

ИЗВЕШТАЈ О ОЦЕНИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

I ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ		
1. Датум и орган који је именовано комисију: 23.07.2021. Наставно-научно веће Технолошког факултета Нови Сад, Универзитета у Новом Саду		
2. Састав комисије у складу са <i>Правилима докторских студија Универзитета у Новом Саду</i> :		
1. др Петровић Лидија	Редовни професор	Фармацеутско инжењерство, 18.05.2021.
презиме и име	звање	ужа научна област и датум избора
Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад		Председник
установа у којој је запослен-а		функција у комисији
2. др Катона Јарослав	Ванредни професор	Технолошко-инжењерске хемије, 1.10.2017.
презиме и име	звање	ужа научна област и датум избора
Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад		Ментор
установа у којој је запослен-а		функција у комисији
3. др Славица Савић	Научни саветник	Наука о материјалима, 08.07.2020.
презиме и име	звање	ужа научна област и датум избора
Универзитет у Новом Саду, Институт Биосенс		Члан
установа у којој је запослен-а		функција у комисији
II ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ		
1. Име, име једног родитеља, презиме: Љиљана, Милан, Спасојевић		
2. Датум рођења, општина, држава: 06.01.1993., Нови Сад, Србија		
3. Назив факултета, назив претходно завршеног нивоа студија и стечени стручни/академски назив: Технолошки факултет Нови Сад, мастер академске студије, дипломирани инжењер технологије – мастер		
4. Година уписа на докторске студије и назив студијског програма докторских студија:		

2016., Прехрамбено инжењерство
III НАСЛОВ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:
Припрема наночестица зеина и њихова примена као функционалних колоида
IV ПРЕГЛЕД ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:
Навести кратак садржај са назнаком броја страница, поглавља, слика, схема, графикона и сл.
Докторска дисертација кандидата мастер инжењера технологије Љиљане Спасојевић је написана на 134 стране, на српском језику. Дисертација садржи 6 поглавља, 142 референце, 57 слика и 9 табела. Кључна документација са изводом на српском и енглеском језику дата је на почетку докторске дисертације.
V ВРЕДНОВАЊЕ ПОЈЕДИНИХ ДЕЛОВА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ:
<p>У оквиру првог поглавља Увод, јасно су дефинисани предмет истраживања, потреба за истраживањем, циљ и очекивани резултати докторске дисертације. Указано је на значај примене биополимера у формулисању савремених, функционалних прехранбених производа. Истакнута су функционална својства зеина, у којима се огледа његов потенцијал за формирање различитих колоидних структура, са применом у прехранбеној индустрији.</p> <p>Поглавље Теоријски део са прегледом литературе даје систематичан преглед досадашњих научних сазнања у области која је предмет докторске дисертације. На самом почетку поглавља дат је преглед структуре, класификације, извора и функционалних својстава биљних протеина, хидроколоида и одабраних биљних смола, са посебним освртом на својства зеина, гуме арабике, шелака и калафонијума.</p> <p>Следи детаљан преглед досадашњих научних достигнућа на пољу припреме и примене биополимерних наночестица. Истакнуте су најзначајнија колоидна својства биополимерних наночестица и дате теоријске основе техника карактеризације наночестица. Детаљно су објашњене интеракције биополимерних наночестица са раствореним полимерима, са посебним освртом на карактеризацију наведених интеракција, о којима постоји мали број научних публикација, што указује на изузетан теоријски и практичан значај истраживања у овој области. Теоријске основе инкапсулације активне материје у наночестицама описане су у кратким цртама.</p> <p>Последња целина теоријског дела обухвата преглед метода за формирање биополимерних филмова и премаза (омотача), са посебним акцентом на формирање филмова применом (псеудо)латекс технологије, о којој се у научној литератури веома мало говори, када је реч о формирању филмова из дисперзија хидрофобних биополимера. Такође, истакнуте су најзначајније особине биополимерних филмова и дат преглед биополимера који имају способност формирања филмова са примерима.</p> <p>Поглавље Методе и материјал садржи карактеристике материјала и детаљан опис експерименталних процедура које су примењене за реализацију постављених циљева. Најпре су описане методе припреме раствора зеина, калафонијума и шелака, а потом су детаљно објашњени поступци припреме зеинских и композитних наночестица, нанокапсула и филмова зеина. Након тога, описане су методе карактеризације наночестица (мерење зета потенцијала, мерење величине и расподеле величина наночестица, одређивање површинске густине наелектрисања). Потом је објашњен поступак изотермалне титрационе калориметрије, за одређивање промене енталпије рекације зеинских и композитних наночестица са гумом арабиком. Такође, описана је метода помоћу које је праћено отпуштање карвакрола инкапсулираног у зеинским и композитним наночестицама. У наредном сегменту, детаљно су објашњене методе карактеризације зеинских филмова, укључујући њихову дебљину, морфолошка, баријерна (апсорпција влаге, растворљивост у води и пропустљивост водене паре), оптичка (оптичка замућеност и боја) и механичка својства. На крају, дат је поступак статистичке анализе добијених резултата.</p> <p>Четврто поглавље, Резултати и дискусија, садржи приказ и дискусију добијених резултата истраживања.</p> <p>У првом делу поглавља детаљно су елаборирана својства наночестица зеина, шелака, калафонијума, као и композитних наночестица зеин/шелак и зеин/калафонијум. Приказан је утицај концентрације основног раствора на величину насталих наночестица зеина, при чему је дефинисана линеарна зависност наведених величина. Након тога, испитан је и приказан утицај рН вредности на зета потенцијал, величину и расподелу величина свих припреманих наночестица. Установљено је и да састав композитних наночестица утиче на вредност њихове изоелектричне тачке. Такође, приказани су резултати одређивања површинске густине наелектрисања, за које је утврђено да</p>

одговарају измереним вредностима зета потенцијала.

У наредном сегменту испитиване су интеракције зеинских и композитних наночестица зеин/калафонијум са гумом арабиком, природним полианјоном. Интеракције су карактерисане мерењем зета потенцијала наночестица пре и после додатка раствора гуме арабике у дисперзију наночестица, затим уз помоћ скенирајуће електронске микроскопије и динамичког расипања светлости и, коначно, помоћу изотермалне титрационе калориметрије. При томе је утврђено да гума арабика, адсорбујући се на површину наночестица, има утицај на њихов зета потенцијал и величину. Микроскопском анализом утврђено је да су честице пре додатка гуме арабике сферног облика, док су након додатка неправилног облика. Резултати изотермалне титрационе калориметрије показали су да су интеракција између зеинских и композитних наночестица егзотермног катактера и да су најинтензивније при $pH = 4$.

Трећа целина експерименталног дела дисертације односила се на испитивање могућности инкапсулације и отпуштања карвакрола, као модел липофилне активне материје, у наночестицама зеина и композитним наночестицама зеин/калафонијум. Испитивањима је показано да се карвакрол успешно инкапсулира и у зеинским и у композитним наночестицама. Такође је установљено да састав нанокапула утиче на динамику отпуштања карвакрола, те да се удео отпуштеног карвакрола, у току 24 часа, повећава се повећањем удела калафонијума у саставу нанокапула.

Последња целина овог поглавља обухвата приказ резултата испитивања могућности припреме и карактеризације филмова зеина добијених из дисперзија зеинских наночестица. У оквиру ове целине детаљно су елаборирана морфолошка, баријерна, оптичка и механичка својства зеинских филмова добијених из дисперзија наночестица која су упоређена са својствима филмова припремљених из етанолног раствора зеина. Резултати указују да је могуће из дисперзија наночестица зеина добити континуалне филмове, са и без пластификатора, упоредивих својстава у односу на филмове из раствора. При томе је утврђено да су филмови добијени из дисперзија кртији и храпавији у односу на филмове добијене из раствора, али да се додатком пластификатора може умањити њихова кртост и храпавост. Показано је да су по питању баријерних својстава филмови добијени из дисперзија упоредиви са оним добијеним из раствора. Резултати испитивања оптичких својстава показали су да су филмови из дисперзија оптички замућенији од филмова из раствора, али да се замућеност смањује додатком пластификатора. Жута боја је преовлађивала код свих припреманих филмова. Статистичка анализа показала је да не постоји значајна разлика у механичким својствима између филмова изливених из дисперзија наночестица и филмова изливених из етанолног раствора зеина.

У поглављу **Закључци**, детаљно и јасно су приказана разматрања и изведени закључци који су проистекли из спроведених истраживања у оквиру ове докторске дисертације.

У шестом поглављу **Литература**, на основу наведеног списка литературе уочава се да је кандидат у току израде докторске дисертације користио савремене резултате истраживања из проблематике која је тема докторске дисертације.

VI СПИСАК НАУЧНИХ И СТРУЧНИХ РАДОВА КОЈИ СУ ОБЈАВЉЕНИ ИЛИ ПРИХВАЋЕНИ ЗА ОБЈАВЉИВАЊЕ НА ОСНОВУ РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА У ОКВИРУ РАДА НА ДОКТОРСКОЈ ДИСЕРТАЦИЈИ:

Таксативно навести називе радова, где и када су објављени. Прво навести најмање један рад објављен или прихваћен за објављивање у складу са *Правилима докторских студија Универзитета у Новом Саду* који је повезан са садржајем докторске дисертације. У случају радова прихваћених за објављивање, таксативно навести називе радова, где и када ће бити објављени и приложити потврду уредника часописа о томе.

Рад у врхунском међународном часопису, М-21

1. **Spasojević, Lj.**, Katona, J., Bučko, S., Savić, M. S., Petrović, L., Milinković Budinčić, J., Tasić, N., Aidarova, S., Sharipova, A. Edible water barrier films prepared from aqueous dispersions of zein nanoparticles, *LWT-Food Science and Technology* 109 (2019) 350-358, ISSN 0023-6438.

Рад у истакнутом међународном часопису М-22

1. **Spasojević, Lj.**, Bučko, S., Kovačević, D., Bohinc, K., Jukić, J., Abram, A., Požar, J., Katona, J. Interactions of zein and zein/rosin nanoparticles with natural polyanion gum arabic, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 196 (2020) 111289, ISSN 0927-7765.

Рад у међународном часопису, М-23

1. **Spasojević, Lj.**, Katona, J., Bučko, S., Petrović, L., Milinković Budinčić, J., Fraj, J., Sharipova, A., Aidarova, S., Preparation of composite zein/natural resin nanoparticles, *Journal of Serbian Chemical Society* 85 (2020) 369-380, ISSN 0352-5139.

Саопштења са међународног скупа штампана у изводу, М-34

1. **Spasojević, Lj.**, Katona, J., Bučko, S., Omerović, N., Savić, S., Fraj, J., Milinković Budinčić, J., Petrović, L. Preparation of zein nanoparticles and self-standing films, 1. International Conference on Advanced Production and Processing, Novi Sad, Serbia 10-11 October, 2019, Book of Abstract
2. **Spasojević, Lj.**, Katona, J., Bučko, S., Savić, S., Omerović, N., Fraj, J., Petrović, L., Sharipova, A., Aidarova, S. Physico-chemical and mechanical properties of edible zein films from aqueous nanoparticle suspensions, 33th Conference of the European Colloid and Interface Society, Leuven, Belgium 8-13 September 2019, Book of Abstract
3. **Spasojević, Lj.**, Bučko, S., Omerović, N., Petrović, L., Milinković, J., Katona, J. Preparation of edible, barrier films from zein nanoparticle dispersion in water, 32th Conference of the European Colloid and Interface Society, Ljubljana, Slovenija 2-7 September 2018. Book of Abstract
4. **Spasojević, Lj.**, Bučko, S., Mucić, N., Aidarova, S., Sharipova, A. Encapsulation of carvacrol in zein/resin composite nanoparticles, 32th Conference of the European Colloid and Interface Society, Ljubljana, Slovenija 2-7 September 2018. Book of Abstract
5. **Spasojević, Lj.**, Katona, J., Milinković, J., Petrović, L., Fraj, J. Influence of pH on solubility of zein/shellac and zein/rosin nanoparticles, 16th European Student Colloid Conference, Florence, Italy 19-22 June 2017. Conference Handbook
6. **Spasojević, Lj.**, Katona, J., Milinković, J., Petrović, L., Fraj, J. Preparation of zein/shellac nanoparticles, 25. Croatian Meeting of Chemists and Chemical Engineers, with international participations, Poreč, Croatia 19-22 April 2017. Book of abstracts.

VII ЗАКЉУЧЦИ ОДНОСНО РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА:

Испитивањем утицаја концентрације основног раствора зеина на величину добијених наночестица показано је да повећање концентрације од 0,5 % до 10 % зеина у 90% етанолу, на собној температури, доводи до линеарног повећања пречника наночестица од 80 nm до 180 nm, које је дефинисано функцијом $d = 11,43 \cdot Cz + 70,88$. Показано је да до гравитационе нестабилности свеже припремљених суспензија долази тек после неколико дана, при чему се настали талог лако редицергује. Утврђено је да је изоелектрична тачка наночестица зеина на $pH = 6,2$, наночестица шелака на $pH = 3$, а наночестица калафонијума на $pH = 2$. Мерењем средњег пречника наночестица показано је да су се најмање зеинске честице, $d \approx 100$ nm, образовале при најнижим и највишим испитиваним pH вредностима, $pH = 3$, $pH = 4$, $pH = 9$ и $pH = 10$. Средњи пречник наночестица је утолико већи, што је pH вредност ближа вредности ИЕТ ($pH = 6,2$), док је на $pH = 6$ дошло до

потпуне преципитације наночестица. Расподела величина наночестица зеина је мономодална и симетрична на свим рН вредностима. Стабилне дисперзије наночестица шелака образоване су на рН = 4 – 9, док су дисперзије наночестица калафонијума биле стабилне на рН = 3 – 8, при чему су и наночестице шелака и наночестице калафонијума негативно наелектрисане на свим испитиваним рН вредностима. Шелак и калафонијум се растварају на вишим рН вредностима, тачније на рН > 9 за шелак и рН > 8 за калафонијум. рН вредност дисперзије не утиче на величину наночестица шелака. С друге стране, рН вредност има велики утицај на величину наночестица калафонијума, чији је пречник био највећи на рН = 3, а потом се смањивао са повећањем рН.

Показано је да је могуће формирати композитне наночестице зеин/шелак (З/Ш) са масеним односом З/Ш 0,8/0,2 и 0,5/0,5 и композитне наночестице зеин/калафонијум (З/К) са масеним односом З/К 0,8/0,2 и 0,4/0,6. Утврђено је да рН утиче на зета потенцијал, величину и расподелу величина З/Ш и З/К наночестица. Такође је показано да састав композитних наночестица утиче на њихова својства, при чему вредност изоелектричне тачке композитних наночестица опада се повећањем масеног удела смоле у саставу наночестица. Резултати мерења површинске густине наелектрисања одговарају резултатима мерења зета потенцијала наночестица.

Микрофотографије З и З/К 0,8/0,2 наночестица са и без гуме арабике (ГА) показују да су З наночестице без ГА сферног облика, као и З наночестице са ГА. С друге стране, З/К наночестице су неправилног облика. Утврђено је да је адсорпција ГА на површину наночестица егзотерман процес при рН = 4 и рН = 5,5, а благо ендотерман при рН = 3. Најинтензивније интеракције су при рН = 4.

Карвакрол је инкапсулиран у зеинским и композитним наночестицама са различитим З/К односом (0,8/0,2; 0,6/0,4 и 0/1). Показано је да састав наночестица утиче на удео отпушеног карвакрола, те да се са повећањем удела калафонијума отпушта више карвакрола, у току 24 h.

Испитивана је могућност припреме јестивих баријерних филмова из дисперзија наночестица зеина (З_д), са две различите величине честица, 90 nm и 180 nm, са и без додатка пропилен–гликола (ПГ), као пластификатора. Особине З_д филмова су упоређиване са особинама филмова дибијених из раствора зеина (З_р). Површина З_р филма је скоро потпуно глатка, док З_д филмови имају јасно изражену зрнасту струкутру површине, која је израженија што су честице крупније. Анализа коришћењем микроскопије атомских сила З_р и З_д филмова показала је да је површина З_д филмова хрпаваија од површине З_р филмова, независно од присуства пропилен–гликола. Такође, З_д филмови су били знатно кртији у поређењу са филмовима добијеним из зеинског раствора. Кртост и хрпавост З_д филмова значајно је смањена додатком пропилен–гликола у суспензије наночестица. Такође, код З_д филмова у које није додаван ПГ, површина је хрпаваија што су честице крупније. ФТИР спектроскопијом зеинских филмова, утврђено је да карактеристични пикови у спектрима и З_р и З_д филмова указују на то да је код З_д филмова присуство β–равни повећано у односу на З_р филмове, што указује на уређенију секундарну структуру. Сви испитивани филмови су у испитиваним условима апсорбовали мање од 8% влаге. Растворљивост и З_р и З_д филмова у води била је испод 5%. Пропустљивост водене паре (ПВП) се није значајно разликовала (p < 0,05) за З_р и З_д филмове, независно од величине честица. Ипак, благо повећање ПВП након додатка ПГ се може приметити и код З_р и код З_д филмова. Оптичка замућеност З_д филмова била је већа него код З_р филмова. Додатак пластификатора утиче на смањење оптичке замућености, те су ЗДПГ филмови били најмање мутни. По питању боје филмова, показано је да удео беле у боји филмова расте по редоследу ЗР < ЗРПГ < ЗДПГ < ЗД. Вредности параметра а* биле су блиске нули код свих испитиваних филмова, што указује на веома мали удео црвене, односно зелене боје у боји филмова. Позитивне вредности параметра б* код свих испитиваних филмова указује на то да у боји филмова преовлађује жута, што је и типично за зеинске филмове. Статистичка анализа показала је да не постоји значајна разлика у механичким својствима између филмова изливених из дисперзија наночестица и филмова изливених из етанолног раствора зеина.

VIII ОЦЕНА НАЧИНА ПРИКАЗА И ТУМАЧЕЊА РЕЗУЛТАТА ИСТРАЖИВАЊА:

Експлицитно навести позитивну или негативну оцену начина приказа и тумачења резултата истраживања.

Дисертација је добро структурирана, а резултати истраживања су добијени извођењем добро постављених експеримената, усклађених са дефинисаним циљевима докторске дисертације. Приликом анализе добијених резултата истраживања дата су одговарајућа образложења у складу

<p>са доступном научном литературом и критички осврт на њихово вредновање. Јасно написан текст је пропраћен одговарајућим сликама и табелама. На основу резултата истраживања изведени су адекватни закључци и предложени су правци даљих истраживања.</p> <p>На основу наведеног, Комисија позитивно оцењује приказ и тумачење резултата истраживања.</p>
<p>IX КОНАЧНА ОЦЕНА ДОКТОРСKE ДИСЕРТАЦИЈЕ:</p> <p>Експлицитно навести да ли дисертација јесте или није написана у складу са наведеним образложењем, као и да ли она садржи или не садржи све битне елементе. Дати јасне, прецизне и концизне одговоре на 3. и 4. питање:</p>
<p>1. Да ли је дисертација написана у складу са образложењем наведеним у пријави теме? Да. Докторска дисертација написана је у потпуности у сагласности са образложењем наведеним у пријави теме доктората.</p>
<p>2. Да ли дисертација садржи све битне елементе? Да. Докторска дисертација садржи све битне елементе.</p>
<p>3. По чему је дисертација оригиналан допринос науци?</p> <p>Предложен начин добијања и карактеризације композитних наночестица зеина и природних смола, као и потенцијал њихове примене у прехранбеној индустрији, до сада су недовољно испитани и веома мало заступљени у научној литератури. У дисертацији је, по први пут, приказан поступак за добијање композитних наночестица зеина и природних смола, калафонијума и шелака, о чему нема литературних навода. Истовремено, у доступној научној литератури не постоје публиковани подаци о испитивању интеракција биополимерних наночестица са природним полиелектролитима, што је такође обухваћено овом докторском дисертацијом. Докторска дисертација је по први пут указала на могућност нанокапсулације карвакрола у композитним честицама зеин/карвакрол, те на могућност промене својстава зеинских нанокапула припремом композитних зеин/карвакрол нанокапула. Овом докторском дисертацијом је практично први пут указано на могућност примене етаблиране (псеудо)латекс технологије за припрему јестивих филмова од хидрофобних биополимерних наночестица, за потребе прехранбене индустрије. Иновативност предложене методе припреме филмова се огледа, пре свега, у томе што се приликом формирања филмова не користе органски растварачи као што је етанол, већ се филмови зеина добијају из водених система.</p>
<p>4. Који су недостаци дисертације и какав је њихов утицај на резултат истраживања? Дисертација нема недостатака.</p>
<p>X ПРЕДЛОГ:</p> <p>На основу наведеног, комисија предлаже:</p> <p>а) да се докторска дисертација прихвати, а кандидату одобри одбрана; б) да се докторска дисертација врати кандидату на дораду (да се допуни односно измени); в) да се докторска дисертација одбије.</p>

Место и датум: Нови Сад, 26.07.2021.

1. др Лидија Петровић, редовни професор, председник

2. др Јарослав Катона, ванредни професор, ментор

3. др Славица Савић, научни саветник, члан

НАПОМЕНА: Члан комисије који не жели да потпише извештај јер се не слаже са мишљењем већине чланова комисије, дужан је да унесе у извештај образложење односно разлоге због којих не жели да потпише извештај и да исти потпише.