

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Јелене Пајник

Одлуком бр. 35/301 од 23.08.2018. Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Јелене Пајник, дипломираног инжењера технологије, под насловом:

„Примена наткритичног угљеник(IV)-оксида за добијање материјала са репелентним својствима на бази пиретрина“.

После прегледа достављене дисертације и других пратећих материјала, као и разговора са кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

- Шк. 2011/12. год. – Кандидат Јелена Пајник, дипломирани инжењер технологије, уписала је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство.
- 01.06.2017. год. – Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду бр. 35/179 именована је Комисија за оцену подобности теме и кандидата Јелене Пајник, дипломираног инжењера технологије, под називом „Примена наткритичног угљеник(IV)-оксида за добијање материјала са репелентним својствима на бази пиретрина“.
- 06.07.2017. год. – Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду бр. 35/244 прихваћен је Реферат комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације Јелене Пајник, дипломираног инжењера технологије, под називом „Примена наткритичног угљеник(IV)-оксида за добијање материјала са репелентним својствима на бази пиретрина“.
- 28.08.2017. год. – Одлуком Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду бр. 61206-3124/2-17 дата је сагласност на предлог теме докторске дисертације Јелене Пајник,

дипломираног инжењера технологије, под називом „Примена наткритичног угљеник(IV)-оксида за добијање материјала са репелентним својствима на бази пиретрина“.

•23.08.2018. год. – Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду бр. 35/301 именована је Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације Јелене Пајник, под називом „Примена наткритичног угљеник(IV)-оксида за добијање материјала са репелентним својствима на бази пиретрина“.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања изведена у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство, ужа научна област Хемијско инжењерство, за коју је матичан Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. За менторе ове докторске дисертације именоване су др Маја Радетић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду и др Ирена Жижовић, гостујући професор Хемијског факултета Универзитета науке и технологије у Вроцлаву, које су на основу објављених публикација и искуства компетентне да руководе израдом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Јелена Пајник је рођена 18.04.1985. године у Јагодини, где је завршила основну школу и гимназију „Светозар Марковић“. Дипломирала је на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, смер Биохемијско инжењерство и биотехнологија, 2010. године са просечном оценом 8,53 и оценом 10 на дипломском раду. Докторске студије, на смеру Хемијско инжењерство, уписала је школске 2011/2012. године. Испите предвиђене планом и програмом докторских студија положила је са просечном оценом 9,45. Завршни испит на докторским студијама положила је 02.10.2014. године са оценом 10. Јелена Пајник је од јануара 2012. до фебруара 2017. године са 12 истраживачких месеци била ангажована на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије ИИИ45019 под називом „Синтеза, развој технологије добијања и примена наноструктурних мултифункционалних материјала дефинисаних својстава” на Катедри за Органску хемијску технологију Технолошко-металуршког факултета. Од фебруара 2017. године Јелена Пајник је ангажована на пројекту ИИИ45017 под називом „Функционални физиолошки активни биљни материјали са додатом вредношћу за примену у фармацеутској и прехранбеној индустрији”. У звање истраживач приправник изабрана је у мају 2012. године, а у звање истраживач сарадник у априлу 2016. године. Јелена Пајник је учествовала и у изради експерименталног дела више завршних и мастер радова у периоду од 2012. године до данас.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата Јелене Пајник написана је на 122 стране и садржи 6 поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултате и дискусију, Закључак и Литературу. Дисертација садржи 48 слика, 12 табела и 187 литературних навода. На почетку дисертације дати су изводи на српском и енглеском језику и листа скраћеница и ознака, док је биографија аутора дата на крају дисертације. На крају дисертације налазе се и три обавезна прилога (изјаве). Садржај и форма докторске дисертације задовољавају све стандарде Универзитета у Београду.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У **Уводу** је наведен значај проблематике проучаване у оквиру докторске дисертације. Наглашено је да примена репеланата представља најефикаснији начин за заштиту људи од крпеља. Наведене су нежељене последице примене синтетских репелената као што су поремећаји у функцији респираторних органа и органа за варење код људи и негативне промене у понашању код животиња. Такође, дуготрајна употреба синтетских репелената може резултирати развојем резистентности инсеката према овим хемикалијама. Сходно томе, истакнуто је да је број истраживања у којима се трага за репелентним супстанцама природног порекла у порасту. Наглашено је да је репелентно дејство екстракта пиретрина из цвета *Chrysanthemum cinerariaefolium* доказано на широком спектру инсеката. У уводу су наведене конвенционалне методе импрегнације репелената на текстилне материјале. Дат је опис импрегнације чврстих супстрата применом наткритичних флуида уз приказ предности ове, у односу на конвенционалне методе: могућност рада на релативно ниским температурама, могућност равномерне расподеле активне компоненте по читавој запремини полимерног материјала, лака и потпуна сепарација импрегнираног производа од растварача (наткритични флуид). Указано је на чињеницу да примена ове технологије у импрегнацији текстила омогућава превазилажење проблема везаних за генерисање великих количина отпадних вода или употребу органских растварача, који карактеришу конвенционалне поступке импрегнације. На крају Увода је дат приказ структуре дисертације са јасно дефинисаним циљевима.

Теоријски део дисертације се састоји из два потпоглавља: 1) *Наткритични флуиди* и 2) *Репеленти*. У првом потпоглављу су приказане главне карактеристике наткритичних флуида, са акцентом на физико-хемијске карактеристике наткритичног угљеник(IV)-оксида (ncCO_2) као најчешће употребљаваног наткритичног флуида. Описани су процеси под високим притисцима у којима се користи CO_2 са посебним освртом на импрегнацију полимерних носача у присуству ncCO_2 . Дат је преглед најчешће коришћених модела за корелисање растворљивости супстанци у наткритичном флуиду. Дат је литературни преглед процеса наткритичне импрегнације (НКИ) у зависности од области примене: производња материјала са репелентним својствима, добијање активне амбалаже за прехранбену индустрију, област фармације и област дораде и бојења текстила. У другом потпоглављу је указано на значај коришћења репелената у превентивној заштити људи од вектора и дат је приказ, у ту сврху, најчешће коришћених синтетских супстанци. Указано је на последице по здравље људи често употребљиваног синтетског репелента N, N-диетил-м-толуамида (DEET). Наведене су предности примене природног репелента, екстракта пиретрина, у односу на примену синтетских репелената које се огледају у кратком времену полураспада у природи и веома ниској токсичности према људима. Приказан је такође и хемијски састав екстракта.

Експериментални део дисертације се састоји из два потпоглавља : 1) *Материјали* и 2) *Методe*. У првом потпоглављу су наведене хемикалије коришћене у експерименталном раду. Наведени су екстракти коришћени у процесима НКИ: комерцијални екстракт пиретрина (Екосан, Србија), чији је састав одређен HPLC методом и екстракт пиретрина (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Немачка). Дат је преглед полимерних носача употребљених у процесима НКИ: памучна тканина, полипропиленски (PP) неткани материјал, полиамидна (PA) тканина, полиамидна нановлакна (PA NV) и ацетат целулозе у форми гранула (ACG) и филмова (ACF). У другом потпоглављу су детаљно описане примењене методе за одређивање растворљивости пиретринског екстракта у наткритичном флуиду, корелисање растворљивости екстракта пиретрина у наткритичном флуиду, као и методе наткритичне импрегнације. Темељно су

описана постројења за рад под високим притисцима у којима су изведени експерименти. Приказане су методе карактеризације: FT-IR, FE-SEM, Hg порозиметрија, DSC и HPLC анализа. Такође, детаљно је описано испитивање кинетике отпуштања екстракта пиретрина са импрегнираних полимерних носача као и тест репелентне активности импрегниране памучне тканине.

Део **Резултати и дискусија** се састоји из пет потпоглавља. На крају сваког потпоглавља су изведени закључци. У првом потпоглављу под називом *Растворљивост екстракта пиретрина у наткритичном CO₂*, представљени су резултати експерименталног одређивања растворљивости екстракта пиретрина у нкCO₂ у опсегу притисака и температура од интереса (8-20 МПа, 35 °C и 40 °C), као и резултати корелисања експерименталних вредности растворљивости одабраним математичким моделима. У другом потпоглављу насловљеном *Импрегнација памучне тканине у наткритичном CO₂*, приказани су резултати који се односе на импрегнацију памучне тканине екстрактом пиретрина, карактеризацију импрегниране тканине (FT-IR) и одређивање репелентног дејства импрегнираног материјала против крпеља. Показано је да је применом нкCO₂ на притисцима од 8 МПа и 10 МПа могуће успешно импрегнирати екстракт пиретрина на памучну тканину у опсегу концентрација од 0,5-11,40%. Показано је да импрегнирана памучна тканина, са садржајима екстракта који су у складу са препорученим границама за одећу, показује репелентну активност против крпеља. У трећем потпоглављу са насловом *Импрегнација полипропиленског нетканог материјала у наткритичном CO₂*, приказани су резултати импрегнације PP нетканог материјала екстрактом пиретрина у нкCO₂, као и резултати кинетике отпуштања екстракта са импрегнираних полимерних носача након излагања ваздуху у контролисаним условима температуре у периоду од 30 дана. Испитан је утицај НКИ на структурне (FT-IR), морфолошке (FE-SEM) и термалне карактеристике (DSC) PP нетканог материјала. Састав импрегнираног екстракта је одређен HPLC методом. Показано је да је методом НКИ могуће инкорпорирати значајне количине екстракта пиретрина на PP неткани материјал (до 78%), као и да је овај импрегнирани носач способан да отпусти количину екстракта од 73-100% током 30 дана. У четвртном потпоглављу, *Импрегнација полиамидних супстрата екстрактом пиретрина у наткритичном CO₂*, приказани су резултати испитивања импрегнације полиамидних супстрата (PA тканина и PA NV) екстрактом пиретрина, резултати кинетике отпуштања екстракта са импрегнираних супстрата и резултати карактеризације полиамидних материјала пре и након процеса НКИ (FT-IR, FE-SEM, DSC). Састав импрегнираног екстракта одређен је HPLC методом. Показано је да је на притиску од 20 МПа сорпциони капацитет PA тканине износио 30,8%, док је капацитет PA NV био 59,6%. Резултати отпуштања су показали да је садржај импрегнираног екстракта у полиамидним полимерима остао стабилан након изложености ваздуху у периоду од 30 дана. У петом потпоглављу, *Импрегнација супстрата на бази ацетата целулозе екстрактом пиретрина у наткритичном CO₂*, приказани су резултати испитивања импрегнације ацетата целулозе екстрактом пиретрина, резултати кинетике отпуштања екстракта са импрегнираних ACG и ACF и резултати карактеризације полимерних носача пре и након процеса НКИ (FT-IR, Hg порозиметрија, FE-SEM, DSC). Састав импрегнираног екстракта одређен је HPLC методом. Сорпциони капацитет ACG узорака је на притиску од 20 МПа износио 24,8%, док је капацитет ACF узорака био 30,5%. Показано је да је отпуштање импрегнираног екстракта из ACG било знатно спорије у односу на ACF током 30 дана. Импрегнирани узорци ACG су показали сличне профиле отпуштања (приближно 42% отпуштеног репелента након 30 дана), док је минимална потребна концентрација импрегнираног екстракта у случају ACF износила око 28% како би материјал поседовао репелентна својства у периоду од 30 дана.

У поглављу **Закључак** су сумирани најзначајнији закључци проистекли из резултата истраживања обухваћених у овој дисертацији.

Поглавље **Литература** обухвата списак референци цитираних у овој дисертацији.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Све присутније векторске заразне болести али и појава резистенције поједних инсеката на најчешће коришћене синтетске репеленте довеле су до повећаног интересовања за природне супстанце које поседују репелентну активност током последње деценије. Већина комерцијалних репелентних производа се на тржишту може пронаћи у облику спрејева и крема за топикалну примену. Са друге стране, доступних података о полимерним носачима импрегнираним репелентним супстанцама је веома мало. Импрегнација наткритичним флуидима је савремена метода, усклађена са принципима зелене хемије. Њеном применом избегнуто је коришћење органских растварача, као и генерисање отпадне воде, док добијене производе одликује висок степен чистоће. Функционализовани текстилни материјали као што су памучне тканине, полипропиленски неткани материјал и полиамидне тканине/неткани материјали, се могу широко применити као материјали са репелентним својствима. Такође, импрегнирани полимери на бази ацетата целулозе су посебно актуелни због биоразградивости и широке примене. Анализом најновије научне литературе, установљено је да истраживања у оквиру ове докторске дисертације спадају у веома актуелно поље истраживања и прате светске трендове, што потврђује значај описаних истраживања.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У овој докторској дисертацији је дато 187 литературних навода, од којих је највећи део објављен током последње две деценије. Литература обухвата објављене радове у вези са: природним и синтетским репелентним супстанцама, репелентном активности екстракта пиретрина, конвенционалним методама импрегнације текстила репелентима, математичким моделима за корелисање растворљивости супстанци у наткритичном флуиду, процесом наткритичне импрегнације, као и примењеним методама карактеризације импрегнираних полимерних носача (FT-IR, FE-SEM, DSC). На основу коришћене литературе и радова које је кандидат објавио као део истраживања ове докторске дисертације, може се закључити да кандидат адекватно познаје предметне области истраживања.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

У овој докторској дисертацији су коришћене савремене методе одређивања растворљивости супстанци у наткритичном флуиду и наткритичне импрегнације. Растворљивост екстракта пиретрина у наткритичном угљеник(IV)-оксиду одређена је статичком методом у ћелији за рад под високим притисцима. Импрегнација полимерних носача екстрактом пиретрина у наткритичном угљеник(IV)-оксиду изведена је применом статичке методе у ћелији за рад под високим притисцима (25 cm^3), као и у лабораторијском постројењу за рад под високим притисцима (300 cm^3). За добијање филмова ацетата целулозе примењена је метода изливања из раствора (*engl. Solvent casting method*), објављена у научној литератури новијег датума. У циљу карактеризације материјала коришћене су стандардне методе. Структурне карактеристике полимерних супстрата пре и након НКИ екстрактом пиретрина испитане су применом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FT-IR) и методом живине

порозиметрије. Морфолошке карактеристике су испитане применом скенирајуће електронске микроскопије (FE-SEM). Термална својства су одређена методом диференцијалне скенирајуће калориметрије (DSC). Отпуштање импрегнираног екстракта са полимерних супстрата је праћено на ваздуху у контролисаним условима температуре током 30 дана, коришћењем дигиталног инкубатора. У сврху анализе репелентне активности импрегнираних полимерних носача примењена је метода објављена у литератури новијег датума. У погледу физико-хемијских анализа, коришћена је HPLC метода. Примењене методе одговарају областима обухваћеним овом дисертацијом.

3.4. Применљивост остварених резултата

На основу експерименталних резултата и објављених радова из ове докторске дисертације, може се закључити да је остварен значајан допринос у области примене наткритичних флуида у сврху импрегнације биолошки активних супстанци на полимерне носаче. Реализацијом експерименталног дела тезе омогућено је развијање методе за добијање модификоване памучне тканине са репелентним дејством и ниским садржајем репелентне супстанце за потенцијалну примену у производњи одеће. Развијени су поступци добијања полипропиленског нетканог материјала и полиамидних супстрата (тканина и нановлакна) са високим садржајима импрегнираног екстракта и различитим профилима отпуштања репелента, што указује на могућност различите намене ових материјала. Наиме, способност импрегнираног полипропиленског нетканог материјала да отпусти велике количине екстракта током кратких периода би могла наћи потенцијалну примену у производњи репелентних материјала за једнократну употребу, док би се импрегнирани полиамидни супстрати потенцијално могли применити за производњу репелентних материјала са продуженим дејством, обзиром да је садржај импрегнираног екстракта у овим материјалима остао стабилан током 30 дана. Такође, развијена је метода за добијање модификованог ацетата целулозе у форми гранула и филмова импрегнираног екстрактом пиретрина са различитим профилима отпуштања репелента. Резултати добијени у истраживањима у овој докторској дисертацији верификовани су објављивањем радова у врхунском часопису међународног значаја.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални рад

Јелена Пајник, дипломирани инжењер технологије, је током израде докторске дисертације показала стручност и самосталност у претраживању научне литературе, припреми и организацији експерименталног рада, обради и анализи добијених података, дискусији резултата и припреми публикација. На основу досадашњег залагања и показане стручности, Комисија је мишљења да кандидат поседује све квалитете који су неопходни за самостални научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Научни допринос резултата истраживања остварених у овој докторској дисертацији, а у области примене наткритичних флуида за импрегнацију полимерних носача активном супстанцом која поседује репелентна својства, огледа се у следећем:

- Пружене су информације о растворљивости екстракта пиретрина у наткритичном угљеник(IV)-оксиду у опсегу температура и притисака од интереса;

- Показано је да се наткритичном импрегнацијом памучне тканине екстрактом пиретрина може добити функционализована тканина са концентрацијом репелентне суспензије у складу са препорученим границама за одећу, при чему је доказано репелентно дејство добијеног производа;
- Показано је да је методом наткритичне импрегнације могуће произвести полипропиленски неткани материјал са високим садржајем екстракта пиретрина (30-80%) и способношћу равномерног отпуштања екстракта у периоду до 30 дана;
- Оптимизован је процес добијања материјала са репелентним својствима на бази полиамида. Показано је да сорпциони капацитет полиамидне тканине износи око 30%, док је употребом полиамидних нановлакна могуће произвести материјал са приближно 60% пиретринског екстракта. Стабилан садржај пиретринског екстракта у материјалу током 30 дана изложености ваздуху објашњен је успостављањем водоничних веза између молекула пиретрина и полиамидних ланаца;
- Развијена је метода за добијање полимерних филмова на бази ацетата целулозе са репелентним дејством.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације су пружила вредне резултате и информације о могућности импрегнације различитих полимерних носача (памучна тканина, полипропиленски неткани материјал, полиамидна тканина, полиамидна нановлакна и ацетат целулозе у форми гранула и филмова) екстрактом пиретрина, применом наткритичног угљеник(IV)-оксида. При томе су истражени утицаји појединих процесних параметара на принос импрегнације. Такође, испитан је утицај процеса наткритичне импрегнације на структурна, морфолошка и термална својства полимерних супстрата. Реализована истраживања су пружила информације о профилима отпуштања импрегнираног екстракта са полимерних носача на ваздуху што је од изузетне важности за потенцијалну употребу ових материјала. Обзиром на све већу резистентност појединих инсеката на синтетске репеленте као и на мали број доступних података о репелентној активности импрегнираних полимера, добијени резултати су врло актуелни. При томе, добијени резултати и изведени закључци немају само научни, већ и велики практични значај.

4.3. Верификација научних доприноса

Кандидат Јелена Пајник је део истраживања из ове докторске дисертације верификовала објављивањем радова у врхунском међународном часопису:

Радови у врхунском међународном часопису (M21)

1. **Paјnik, J.**, Stamenić, M., Radetić, M., Tomanović, S., Sukara, R., Mihaljica, D., Zizovic, I.: Impregnation of cotton fabric carbon dioxide with pyrethrum extract in supercritical, *-The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 128, pp. 66-72, 2017 (**IF=3.001**) (ISSN 0896-8446).
2. **Paјnik, J.**, Radetić, M., Stojanovic, D.B., Jankovic-Častvan, I., Tadic, V., Stanković, M.V., Jovanović, D.M., Zizovic, I.: Functionalization of polypropylene, polyamide and cellulose acetate materials with pyrethrum extract as a natural repellent in supercritical carbon dioxide, *-The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 136, pp. 70-81, 2018 (**IF=3.001**) (ISSN 0896-8446).

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу свега изложеног, Комисија сматра да докторска дисертација под називом „Примена наткритичног угљеник(IV)-оксида за добијање материјала са репелентним својствима на бази пиретрина“ кандидата Јелене Пајник, дипломираног инжењера технологије, представља оригинално научно дело у области Технолошког инжењерства, ужа научна област Хемијско инжењерство, што је потврђено радовима објављеним у врхунском међународном часопису. Имајући у виду обим и квалитет добијених резултата, могућност њихове примене у пракси, као и способности које је кандидат показао, Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета да прихвати овај извештај и да се докторска дисертација под називом „Примена наткритичног угљеник(IV)-оксида за добијање материјала са репелентним својствима на бази пиретрина“ кандидата Јелене Пајник, дипломираног инжењера технологије, прихвати, изложи на увид јавности и након истека законом предвиђеног рока, упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

У Београду, 03.09.2018.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

Др Маја Радетић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Ирена Жижовић, редовни професор
Универзитет науке и технологије у Вроцлаву, Пољска, Хемијски факултет

Др Марко Стаменић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Вања Тадић, научни саветник
Институт за проучавање лековитог биља “Др Јосиф Панчић”