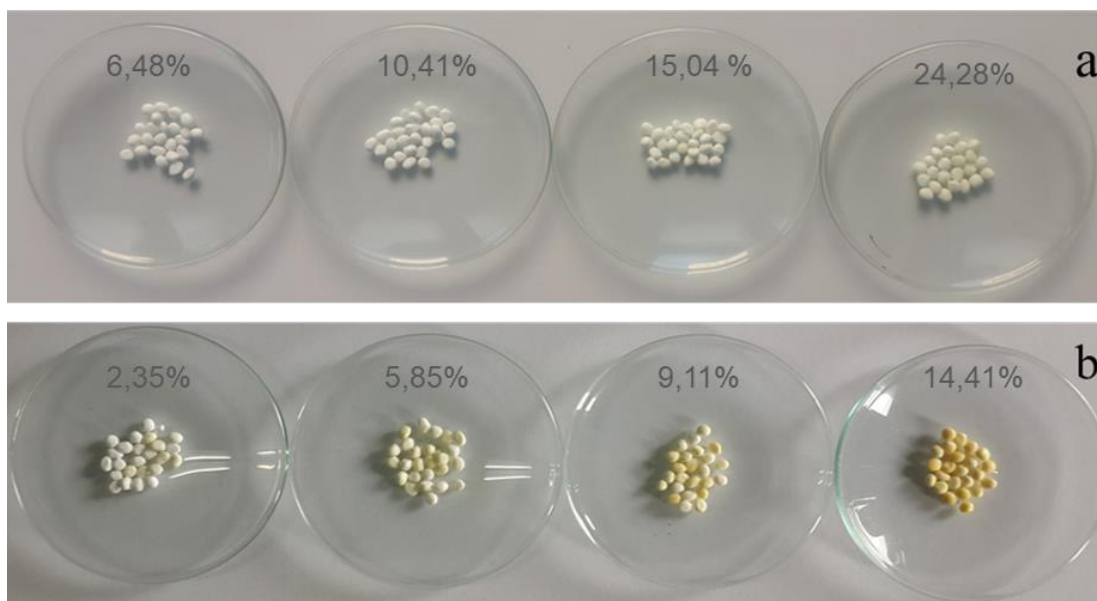
4.5.2. Kinetika otpuštanja sa impregniranih supstrata na bazi acetata celuloze

Promena preostalog sadržaja repelenta (PSR) u supstratima na bazi AC sa vremenom je prikazana na Slici 47. Kod ACG uzorka sa sadržajem ekstrakta većim od 10% količina otpuštenog repelenta je nakon perioda od 30 dana iznosila

oko 42%, pa se može reći da su profili otpuštanja kod ovih uzoraka slični. Uzorak sa sadržajem impregniranog ekstrakta od 6,48% (najniža koncentracija repelenta testirana u istraživanju) je nakon 30 dana otpustio oko 62% aktivne supstance. Uzrok znatno veće količine otpuštenog repelenta u ovom slučaju može biti raspodela ekstrakta blizu površine kuglica usled kratkog vreme impregnacije (2 h). Izgled uzoraka ACG pre i nakon studije otpuštanja prikazan je na Slici 48. Na osnovu ovih rezultata se može zaključiti da bi ACG impregnirane ekstraktom piretrina bile veoma pogodan repelent na otvorenim prostorima, kao što su bašte, igrališta, mesta za kampovanje itd., posebno zbog svoje biodegradibilnosti.



Slika 47. Otpuštanje repelenta sa impregniranih supstrata na bazi acetata celuloze (ACG i ACF) tokom 30 dana na vazduhu



Slika 48. ACG sa različitim sadržajem impregniranog ekstrakta: (a) Pre studija otpuštanja i (b) Nakon studije otpuštanja

Kao što je bilo očekivano, impregnirani ACF uzorci su znatno brže otpuštali ekstrakt u odnosu na ACG (Slika 47) usled veće površine koja je direktno izložena vazduhu, kraćim putanjama za difuziju molekula ekstrakta unutar polimerne mreže, kao i usled postojanja većeg udela šupljina u polimeru, što je potvrđeno FE-SEM analizom (Slike 42a i 42b) kao i metodom živine porozimetrije (Tabela 11). Uzorak ACF-a sa 27,78% impregniranog ekstrakta piretrina je sadržao 0,47% repelenta nakon otpuštanja, dok su uzorci sa 14,17% impregniranog ekstrakta otpustili celokupne količine aktivne supstance nakon 18, a 6,03% nakon 13 dana. Na osnovu rezultata se može zaključiti da ACF sa repelentnim svojstvima može naći potencijalnu primenu u skladištenju robe na otvorenom tokom kratkih perioda.

4.5.3. HPLC analiza re-ekstrahovanog ekstrakta piretrina

HPLC analiza je korišćenja za identifikaciju hemijskih profila impregniranog ekstrakta piretrina pre i nakon otpuštanja iz impregniranih ACG i ACF uzoraka. Za analizu su odabrani uzorci sa najvećim prinosom impregnacije korišćeni u ispitivanju otpuštanja. Hemijski profili ekstrakta piretrina koji je

korišćen u procesima NKI, kao i ekstrakti dobijeni re–ekstrakcijom iz impregniranih uzoraka pre i nakon ispitivanja otpuštanja prikazani su u Tabeli 12.

Tabela 12. Hemijski profili ekstrakta piretrina (Pir. ekstr.) i ekstrakta dobijenih re–ekstrakcijom (sadržaj piretrina u materijalu je naznačen u zagradi)

Sadržaj pojedinačnih komponenti u ekstraktu piretrina, %								
		Cinerin I	Piretrin I	Jasmolin I	Cinerin II	Piretrin II	Jasmolin II	Σ
Pir. ekstr.		3,4	33,3	2,7	2,3	17,8	1,6	61,1
ACG _I	(24.76%)	3,0	28,9	2,2	2,1	15,5	1,5	53,2
ACG _{PSR}	(14.66%)	2,8	27,6	2,2	2,0	14,8	1,4	50,8
ACF _I	(28.86%)	3,3	31,4	2,5	2,3	16,8	1,6	57,9
ACF _{PSR}	(0.57%)	1,8	18,6	1,4	1,3	10	1,0	34,1

*I-impregnirani; PSR-preostali sadržaj repelenta.

ACG su pokazale veći afinitet prema pomoćnim supstancama prisustnim u ekstraktu piretrina u odnosu na same piretrine, što je rezultiralo smanjenim sadržajem ukupnih piretrina (53,2%) u impregniranom uzorku. Analizom sadržaja aktivnih komponenti u ekstraktima nakon otpuštanja i uzimajući u obzir njihov odnos pre i nakon otpuštanja može se zaključiti da je otpuštanje aktivnih komponenti ekstrakta bilo uniformno. Impregnirani ACF materijal je pokazao sposobnost da otpusti velike količine ekstrakta (0,57% impregniranog ekstrakta je zaostalo u polimeru nakon otpuštanja). Koncentracija piretrina u ekstraktu dobijenom iz polimera nakon otpuštanja bila je značajno niža (34,1%) u odnosu na koncentraciju u impregniranom uzorku (57,9%).

4.5.4. Zaključci

- Fizička forma polimera na bazi acetata celuloze je značajno uticala na proces NKI. Na pritisku od 10 MPa nakon 18 h eksperimenta prinos impregnacije u slučaju ACF bio je značajno viši (30,51%) u odnosu na ACG (10,41%).
- Proces NKI je izazvao smanjenje ukupne zapremine pora ACG (sa 961 mm³/g na 715 mm³/g) i specifične površine (sa 34,6 na 16,6 m²/g), dok je u slučaju ACF uzorka ovaj efekat izostao usled postojanja pora velikih prečnika (srednji prečnik pora >5000 nm).
- Prisustvo ekstrakta piretrina na površini ACG i ACF uzoraka je potvrđeno FT-IR analizom.
- Fizička forma polimera je uticala na kinetiku otpuštanja impregniranog repelenta. Uzorci ACG su sporije otpuštali impregnirani ekstrakt u odnosu na ACF.

5. ZAKLJUČAK

Rezultati određivanja rastvorljivosti ekstrakta piretrina u natkritičnom ugljenik(IV)-oksidu (nkCO_2) i naknadna natkritična impregnacija odabranih polimernih supstrata (pamučne tkanine, polipropilenskog (PP) netkanog materijala, poliamidne (PA) tkanine, poliamidnih nanovlakana (PA NV), acetata celuloze u formi granula (ACG) i filmova (ACF)) ekstraktom pri odabranim procesnim uslovima (40 °C, 10 MPa i 20 MPa) pokazali su izuzetan potencijal primene nkCO_2 za funkcionalizaciju materijala odabranom repelentnom supstancom. Na osnovu prikazanih rezultata izvedeni su sledeći zaključci:

- ☐ Ispitivanje mogućnosti koje pruža impregnacija različitih polimernih supstrata ekstraktom piretrina, pomoću nkCO_2 započeto je određivanjem rastvorljivosti ekstrakta piretrina u nkCO_2 . Rastvorljivost ekstrakta piretrina je u nkCO_2 ispitivana na pritiscima u opsegu 8-20 MPa i temperaturama od 35 °C i 40 °C (opseg gustina nkCO_2 od 426,85–841,00 kg/m^3), primenom statičke metode. Dobijene vrednosti rastvorljivosti ekstrakta su se kretale u opsegu između 15,09 kg/m^3 i 48,69 kg/m^3 i zavisile su od gustine nkCO_2 .
- ☐ Chrastil-ov model se pokazao kao optimalan za korelaciju podataka o rastvorljivosti ekstrakta piretrina među primenjenim modelima (Chrastil, Adachi-Lu i del Valle-Agulera), obzirom na najmanji broj parametara (tri) i na relativno malo odstupanje od eksperimentalnih podatka (0,73%).
- ☐ Željene koncentracije impregniranog ekstrakta piretrina od 0,5% i 1% na pamučnoj tkanini su dobijene nakon 1 h i 2 h NKI na pritisku od 8 MPa. Najveći prinos impregnacije (11,4%) je postignut nakon 18 h procesa na pritisku od 10 MPa.
- ☐ Uzorci pamučne tkanine sa impregniranim ekstraktom piretrina (0,5% i 1%) su pokazali značajnu repelentnu aktivnost protiv krpelja.
- ☐ Pokazano je da je metodom NKI pri odabranim procesnim uslovima (40 °C, 10 MPa i 20 MPa) moguće impregnirati velike količine ekstrakta piretrina na PP netkani materijal (do 78,01%).

- ☐ Smanjenje temperature topljenja impregniranog PP netkanog materijala u odnosu na kontrolni ukazalo je da ekstrakt piretrina tokom procesa NKI deluje kao plastifikator.
- ☐ PA tkanina i PA NVsu pokazali različit sorpcioni kapacitet za ekstrakt piretrina tokom NKI. Najveći prinosi impregnacije PA tkanine su iznosili 11,93% (10 MPa, 18 h) i 30,84% (20 MPa, 18 h), dok su usled znatno veće aktivne površine PA NV postignuti prinosi bili 56,12% (10 MPa, 10 h) i 59,59% (20 MPa, 2 h).
- ☐ FE-SEM i DSC analize su pokazale da process NKI nije značajnije uticao na morfologiju kao ni na termalna svojstva polimera na bazi poliamida (PA tkanina i PA NV).
- ☐ Usled različite konstrukcije tekstilnih materijala i veće hidrofobnosti PP u odnosu na PA postignuti prinosi impregnacije u slučaju PP netkanog materijala su bili oko tri puta veći tokom celog procesa u odnosu na PA tkaninu na pritisku od 10 MPa.
- ☐ Pokazano je da su morfološka svojstva materijala na bazi acetata celuloze značajno uticale na process NKI. Veće vrednosti koeficijenata prenosa mase usled veće aktivne površine uzorka direktno izložene molekulima natkritičnog rastvora (nkCO_2 + ekstrakt piretrina) i kraće putanje sorbovanih molekula u slučaju ACF imali su za rezultat veći ostvareni prinos impregnacije nego u slučaju impregnacije ACG. Nakon 18 h na pritisku od 10 MPa i temperaturi od 40 °C najveći prinosi su iznosili 10,41% i 30,51% za ACG odnosno ACF.
- ☐ Ustanovljeno je da se prinosi impregnacije povećavaju sa povećanjem procesnog pritiska (20 MPa) u slučaju oba supstrata na bazi acetata celuloze usled povećane gustine nkCO_2 i samim tim veće rastvorljivosti aktivne supstance. U slučaju ACG najveći prinos je iznosio 24,82% (18 h), dok je pri impregnaciji ACF maksimalni prinos bio ~30% (3 h), nakon čega je nastupilo topljenje filmova.

- ☐ Utvrđeno je da impregnirani PP netkani materijal otpuštanja veliku količinu repelenta (~73,5-100%) tokom izlaganja vazduhu u periodu od 30 dana. S druge strane sadržaj impregniranog repelenta u PA tkanini i PA NV ostao je stabilan (~0,5-5% otpuštenog ekstrakta). Ovo se može objasniti jačim elektrostatičkim privlačenjima između PA i molekula piretrina, kao i kompaktnijim strukturom PA tkanine u odnosu na PP netkani materijal.
- ☐ Impregnirani uzorci ACG (sadržaj piretrina od 24,82%, 15,04% i 10,41%) su pokazali slične profile otpuštanja pri čemu je količina otpuštenog repelenta iznosila ~42% nakon 30 dana. Impregnirani ACF su otpuštali ekstrakt većom brzinom, pri čemu je pokazano da je minimalna potrebna koncentracija impregniranog ekstrakta ~28% kako bi materijal posedovao repelentna svojstva u periodu od 30 dana.

6. Literatura

- Abou Elmaaty, T., Abd El-Aziz, E., 2017. Supercritical carbon dioxide as a green media in textile dyeing: A review. *Text. Res. J.* 88, 1–29.
<https://doi.org/10.1177/0040517517697639>
- Adachi, Y., Lu, B.C.-Y., 1983. Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. *Fluid Phase Equilib.* 14, 147–156. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(83\)80120-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(83)80120-4)
- Almeida, A.P., Rodríguez-Rojo, S., Serra, A.T., Vila-Real, H., Simplicio, A.L., Delgadillo, I., Beirão Da Costa, S., Beirão Da Costa, L., Nogueira, I.D., Duarte, C.M.M., 2013. Microencapsulation of oregano essential oil in starch-based materials using supercritical fluid technology. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 20, 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2013.07.009>
- Alvarado, N., Romero, J., Torres, A., López de Dicastillo, C., Rojas, A., Galotto, M.J., Guarda, A., 2017. Supercritical impregnation of thymol in poly(lactic acid) filled with electrospun poly(vinyl alcohol)-cellulose nanocrystals nanofibers: Development an active food packaging material. *J. Food Eng.* 217, 1–10.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.08.008>
- Amerasan, D., Murugan, K., Kovendan, K., Mahesh Kumar, P., Panneerselvam, C., Subramaniam, J., John William, S., Hwang, J.S., 2012. Adulticidal and repellent properties of *Cassia tora* Linn. (Family: Caesalpinaceae) against *Culex quinquefasciatus*, *Aedes aegypti*, and *Anopheles stephensi*. *Parasitol. Res.* 111, 1953–1964. <https://doi.org/10.1007/s00436-012-3042-3>
- Andreassen, E., 1999. Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene, in: Karger-Kocsis, J. (Ed.), *Polypropylene*. Springer, Dordrecht.
- Appel, K.E., Gundert-Remy, U., Fischer, H., Faulde, M., Mross, K.G., Letzel, S., Rossbach, B., 2008. Risk assessment of Bundeswehr (German Federal Armed Forces) permethrin-impregnated battle dress uniforms (BDU). *Int J Hyg Env. Heal.* 211, 88–104. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2007.10.005>
- Ardjmand, M., Mirzajanzadeh, M., Zabihi, F., 2014. Measurement and correlation of

- solid drugs solubility in supercritical systems. *Chinese J. Chem. Eng.* 22, 549–558.
[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(14\)60073-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(14)60073-2)
- Baba, T., Hirogaki, K., Tabata, I., Okubayashi, S., Hisada, K., Hori, T., 2010. Transaction impregnation of chitin / chitosan into polyester fabric using Supercritical carbon dioxide. *Sen'i Gakkaishi* 66, 63–69.
- Bian, X., Du, Z., Tang, Y., 2011. An improved density-based model for the solubility of some compounds in supercritical carbon dioxide. *Thermochim. Acta* 519, 16–21.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.02.023>
- Bilalov, T.R., Zakharov, A.A., Jaddoa, A.A., Gumerov, F.M., Neindre, B. Le, 2017. Treatment of different types of cotton fabrics by ammonium palmitate in a supercritical CO₂ environment. *J. Supercrit. Fluids* 130, 47–55.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.07.036>
- Brunner, G., 2005. *Supercritical fluids: Technology and application to food processing.* *J. Food Eng.* 67, 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060>
- Brunner, G., 1994. *Gas Extraction- An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes.* Steinkopff-Verlag Heidelberg, New York.
- Buczek, A., Lachowska-Kotowska, P., Bartosik, K., 2015. The effect of synthetic pyrethroids on the attachment and host-feeding behaviour in *Dermacentor reticulatus* females (Ixodida: Amblyomidae). *Parasit. Vectors* 8, 366–370.
<https://doi.org/10.1186/s13071-015-0977-0>
- Capuzzo, A., Maffei, M.E., Occhipinti, A., 2013. Supercritical fluid extraction of plant flavors and fragrances. *Molecules* 18, 7194–7238.
<https://doi.org/10.3390/molecules18067194>
- Casida, J.E., 1980. Pyrethrum flowers and pyrethroid insecticides. *Environ. Health Perspect.* 34, 189–202. <https://doi.org/10.1289/ehp.8034189>
- Cavero, S., García-Risco, M.R., Marín, F.R., Jaime, L., Santoyo, S., Señoráns, F.J., Reglero, G., Ibañez, E., 2006. Supercritical fluid extraction of antioxidant compounds from oregano. Chemical and functional characterization via LC-MS and in vitro assays. *J. Supercrit. Fluids* 38, 62–69.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.01.003>

Cejudo Bastante, C., Casas Cardoso, L., Mantell Serrano, C., Martínez de la Ossa, E.J., 2017. Supercritical impregnation of food packaging films to provide antioxidant properties. *J. Supercrit. Fluids* 128, 200–207.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.05.034>

Chandre, F., Darrier, F., Manga, L., Akogbeto, M., Faye, O., Mouchet, J., Guillet, P., 1999. Status of pyrethroid resistance in *Anopheles gambiae sensu lato*. *Bull. World Health Organ.* 77, 230–234. <https://doi.org/10.1016/j.revmed.2010.08.002>

Chang, C., Liou, G., Hsiao, S., 2007. Highly stable anodic green electrochromic aromatic polyamides : synthesis and electrochromic properties. *J. Mater. Chem.* 17, 1007–1015. <https://doi.org/10.1039/b613140a>

Chrastil, J., 1982. Solubility of solids and liquids in supercritical gases, *J. Phys. Chem.* 86, 3016–3021.

Chung, C., Lee, M., Kyung, E., 2004. Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy. *Carbohydr. Polym.* 58, 417–420.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.005>

Ciolacu, D., Ciolacu, F., Popa, V.I., 2011. Amorphous cellulose – structure and characterization. *Cellul. Chem. Technol.* 45, 13–21.

Clem, J.R., Havermann, D.F., Raebel, M.A., 1993. Insect repellent (N,N-diethyl-m-toluamide) cardiovascular toxicity in an adult. *Ann. Pharmacother.* 27, 289–293.

Comin, L.M., Temelli, F., Saldaña, M.D.A., 2012. Barley β -glucan aerogels as a carrier for flax oil via supercritical CO₂. *J. Food Eng.* 111, 625–631.

<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.03.005>

Cookson, L.J., Qader, A., Creffield, J.W., Scown, D.K., 2009. Treatment of timber with permethrin in supercritical carbon dioxide to control termites. *J. Supercrit. Fluids* 49, 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.03.002>

Cunico, L.P., Turner, C., 2017. Supercritical Fluids and Gas-Expanded Liquids, in: Pena-Pereira, F., Tobiszewski, M. (Eds.), *The Application of Green Solvents in Separation Processes*. Elsevier, pp. 155–214. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12->

805297-6.00007-3

- Davies, T.G.E., Field, L.M., Usherwood, P.N.R., Williamson, M.S., 2007. DDT, pyrethrins, pyrethroids and insect sodium channels. *IUBMB Life* 59, 151–162. <https://doi.org/10.1080/15216540701352042>
- De Schoenmaker, B., Van Der Heijden, S., De Baere, I., Paepegem, W. Van, De Clerck, K., 2013. Effect of electrospun polyamide 6 nanofibres on the mechanical properties of a glass fibre / epoxy composite. *Polym. Test.* 32, 1495–1501.
- De Souza, A.C., Dias, A.M.A., Sousa, H.C., Tadini, C.C., 2014. Impregnation of cinnamaldehyde into cassava starch biocomposite films using supercritical fluid technology for the development of food active packaging. *Carbohydr. Polym.* 102, 830–837. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.082>
- De Vrieze, S., De Schoenmaker, B., Ceylan, Ö., Depuydt, J., Van Landuyt, L., Rahier, H., Van Assche, G., De Clerck, K., 2011. Morphologic study of steady state electrospun polyamide 6 nanofibres. *J. Appl. Polym. Sci.* 119, 2984–2990. <https://doi.org/10.1002/app.33036>
- Dehghani, F., Foster, N.R., 2003. Dense gas anti-solvent processes for pharmaceutical formulation. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 7, 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2003.11.001>
- Dehkordi, S.F., Pakizeh, M., Namvar-Mahboub, M., 2015. Properties and ultrafiltration efficiency of cellulose acetate/organically modified Mt (CA/OMMt) nanocomposite membrane for humic acid removal. *Appl. Clay Sci.* 105–106, 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.042>
- Del Valle, J.M., Aguilera, J.M., 1988. An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 1551–1553. <https://doi.org/10.1021/ie00080a036>
- DeSimone, J.M., 2002. Practical approaches to green solvents. *Science.* 297, 799–803.
- Dias, A.M.A., Braga, M.E.M., Seabra, I.J., Ferreira, P., Gil, M.H., De Sousa, H.C., 2011. Development of natural-based wound dressings impregnated with bioactive compounds and using supercritical carbon dioxide. *Int. J. Pharm.* 408, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2011.01.063>

- Díaz-Alejo, L.A., Menchaca-Campos, E.C., Uruchurtu Chavarín, J., Sosa-Fonseca, R., García-Sánchez, M.A., 2013. Effects of the addition of ortho - And para NH₂ substituted tetraphenylporphyrins on the structure of nylon 66. *Int. J. Polym. Sci.* 2013, 14. <https://doi.org/10.1155/2013/323854>
- Dietrich, G., Dolan, M.C., Peralta-Cruz, J., Schmidt, J., Piesman, J., Eisen, R.J., Karchesy, J.J., 2006. Repellent activity of fractioned compounds from *Chamaecyparis nootkatensis* essential oil against nymphal *Ixodes scapularis* (Acari: Ixodidae). *J Med Entomol* 43, 957–961. <https://doi.org/10.1093/jmedent/43.5.957>
- Duarte, A.R.C., Simplicio, A.L., Vega-González, A., Subra-Paternault, P., Coimbra, P., Gil, M.H., de Sousa, H.C., Duarte, C.M.M., 2007. Supercritical fluid impregnation of a biocompatible polymer for ophthalmic drug delivery. *J. Supercrit. Fluids* 42, 373–377. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.01.007>
- Duchon, S., Bonnet, J., Marcombe, S., Zaim, M., Corbel, V., 2009. Pyrethrum: a mixture of natural pyrethrins has potential for malaria vector control. *J. Med. Entomol.* 46, 516–522. <https://doi.org/10.1603/033.046.0316>
- Eamsila, C., Franceses, S., Strickam, D., 1994. Evaluation of permethrin treated military uniforms for personal protection against malaria in northeastern Thailand. *J. Am. Mosq. Control Assoc.* 10, 515–521.
- Ecobichon, D.J., 1996. Toxic effects of pesticides, in: Klaassen, C.D., Amdur, M., Doull, J. (Eds.), *Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*. McGraw-Hill Health Professions Division., New York, pp. 643–690.
- Elmaaty, T., El-Aziz, E., Ma, J., El-Taweel, F., Okubayashi, S., 2015. Eco-friendly disperse dyeing and functional finishing of nylon 6 using supercritical carbon dioxide. *Fibers* 3, 309–322. <https://doi.org/10.3390/fib3030309>
- Essig, K., Zhao, Z.J., 2001. Preparation and characterization of a pyrethrum extract standard. *LCGC North Am.* 19, 4–8.
- Evans, S.R., Jr., G.W.K., Lawson, M.A., 1990. pyrethrins and pyrethroids. *J. Med. Entomol.* 27, 829–834. <https://doi.org/10.1093/jmedent/27.5.829>
- Fanovich, M.A., Ivanovic, J., Misic, D., Alvarez, M. V., Jaeger, P., Zizovic, I., Eggers,

- R., 2013. Development of polycaprolactone scaffold with antibacterial activity by an integrated supercritical extraction and impregnation process. *J. Supercrit. Fluids* 78, 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.03.017>
- Farnham, A.W., 1973. Genetics of resistance of pyrethroid selected houseflies, *Musca domestica* L. *Pestic. Sci.* 4, 513–520.
- Farrar, J., Focks, D., Gubler, D., Barrera, R., Guzman, M.G., Simmons, C., 2007. Editorial: Towards a global dengue research agenda. *Trop Med Int Heal.* 12, 695–699. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3156.2007.01838.x>.Editorial
- Faulde, M., Uedelhoven, W., 2006. A new clothing impregnation method for personal protection against ticks and biting insects. *Int. J. Med. Microbiol.* 296, 225–229. <https://doi.org/10.1016/j.ijmm.2006.01.008>
- Faulde, M.K., Pages, F., Uedelhoven, W., 2016. Bioactivity and laundering resistance of five commercially available, factory-treated permethrin-impregnated fabrics for the prevention of mosquito-borne diseases: the need for a standardized testing and licensing procedure. *Parasitol. Res.* 115, 1573–1582. <https://doi.org/10.1007/s00436-015-4892-2>
- Faulde, M.K., Uedelhoven, W.M., Robbins, R.G., 2003. Contact toxicity and residual activity of different permethrin-based fabric impregnation methods for *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae), *Ixodes ricinus* (Acari: Ixodidae), and *Lepisma saccharina* (Thysanura: Lepismatidae). *J. Med. Entomol.* 40, 935–941. <https://doi.org/10.1603/0022-2585-40.6.935>
- Feo, M.L., Eljarrat, E., Barceló, D., Barceló, D., 2010. Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples. *Trends Anal. Chem.* 29, 692–705. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2010.03.011>
- Fleming, O.S., Kazarian, S.G., 2006. Polymer Processing with Supercritical Fluids, in: Kemmere, M., Thierry, M. (Eds.), *Supercritical Carbon Dioxide: In Polymer Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, pp. 78–101.
- Foster, N., Mammucari, R., Dehghani, F., Barrett, A., Bezanehtak, K., Coen, E., Combes, G., Meure, L., Ng, A., Regtop, H.L., Tandy, A., 2003. Processing pharmaceutical compounds using dense gas technology. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42,

6476–6493. <https://doi.org/10.1021/ie030219x>

- Galbiati Terçariol, P.R., Godinho, A.F., 2011. Behavioral effects of acute exposure to the insecticide fipronil. *Pestic. Biochem. Physiol.* 99, 221–225.
<https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2010.12.007>
- Gallo, M., Formato, A., Ianniello, D., Andolfi, A., Conte, E., Ciaravolo, M., Varchetta, V., Naviglio, D., 2017. Supercritical fluid extraction of pyrethrins from pyrethrum flowers (*Chrysanthemum cinerariifolium*) compared to traditional maceration and cyclic pressurization extraction. *J. Supercrit. Fluids* 119, 104–112.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.09.012>
- Gamse, T., 2005. Industrial applications and current trends in supercritical fluid technologies. *Hem. Ind.* 59, 207–212. <https://doi.org/10.2298/HEMIND0510207G>
- Gao, D., Yang, D.F., Cui, H.S., Huang, T.T., Lin, J.X., 2014. Synthesis and measurement of solubilities of reactive disperse dyes for dyeing cotton fabrics in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 13862–13870.
<https://doi.org/10.1021/ie5025497>
- Garay, I., Pocheville, A., Hernando, I., Fages, E., Gironés, S., Ferrándiz, M., 2010. Polyamide and polypropylene textile dyeing using supercritical carbon dioxide (scCO₂), in: 12th European Meeting on SCF, Gratz, Austria.
- García-González, C.A., Alnaief, M., Smirnova, I., 2011. Polysaccharide-based aerogels - Promising biodegradable carriers for drug delivery systems. *Carbohydr. Polym.* 86, 1425–1438. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.066>
- Girotra, P., Singh, S.K., Nagpal, K., 2013. Supercritical fluid technology: A promising approach in pharmaceutical research. *Pharm. Dev. Technol.* 18, 22–38.
<https://doi.org/10.3109/10837450.2012.726998>
- Gittard, S.D., Hojo, D., Hyde, G.K., Scarel, G., Narayan, R.J., Parsons, G.N., 2010. Antifungal textiles formed using silver deposition in supercritical carbon dioxide. *J. Mater. Eng. Perform.* 19, 368–373. <https://doi.org/10.1007/s11665-009-9514-7>
- Glynn-Jones, A., 2001. Pyrethrum. *Pestic. Outlook, Biopestic.* 12, 195–198.
<https://doi.org/10.1039/b108601b>

- Goñi, M.L., Gañán, N.A., Strumia, M.C., Martini, R.E., 2016. Eugenol-loaded LLDPE films with antioxidant activity by supercritical carbon dioxide impregnation. *J. Supercrit. Fluids* 111, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.01.012>
- Goodman, J.L., Dennis, D.T., Sonenshine, D.E., 2005. Tick-borne diseases of humans. American Society for Microbiology Press, Washington, D.C.
- Henriksen, O., 2003. Method of performing an impregnating or extracting treatment on a resin-containing wood substrate. US 6623600 B1.
- Hogsette, J.A., Nalli, A., Foil, L.D., 2008. Evaluation of different insecticides and fabric types for development of treated targets for stable fly (Diptera: Muscidae) control. *J. Econ. Entomol.* 101, 1034–1038. <https://doi.org/10.1093/jee/101.3.1034>
- Hopp J.M, F.J., 2001. Global scale relationship between climate and the dengue fever vector, *Aedes Aegypti*. *Clim. Change* 411, 441–463.
- Huang, J., Gut, L.J., Grieshop, M., 2015. Development of a new attract-and-kill technology for Oriental fruit moth control using insecticide-impregnated fabric. *Entomol. Exp. Appl.* 154, 102–109. <https://doi.org/10.1111/eea.12259>
- Inceboz, T., Erkan, G., Turkoglu, G.C., Sariisik, A.M., Bakirci, S., Uner, S., Uner, A., 2015. In-vivo and in-vitro tick repellent properties of cotton fabric. *Text. Res. J.* 85, 2071–2082. <https://doi.org/10.1177/0040517515578326>
- Ivanovic, J., Knauer, S., Fanovich, A., Milovanovic, S., Stamenic, M., Jaeger, P., Zizovic, I., Eggers, R., 2016. Supercritical CO₂ sorption kinetics and thymol impregnation of PCL and PCL-HA. *J. Supercrit. Fluids* 107, 486–498. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.07.001>
- Jouyban, A., Chan, H.K., Foster, N.R., 2001. Mathematical representation of solute solubility in supercritical carbon dioxide using empirical expressions. *J. Supercrit. Fluids* 24, 19–35. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00015-3)
- Kamal, H., Abd-Elrahim, F.M., Lotfy, S., 2014. Characterization and some properties of cellulose acetate-co-polyethylene oxide blends prepared by the use of gamma irradiation. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 7, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.01.003>

- Kazuaki, H., Kazuyuki, O., Kazue, T., 2011. Repellent. JP2011068577 A.
- Khalf, A., Singarapu, K., Madihally, S. V., 2015. Cellulose acetate core–shell structured electrospun fiber: fabrication and characterization. *Cellulose* 22, 1389–1400. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0555-9>
- Khoobdel, M., Shayeghi, M., Vatandoost, H., Rassi, Y., Abaei, M.R., Ladonni, H., Mehrabi Tavana, A., Bahrami, S.H., Najafi, M.E., Mosakazemi, S.H., Khamisabadi, K., Azari Hamidian, S., Akhoond, M.R., 2006. Field evaluation of permethrin-treated military uniforms against *Anopheles stephensi* and 4 species of *Culex* (Diptera:Culicidae) in Iran. *J. Entomol.* 3, 108–118. <https://doi.org/10.3923/je.2006.108.118>
- Kim, J.R., Perumalsamy, H., Shin, H.M., Lee, S.G., Ahn, Y.J., 2017. Toxicity of *Juniperus oxycedrus* oil constituents and related compounds and the efficacy of oil spray formulations to *Dermatophagoides farinae* (Acari: Pyroglyphidae). *Exp. Appl. Acarol.* 73, 385–399. <https://doi.org/10.1007/s10493-017-0201-3>
- Kiran, E., Balkan, H., 1994. High-pressure extraction and delignification of red spruce with binary and ternary mixtures of acetic-acid, water, and supercritical carbon-dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 7, 75–86. [https://doi.org/10.1016/0896-8446\(94\)90043-4](https://doi.org/10.1016/0896-8446(94)90043-4)
- Kiriamiti, H., Camy, S., Gourdon, C., 2003a. Supercritical carbon dioxide processing of pyrethrum oleoresin and pale. *J. Agric. Food Chem.* 51, 880–884. <https://doi.org/10.1021/jf025998r>
- Kiriamiti, H., Camy, S., Gourdon, C., Condoret, J.S., 2003b. Pyrethrin extraction from pyrethrum flowers using carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 26, 193–200. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00165-1](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00165-1)
- Kjellow, A.W., Henriksen, O., 2009. Supercritical wood impregnation. *J. Supercrit. Fluids* 50, 297–304. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.06.013>
- Klata, E., Van de Velde, K., Krucińska, I., 2003. DSC investigations of polyamide 6 in hybrid GF/PA 6 yarns and composites. *Polym. Test.* 22, 929–937. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00043-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00043-6)
- Knez, Z., 2006. Particle formation using supercritical fluids- a short review. *CI&CEQ*

12, 141–146.

- Knez, Z., Skerget, M., Knez Hrcic, M., 2010. Principles of supercritical fluid extraction and applications in the food, beverage and nutraceutical industries, in: Rizvi, S. (Ed.), Separation, Extraction and Concentration Processes in the Food, Beverage and Nutraceutical Industries. Woodhead Publishing, Cambridge, pp. 3–38.
- Knox, D.E., 2005. Solubilities in supercritical fluids. *Pure Appl. Chem.* 77, 513–530. <https://doi.org/10.1351/pac200577030513>
- Kostov, K.G., Nishime, T.M.C., Hein, L.R.O., Toth, A., 2013. Study of polypropylene surface modification by air dielectric barrier discharge operated at two different frequencies. *Surf. Coatings Technol.* 234, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.09.041>
- Krukonis, V., 1998. Supercritical Fluids: Their Proliferation in the Pharma Industry. *Eur. Pharm. Contract.*
- Laio, S., Chang, P., Lin, Y., 2000. Analysis on the dyeing of polypropylene fibers in supercritical carbon dioxide. *J Polym Res* 7, 155–159.
- Liao, S.K., Ho, Y.C., Chang, P.S., 2000. Dyeing of nylon 66 with a disperse – reactive dye using supercritical carbon dioxide as the transport medium. *J. Soc. Dye. Colour.* 116, 403–407.
- Liu, C., Bai, R., 2005. Preparation of chitosan/cellulose acetate blend hollow fibers for adsorptive performance. *J. Memb. Sci.* 267, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.001>
- Luo, Y., Zhang, M., 2011. Environmental modeling and exposure assessment of sediment-associated pyrethroids in an agricultural watershed. *PLoS One* 6, e15794. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0015794>
- Maia, M.F., Moore, S.J., 2011. Plant-based insect repellents: A review of their efficacy, development and testing. *Malar. J.* 10, 1–11. <https://doi.org/10.1186/1475-2875-10-S1-S11>
- Marković, D., Milovanović, S., De Clerck, K., Zizovic, I., Stojanović, D., Radetić, M.,

2018. Development of material with strong antimicrobial activity by high pressure CO₂ impregnation of polyamide nanofibers with thymol. *J. CO₂ Util.* 26, 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.04.019>
- Marković, D., Milovanovic, S., Radetic, M., Jokic, B., Zizovic, I., 2015. Impregnation of corona modified polypropylene non-woven material with thymol in supercritical carbon dioxide for antimicrobial application. *J. Supercrit. Fluids* 101, 215–221. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.03.022>
- Mc Hugh, M., Krukonis, V., 1986. *Supercritical fluid extraction: principles and practice*. Butterworth Publishers, Stoneham.
- McHardy, J., Sawan, S., 1998. *Supercritical fluid cleaning: fundamentals, technology and applications*. Noyes Publications, Westwood.
- Medeiros, G.R., Ferreira, S.R.S., Carciofi, B.A.M., 2017. High pressure carbon dioxide for impregnation of clove essential oil in LLDPE films. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 41, 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.03.008>
- Méndez-Santiago, J., Teja, A.S., 1999. The solubility of solids in supercritical fluids. *Fluid Phase Equilib.* 158–160, 501–510. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00154-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00154-5)
- Mensching, D., Volmer, P.A., 2008. Insecticides and Molluscicides, in: Morgan, R. V. (Ed.), *Handbook of Small Animal Practice*. Saunders, Philadelphia, USA, pp. 1197–1204.
- Miller, J.E., Jones, C.O.H., Ndunguru, S., Curtis, V., Lines, J., 1999. A new strategy for treating nets. Part 2: Users' perceptions of efficacy and washing practices and their implications for insecticide dosage. *Trop. Med. Int. Heal.* 4, 167–174. <https://doi.org/10.1046/j.1365-3156.1999.43378.x>
- Milovanovic, S., Hollermann, G., Errenst, C., Pajnik, J., Frerich, S., Kroll, S., Rezwan, K., Ivanovic, J., 2018. Supercritical CO₂ impregnation of PLA/PCL films with natural substances for bacterial growth control in food packaging. *Food Res. Int.* 107, 486–495. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.02.065>
- Milovanovic, S., Jankovic-Castvan, I., Ivanovic, J., Zizovic, I., 2015a. Effect of starch xero- And aerogels preparation on the supercritical CO₂ impregnation of thymol.

- Starch/Staerke 67, 174–182. <https://doi.org/10.1002/star.201400134>
- Milovanovic, S., Markovic, D., Aksentijevic, K., Stojanovic, D.B., Ivanovic, J., Zizovic, I., 2016. Application of cellulose acetate for controlled release of thymol. Carbohydr. Polym. 147, 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.093>
- Milovanovic, S., Radetic, M., Misic, D., Asanin, J., Leontijevic, V., Ivanovic, J., Zizovic, I., 2017. High pressure modified cotton in wound dressing applications, in: Gordon, S. (Ed.), Cotton Fibers: Characteristics, Uses and Performance. Nova Science Publishers, New York, pp. 177–207.
- Milovanovic, S., Stamenic, M., Markovic, D., Ivanovic, J., Zizovic, I., 2015b. Supercritical impregnation of cellulose acetate with thymol. J. Supercrit. Fluids 97, 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.11.011>
- Milovanovic, S., Stamenic, M., Markovic, D., Radetic, M., Zizovic, I., 2013. Solubility of thymol in supercritical carbon dioxide and its impregnation on cotton gauze. J. Supercrit. Fluids 84, 173–181. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.10.003>
- Mishima, K., 2008. Biodegradable particle formation for drug and gene delivery using supercritical fluid and dense gas. Adv. Drug Deliv. Rev. 60, 411–432. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2007.02.003>
- Miyazaki, K., Tabata, I., Hori, T., 2011. Relationship between colour fastness and colour strength of polypropylene fabrics dyed in supercritical carbon dioxide : effect of chemical structure in Coloration Technology. Color. Technol. 128, 60–67. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00331.x>
- Morent, R., De Geyter, N., Leys, C., Gengembre, L., Payen, E., 2008. Comparison between XPS- And FTIR-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. Surf. Interface Anal. 40, 597–600. <https://doi.org/10.1002/sia.2619>
- Mount, G.A., Snoddy, E.L., 1983. Pressurized Sprays of Permethrin and deet on Clothing for Personal Protection Against the Lone Star Tick and the American Dog Tick (Acari: Ixodidae). J. Econ. Entomol. 76, 529–531. <https://doi.org/10.1093/jee/76.3.529>
- Müller, G.C., Junnila, A., Butler, J., Kravchenko, V.D., Revay, E.E., Weiss, R.W., Schlein, Y., 2009. Efficacy of the botanical repellents geraniol, linalool, and

citronella against mosquitoes. *J. Vector Ecol.* 34, 2–8.

<https://doi.org/10.1111/j.1948-7134.2009.00002.x>

Mustapa, A.N., Martin, A., Sanz-Moral, L.M., Rueda, M., Cocero, M.J., 2016.

Impregnation of medicinal plant phytochemical compounds into silica and alginate aerogels. *J. Supercrit. Fluids* 116, 251–263.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.06.002>

N'Guessan, R., Knols, B.G.J., Penetier, C., Rowland, M., 2008. DEET

microencapsulation: a slow-release formulation enhancing the residual efficacy of bed nets against malaria vectors. *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.* 102, 259–262.

<https://doi.org/10.1016/j.trstmh.2007.10.012>

Nerio, L.S., Olivero-Verbel, J., Stashenko, E., 2010. Repellent activity of essential oils:

A review. *Bioresour. Technol.* 101, 372–378.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.048>

Niebuhr, C.N., Mays, S.E., Breeden, J.B., Lambert, B.D., Kattes, D.H., 2014. Efficacy

of chemical repellents against *Otobius megnini* (Acari: Argasidae) and three species of ixodid ticks. *Exp. Appl. Acarol.* 64, 99–107.

<https://doi.org/10.1007/s10493-014-9799-6>

Oh, S.Y., Yoo, I., Shin, Y., Seo, G., 2005. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydr. Res.* 340, 417–428.

<https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.11.027>

Otterbach, A., Wenclawiak, B.W., 1999. Ultrasonic/S Soxhlet/supercritical fluid

extraction kinetics of pyrethrins from flowers and allethrin from paper strips.

Fresenius. J. Anal. Chem. 365, 472–474. <https://doi.org/10.1007/s002160051644>

Özcan, A.S., Clifford, A.A., Bartle, K.D., Lewis, D.M., 1998. Dyeing of cotton fibres with disperse dyes in supercritical carbon dioxide. *Dye. Pigment.* 36, 103–110.

[https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(97\)00005-3](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(97)00005-3)

Pajnik, J., Stamenić, M., Radetić, M., Tomanović, S., Sukara, R., Mihaljica, D., Zizovic, I., 2017. Impregnation of cotton fabric with pyrethrum extract in supercritical

carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 128, 66–72.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.05.006>

- Palmquist, K., Salatas, J., Fairbrother, A., 2012. Pyrethroid insecticides: Use, environmental fate, and ecotoxicology, in: Perveen, F. (Ed.), *Insecticides: Advances in Integrated Pest Management*. In Tech, pp. 251–278.
<https://doi.org/10.5772/29495>
- Pan, W.H.T., Chang, C.C., Su, T.T., Lee, F., Fuh, M.R.S., 1995. Preparative supercritical fluid extraction of pyrethrin I and II from pyrethrum flower. *Talanta* 42, 1745–1749. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01657-0](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01657-0)
- Pantic, M., Knez, Z., Novak, Z., 2016. Supercritical impregnation as a feasible technique for entrapment of fat-soluble vitamins into alginate aerogels. *J. Non. Cryst. Solids* 432, 519–526. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.11.011>
- Pasquali, I., Andanson, J., Kazarian, S.G., Bettini, R., 2008. Measurement of CO₂ sorption and PEG 1500 swelling by ATR-IR spectroscopy 45, 384–390.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.01.015>
- Pavličák, D., Hnilica, J., Quade, A., Schäfer, J., Alberti, M., Kudrle, V., 2014. Functionalisation and pore size control of electrospun PA6 nanofibres using a microwave jet plasma. *Polym. Degrad. Stab.* 108, 48–55.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.027>
- Paz, R.A. da, Leite, A.M.D., Araújo, E.M., Medeiros, V. da N., Melo, T.J.A. de, Pessan, L.A., 2016. Mechanical and thermomechanical properties of polyamide 6/Brazilian organoclay nanocomposites. *Polímeros* 26, 52–60. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1748>
- Peach, J., Eastoe, J., 2014. Supercritical carbon dioxide: A solvent like no other. *Beilstein J. Org. Chem.* 10, 1878–1895. <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.196>
- Perrut, M., 2012. Sterilization and virus inactivation by supercritical fluids (a review). *J. Supercrit. Fluids* 66, 359–371. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.07.007>
- Pino, O., Sánchez, Y., Rojas, M.M., 2013. Plant secondary metabolites as an alternative in pest management. I: Background, research approaches and trends. *Rev. Protección Veg.* 28, 81–94.
- Pitasawat, B., Choochote, W., Tuetun, B., Tippawangkosol, P., Kanjanapothi, D., Jitpakdi, A., Riyong, D., 2003. Repellency of aromatic turmeric *Curcuma*

- aromatica under laboratory and field conditions. *J. Vector Ecol.* 28, 234–40.
- Proniewicz, L.M., Paluszkiewicz, C., Konieczna, A., 2001. FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose. *J. Mol. Struct.* 596, 163–169.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00706-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00706-2)
- Qader, A., 2003. Wood preservation. US 6638574 B1.
- Radić, N., Obradović, B.M., Kostić, M., Dojčinović, B., Kuraica, M.M., Černák, M., 2012. Deposition of silver ions onto DBD and DCSBD plasma treated nonwoven polypropylene. *Surf. Coatings Technol.* 206, 5006–5011.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.020>
- Ranson, H., Jensen, B., Vulule, J.M., Wang, X., Hemingway, J., Collins, F.H., 2000. Identification of a point mutation in the voltage-gated sodium channel gene of Kenyan *Anopheles gambiae* associated with resistance to DDT and pyrethroids. *Insect Mol Biol* 9, 491–497. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2583.2000.00209.x>
- Ranson, H., N'Guessan, R., Lines, J., Moiroux, N., Nkuni, Z., Corbel, V., 2011. Pyrethroid resistance in African anopheline mosquitoes: What are the implications for malaria control? *Trends Parasitol.* 27, 91–98.
<https://doi.org/10.1016/j.pt.2010.08.004>
- Rehman, J.U., Ali, A., Khan, I.A., 2014. Plant based products : Use and development as repellents against mosquitoes : A review. *Fitoterapia* 95, 65–74.
<https://doi.org/10.1016/j.fitote.2014.03.002>
- Reiter, P., 2008. Global warming and malaria: Knowing the horse before hitching the cart. *Malar. J.* 7, 1–9. <https://doi.org/10.1186/1475-2875-7-S1-S3>
- Reverchon, E., 1997. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *J. Supercrit. Fluids* 10, 1–37. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(97\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(97)00014-4)
- Reverchon, E., Adami, R., 2006. Nanomaterials and supercritical fluids. *J. Supercrit. Fluids* 37, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.08.003>
- Reverchon, E., Adami, R., Caputo, G., 2006. Supercritical assisted atomization: Performance comparison between laboratory and pilot scale. *J. Supercrit. Fluids*

37, 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.01.017>

Reverchon, E., De Marco, I., 2006. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *J. Supercrit. Fluids* 38, 146–166.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.020>

Rojas, A., Cerro, D., Torres, A., Galotto, M.J., Guarda, A., Romero, J., 2015. Supercritical impregnation and kinetic release of 2-nonanone in LLDPE films used for active food packaging. *J. Supercrit. Fluids* 104, 76–84.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.04.031>

Sadeghi-Kiakhani, M., Safapour, S., 2015. Improvement of dyeing and antimicrobial properties of nylon fabrics modified using chitosan-poly(propylene imine) dendreimer hybrid. *J. Ind. Eng. Chem.* 33, 170–177.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.034>

Sanchez-Sanchez, J., Fernández-Ponce, M.T., Casas, L., Mantell, C., De la Ossa, E.J.M., 2017. Impregnation of mango leaf extract into a polyester textile using supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 128, 208–217.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.05.033>

Schilling, M., Bouchard, M., Khanjian, H., Learner, T., Phenix, A., Rivenc, R., 2010. Application of chemical and thermal analysis methods for studying cellulose ester plastics. *Acc. Chem. Res.* 43, 888–96. <https://doi.org/10.1021/ar1000132>

Schleier III, J.J., Peterson, R.K.D., 2011. Pyrethrins and Pyrethroid Insecticides, in: Lopez, O., Jose G., F.-B. (Eds.), *Green Trends in Insect Control*. RSC Publishing, pp. 94–131. <https://doi.org/10.1039/9781849732901-00094>

Sciarratta, V., Vohrer, D., Hegemann, D., Muller, M., Oehr, C., 2003. Plasma functionalization of polypropylene with acrylic acid. *Surf. Coatings Technol.* 174–175, 805–810. <https://doi.org/10.1016/S0257-8972>

Seyoum, A., Pålsson, K., Kung'a, S., Kabiru, E.W., Lwande, W., Killeen, G.F., Hassanali, A., Knots, B.G.J., 2002. Traditional use of mosquito-repellent plants in western Kenya and their evaluation in semi-field experimental huts against *Anopheles gambiae*: ethnobotanical studies and application by thermal expulsion and direct burning. *Trans. R. Soc. Trop. Med. Hyg.* 96, 225–231.

[https://doi.org/10.1016/S0035-9203\(02\)90084-2](https://doi.org/10.1016/S0035-9203(02)90084-2)

Shen, Z., Wang, H., Li, G., 2011. Numerical simulation of the cutting-carrying ability of supercritical carbon dioxide drilling at horizontal section. *Pet. Explor. Dev.* 38, 233–236. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(11\)60028-1](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(11)60028-1)

Si-Moussa, C., Belghait, A., Khaouane, L., Hanini, S., Halilali, A., 2017. Novel density-based model for the correlation of solid drugs solubility in supercritical carbon dioxide. *Comptes Rendus Chim.* 20, 559–572.

<https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.09.009>

Silcox, C.A., Roth, E.S., 1995. Pyrethrum for control of pests of agricultural and stored products, in: Casida, J.E., Bennet Quistad, G. (Eds.), *Pyrethrum Flowers: Production, Chemistry, Toxicology, and Uses*. Oxford University Press, New York, pp. 287–301.

Soderlund, D.M., Bloomquist, J.R., 1989. Neurotoxic actions of pyrethroid insecticides. *Annu Rev Entomol* 34, 77–96.

Sokrates, G., 2001. *Infrared and Raman characteristic group frequencies- Tables and Charts*. John Wiley and Sons, New York.

Sonenshine, D.E., 1991. *Biology of ticks: Volume 1*. Oxford University Press, Oxford.

Soonwera, M., Phasomkusolsil, S., 2015. Efficacy of Thai herbal essential oils as green repellent against mosquito vectors. *Acta Trop.* 142, 127–130.

<https://doi.org/10.1016/j.actatropica.2014.11.010>

Sousa, M., Brás, A.R., Veiga, H.I.M., Ferreira, F.C., De Pinho, M.N., Correia, N.T., Dionísio, M., 2010. Dynamical characterization of a cellulose acetate polysaccharide. *J. Phys. Chem. B* 114, 10939–10953.

<https://doi.org/10.1021/jp101665h>

Sovová, H., Jez, J., 1994. Solubility of Menthol in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 39, 840–841.

Stahl, E., Schilz, W., Schütz, E., Willing, E., 1978. A quick method for the microanalytical evaluation of the dissolving power of supercritical gases. *Angew. Chemie* 17, 731–738. <https://doi.org/10.1002/anie.197807311>

- Steyaert, I., Delplancke, M.P., Van Assche, G., Rahier, H., De Clerck, K., 2013. Fast-scanning calorimetry of electrospun polyamide nanofibres: Melting behaviour and crystal structure. *Polymer (Guildf)*. 54, 6809–6817.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.10.032>
- Sum, K.S., Vulule, J.M., Mulaya, N., Ouma, C., Jura, W.G.Z.O., 2011. Effect of netting fabrics impregnated with different doses of natural pyrethrins-formulation against *Anopheles gambiae*. *J. Basic Appl. Sci. Res.* 1, 500–508.
- Sum, K.S., Vulule, J.M., Ouma, C., Mulaya, N., Jura, W.G.Z.O., 2012. Dose-effects of bednets impregnated with a natural pyrethrins formulation: persistence, feeding inhibition, and wash resistance against *Anopheles gambiae* s.s. *Malar. Chemother. Control Elimin.* 1, 1–9. <https://doi.org/10.4303/mcce/235487>
- Tada, O., Shiota, M., Nakanishi, T., 2005. Pet animal collar and method for working the same. JP 2005052063 A.
- Tang, C., Guan, Y.X., Yao, S.J., Zhu, Z.Q., 2014. Preparation of ibuprofen-loaded chitosan films for oral mucosal drug delivery using supercritical solution impregnation. *Int. J. Pharm.* 473, 434–441.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2014.07.039>
- Temelli, F., 2018. Perspectives on the use of supercritical particle formation technologies for food ingredients. *J. Supercrit. Fluids* 134, 244–251.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.11.010>
- Thiering, R., Dehghani, F., Dillow, A., Foster, N.R., 2000. The influence of operating conditions on the dense gas precipitation of model proteins 41, 29–41.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(200001\)75:1<29::AID-JCTB172>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(200001)75:1<29::AID-JCTB172>3.0.CO;2-E)
- Torres, A., Ilabaca, E., Rojas, A., Rodríguez, F., Galotto, M.J., Guarda, A., Villegas, C., Romero, J., 2017. Effect of processing conditions on the physical, chemical and transport properties of polylactic acid films containing thymol incorporated by supercritical impregnation. *Eur. Polym. J.* 89, 195–210.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.01.019>
- Torres, A., Romero, J., Macan, A., Guarda, A., Galotto, M.J., 2014. Near critical and

supercritical impregnation and kinetic release of thymol in LLDPE films used for food packaging. *J. Supercrit. Fluids* 85, 41–48.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.10.011>

Trongtokit, Y., Rongsriyam, Y., Komalamisra, N., Apiwathnasorn, C., 2005.

Comparative repellency of 38 essential oils against mosquito bites. *Phyther. Res.* 19, 303–309. <https://doi.org/10.1002/ptr.1637>

Tsutsumi, C., Hara, T., Fukukawa, N., Oro, K., Hata, K., Nakayama, Y., Shiono, T., 2012. Incorporation of l-lactide random copolymers with Japanese cypress oil (α -pinene) using supercritical carbon dioxide. *Green Chem.* 14, 1211–1219.

<https://doi.org/10.1039/c2gc16546e>

Tsutsumi, C., Sakafuji, J., Okada, M., Oro, K., Hata, K., 2009. Study of impregnation of poly(l-lactide-ran-e-caprolactone) copolymers with useful compounds in supercritical carbon dioxide. *J. Mater. Sci.* 44, 3533–3541.

<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3477-9>

US EPA, 2001. Diazinon revised risk assessment and agreement with registrants. Prevention, Pesticides and Toxic Substances. Washington, D.C.

US EPA, 2000. Chlorpyrifos revised risk assessment and agreement with registrants. Washington, D.C.

Varona, S., Rodríguez-Rojo, S., Martín, Á., Cocero, M.J., Duarte, C.M.M., 2011.

Supercritical impregnation of lavandin (*Lavandula hybrida*) essential oil in modified starch. *J. Supercrit. Fluids* 58, 313–319.

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.06.003>

Vemavarapu, C.S., 2002. Particle formation by rapid expansion of supercritical solutions. University of Rhode Island.

Waheed, S., Ahmad, A., Khan, S.M., Gul, S., Jamil, T., Islam, A., Hussain, T., 2014. Synthesis, characterization, permeation and antibacterial properties of cellulose acetate/polyethylene glycol membranes modified with chitosan. *Desalination* 351, 59–69. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.07.019>

Walker, K., 2000. Cost-comparison of DDT and alternative insecticides for malaria control. *Med. Vet. Entomol.* 14, 345–354. <https://doi.org/10.1046/j.1365->

2915.2000.00262.x

Watkins, R.W., Cowan, D.P., Gill, E.L., 1996. Plant secondary chemicals as non-lethal vertebrate repellents, in: Proceedings of the 17th Vertebrate Pest Conference. pp. 186–192.

Wenclawiak, B., Otterbach, A., 2000. Carbon-based quantitation of pyrethrins by supercritical-fluid chromatography. *J. Biochem. Biophys. Methods* 43, 197–207. [https://doi.org/10.1016/S0165-022X\(00\)00076-2](https://doi.org/10.1016/S0165-022X(00)00076-2)

Wood, E., De Licastro, S.A., Casabe, N., Picollo, M.I., Alzogaray, R., Zerba, E.N., 1999. A new tactic for *Triatoma infestans* control: fabrics impregnated with beta-cypermethrin. *Rev Panam Salud Publica* 6, 1–7. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2915.2008.00736.x>

Xu, S., Shen, D., Wu, P., 2013. Fabrication of water-repellent cellulose fiber coated with magnetic nanoparticles under supercritical carbon dioxide. *J. Nanoparticle Res.* 15, 1577–1589. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1577-6>

Yang, P.-Y., Lin, J.-L., Alan H, H., Chang-Yao Tsao, T., Chern, M.-S., 2002. Acute Ingestion Poisoning with Insecticide Formulations Containing the Pyrethroid Permethrin, Xylene, and Surfactant: A Review of 48 Cases. *J. Toxicol. Clin. Toxicol.* 40, 107–113.

Yao, T.T., Wang, L.K., Cheng, J.L., Hu, Y.Z., Zhao, J.H., Zhu, G.N., 2015. Optimization of pyrethroid and repellent on fabrics against *Stegomyia albopicta* (=Aedes albopictus) using a microencapsulation technique. *Med. Vet. Entomol.* 29, 37–43. <https://doi.org/10.1111/mve.12088>

Young, D., Evans, S., 1998. Safety and efficacy of DEET and permethrin in the prevention of arthropod attack. *Mil. Med.* 163, 1–7.

Zafar, M., Ali, M., Khan, S.M., Jamil, T., Butt, M.T.Z., 2012. Effect of additives on the properties and performance of cellulose acetate derivative membranes in the separation of isopropanol/water mixtures. *Desalination* 285, 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.10.027>

Zarshenas, K., Raisi, A., Aroujalian, A., 2015. Surface modification of polyamide composite membranes by corona air plasma for gas separation. *RSC Adv.* 5,

19760–19772. <https://doi.org/10.1039/C4RA15547E>

Zheng, H., Zheng, L., 2014. Dyeing of meta-aramid fibers with disperse dyes in supercritical carbon dioxide. *Fibers Polym.* 15, 1627–1634.

<https://doi.org/10.1007/s12221-014-1627-4>

Zizovic, I., Ivanovic, J., Milovanovic, S., Stamenic, M., 2014. Impregnations using supercritical carbon dioxide, in: Rój, E. (Ed.), *Supercritical CO2 Extraction and Its Applications*. OIC Poland, Lublin, Poland, pp. 23–34.

Zizovic, I., Senerovic, L., Moric, I., Adamovic, T., Jovanovic, M., Krusic, M.K., Mistic, D., Stojanovic, D., Milovanovic, S., 2018. Utilization of supercritical carbon dioxide in fabrication of cellulose acetate films with anti-biofilm effects against *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. *J. Supercrit. Fluids* 140, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.05.025>

Biografija

Jelena Pajnik je rođena 18.04.1985. godine u Jagodini, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju „Svetozar Marković“. Diplomirala je na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Biohemijско inženjerstvo i biotehnologija, 2010. godine sa prosečnom ocenom 8,53 i ocenom 10 na diplomskom radu. Doktorske studije, na smeru Hemijско inženjerstvo, upisala je školske 2011/2012. godine. Ispite predviđene planom i programom doktorskih studija položila je sa prosečnom ocenom 9,45. Završni ispit na doktorskim studijama položila je 02.10.2014. godine sa ocenom 10. Jelena Pajnik je od januara 2012. do februara 2017. godine sa 12 istraživačkih meseci bila angažovana na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije III45019 pod nazivom „Sinteza, razvoj tehnologije dobijanja i primena nanostrukturnih multifunkcionalnih materijala definisanih svojstava” na Katedri za Organsku hemijšku tehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta. Od februara 2017. godine Jelena Pajnik je angažovana na projektu III45017 pod nazivom „Funkcionalni fiziološki aktivni biljni materijali sa dodatom vrednošću za primenu u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji”. U zvanje istraživač pripravnik izabrana je maja 2012. godine, a u zvanje istraživač saradnik aprila 2016. godine. Jelena Pajnik je učestvovala i u izradi eksperimentalnog dela više završnih i master radova u periodu od 2012. godine do danas.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Јелена Пајник _____

Број индекса _____ 4045/2011 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

ПРИМЕНА НАТКРИТИЧНОГ УГЉЕНИК(IV)-ОКСИДА ЗА ДОБИЈАЊЕ
МАТЕРИЈАЛА СА РЕПЕЛЕНТНИМ СВОЈСТВИМА НА БАЗИ ПИРЕТРИНА

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Јелена Пајник _____

Број индекса _____ 4045/2011 _____

Студијски програм _____ Хемијско инжењерство _____

Наслов рада ПРИМЕНА НАТКРИТИЧНОГ УГЉЕНИК(IV)-ОКСИДА ЗА
ДОБИЈАЊЕ МАТЕРИЈАЛА СА РЕПЕЛЕНТНИМ СВОЈСТВИМА
НА БАЗИ ПИРЕТРИНА

Ментори др Маја Радетић, редовни професор

др Ирена Жижовић, редовни професор

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

ПРИМЕНА НАТКРИТИЧНОГ УГЉЕНИК(IV)-ОКСИДА ЗА ДОБИЈАЊЕ
МАТЕРИЈАЛА СА РЕПЕЛЕНТНИМ СВОЈСТВИМА НА БАЗИ ПИРЕТРИНА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.