

UNIVERZITET U BEOGRADU  
TEHNOLOŠKO – METALURŠKI FAKULTET

Milica V. Milošević

**Nanokompoziti sa antimikrobnim svojstvima  
sintetisani fotoredukcijom jona srebra na  
površini nanokristala titan(IV)-oksida  
različitih oblika deponovanih na tekstilnim  
materijalima**

*Doktorska disertacija*

Beograd, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Milica V. Milošević

**Nanocomposites with antimicrobial  
properties synthesized by photoreduction of  
silver ions on the surface of differently  
shaped titanium(IV)-oxide nanocrystals  
deposited on textile materials**

*Doctoral Dissertation*

Belgrade, 2017

***Mentori:***

---

**dr Marija Nikolić**

vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta,  
Univerziteta u Beogradu

---

**dr Marija Radoičić**

naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“,  
Univerziteta u Beogradu

***Članovi komisije:***

---

**dr Maja Radetić**

redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta,  
Univerziteta u Beogradu

---

**dr Zoran Šaponjić**

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“,  
Univerziteta u Beogradu

---

**dr Suzana Dimitrijević-Branković**

redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta,  
Univerziteta u Beogradu

---

**dr Jasmina Nikodinović-Runić**

naučni savetnik Instituta za molekularnu genetiku  
i genetičko inženjerstvo,  
Univerziteta u Beogradu

*Datum odbrane:* \_\_\_\_\_

*Doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“ Instituta za nuklearne nauke Vinča i Katedrama za tekstilno inženjerstvo i biohemijsko inženjerstvo i biotehnologiju Tehnološko-metalurškog fakulteta, a u okviru projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod rukovodstvom dr Jovana Nedeljkovića i dr Zorana Šaponjića, kojima se ovom prilikom posebno zahvaljujem. Deo istraživanja urađen je u saradnji sa Thermo Fisher Scientific korporacijom iz Engleske.*

### *Iskreno se zahvaljujem*

*Dr Zoranu Šaponjiću* na beskrajnoj podršci, strpljenju, razumevanju i profesionalnim, ali i očinskim savetima, bez čijeg vođstva izrada i realizacija ove doktorske disertacije ne bi bila omogućena.

*Dr Maji Radetić* na безусловnoj posvećenosti, angažovanju, ažurnosti, razumevanju i dragocenim savetima tokom izrade ove doktorske disertacije.

*Dr Mariji Radoičić* na prvim naučnim, istraživačkim i laboratorijskim koracima koji su me sigurno vodili ka finalizaciji ove teze. Na svim drugim profesionalnim koracima. Na prijateljstvu.

*Dr Mariji Nikolić* na velikoj posvećenosti i korisnim sugestijama i savetima tokom finalizacije ove doktorske disertacije.

*Dr Suzani Dimitrijević-Branković* na velikoj pomoći i korisnim savetima tokom izrade i finalizacije ove doktorske teze.

*Dr Jasmini Nikodinović-Runić* na korisnim savetima i sugestijama tokom finalizacije ove doktorske disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem svojim dragim kolegicama *dr Vesni Lazić* i *dr Darki Marković* na dragocenoj pomoći prilikom izvođenja eksperimenata u okviru ove teze.

Srdačno se zahvaljujem *dr Tim Nunney-u* i *dr Chistopher Deeks-u* iz Thermo Fisher Scientific korporacije na XPS analizi, *dr Tamari Radetić* sa Tehnološko-metalurškog fakulteta na TEM analizi, *dr Miodragu Mitriću* iz Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ na XRD analizi. Takođe, zahvaljujem *dr Tanji Paliji* sa Šumarskog fakulteta i *dr Goranu Korićancu* iz Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ na pomoći u realizaciji eksperimenata.

Posebnu zahvalnost dugujem mojim „*Vinčesterkama*“. Naročito *Uni Bogdanović*, *Jeleni Spasojević* i *Tatjani Savić* na pregštu sjajnih trenutaka i besplatnih osmeha kojima su olakšale izradu ove doktorske disertacije na mnogo načina.

Beskrajno hvala i mojim najbližim *prijateljima* na bezrezervnoj podršci i beskonačnom razumevanju.

*Mojim zvezdama. Bez kojih „sjaj“ nema nikakvog smisla...*

*Mami, tati, bajki, deki i mazi*

# **Nanokompoziti sa antimikrobnim svojstvima sintetisani fotoredukcijom jona srebra na površini nanokristala titan(IV)-oksida različitih oblika deponovanih na tekstilnim materijalima**

## *Rezime*

Doktorska disertacija je imala za cilj sintezu i karakterizaciju nanokompozita koji poseduju antimikrobna svojstva inovativnom metodom *in situ* fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanokristala  $\text{TiO}_2$  različitih oblika, prethodno deponovanih na tekstilnim materijalima. Ovakav pristup sintezi nanokompozitnih tekstilnih materijala je po prvi put realizovan u okviru ove teze. Takođe, po prvi put je ostvarena fotoredukcija  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanotuba  $\text{TiO}_2$  prethodno modifikovanih amino-kiselinom alaninom, što je otvorilo mogućnost njihove primene za sintezu nanokompozitnih tekstilnih materijala. Detaljna karakterizacija sintetisanih nanokompozita je podrazumevala upotrebu velikog broja fizičko-hemijskih metoda, kao i ispitivanje njihove antimikrobne aktivnosti, UV zaštitnih svojstava, postojanosti antimikrobne aktivnosti na pranje, stabilnosti nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  u veštačkom znoju, kao i test biodegradacije standardnom metodom zakopavanja u zemlji. Pri tome su korišćene savremene metode karakterizacije kao što su: skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija (FESEM, TEM), difrakcija X-zraka (XRD), energetsko-disperzivna spektroskopija X-zracima (EDX), fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS), infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), atomska apsorpciona spektroskopija (AAS), kao i UV-Vis spektroskopija (UV-Vis), a u cilju određivanja hemijskih, strukturnih, morfoloških i funkcionalnih svojstava nanokristala i tekstilnih nanokompozita. Potencijalna primena na ovaj način sintetisanih, efikasnih i postojanih nanokompozitnih tekstilnih materijala ogleda se u proizvodnji medicinskih, higijenskih i zaštitnih tekstilnih materijala, kao i sportske odeće.

Navedeni način sinteze ne zahteva upotrebu redukcionih sredstava i stabilizatora, kao ni komplikovanih metoda za sintezu nanokristala i nanokompozitnih tekstilnih materijala. Specifičnost metode leži u istovremenoj sintezi nanočestica  $\text{Ag}$  i njihovoj depoziciji na tekstilna vlakna, što značajno ubrzava postupak obrade tekstilnih

materijala. Dvostruka uloga nanokristala  $\text{TiO}_2$  čini ovu metodu još atraktivnijom - pored uloge fotoredukcionog sredstva, ovi nanokristali obezbeđuju i UV zaštitna svojstva. Optimizacijom parametara sinteze, u smislu vremena obrade nanokristalima  $\text{TiO}_2$ , termičkog tretmana na povišenoj temperaturi, kao i vremena osvetljavanja prilikom *in situ* sinteze nanočestica Ag, ostvareni su uslovi za poboljšanje antimikrobne aktivnosti različitih nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . U disertaciji je ispitan uticaj oblika nanokristala  $\text{TiO}_2$  (sfernih nanočestica i nanotuba) na sintezu, morfologiju, hemijska svojstva, antimikrobnu aktivnost i UV zaštitna svojstva nanokompozitnih tekstilnih materijala, kao i na postojanost antimikrobne aktivnosti na pranje i stabilnosti nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  u veštačkom znoju. Na kraju, pažnja je posvećena i biodegradaciji nanokompozitnih tekstilnih materijala u zemlji, u cilju procene uticaja nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na prirodni proces biodegradacije tekstilnih materijala.

Doktorska disertacija se tematski može podeliti u tri celine:

1. Sinteza i karakterizacija nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .
2. Sinteza i karakterizacija nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .
3. Biodegradacija nanokompozitnih tekstilnih materijala.

Prvi deo disertacije odnosi se na ispitivanje svojstava nanokompozitnih tekstilnih materijala sintetisanih metodom *in situ* fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$ , prethodno deponovanih na pamučnom, poliestarskom i tekstilnom materijalu na bazi mešavine pamučnih i poliestarskih vlakana. Koloidne nanočestice  $\text{TiO}_2$  ( $d \sim 6$  nm), približno sfernog oblika i kristalne forme anatas, sintetisane su metodom kisele hidrolize. Pokazano je da je interakcija između nanočestica Ag i nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih alaninom uspešno ostvarena. Obzirom da je ustanovljeno da karboksilna grupa alanina istovremeno vezuje površinske Ti i Ag jone, predložena je moguća struktura njihovog vezivanja. Analizom morfologije površine sintetisanih tekstilnih nanokompozita potvrđeno je prisustvo nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  ( $d \sim 70$  nm), pri čemu je određen i ukupan sadržaj Ag u uzorcima primenom AAS spektroskopije. Promene u molekularnoj strukturi, kao i kristaliničnosti

sintetisanih nanokompozitnih tekstilnih materijala, pokazale su prisustvo anatas kristalne forme  $\text{TiO}_2$  i površinski centrirane kubne rešetke Ag metalne faze. EDX spektroskopijom potvrđena je uspešna depozicija sintetisanog Ag na površini nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Analiza hemijskog sastava površine nanokompozitnih tekstilnih materijala, rađena XPS metodom uz mapiranje uzoraka, potvrdila je uspešnost depozicije nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na tekstilna vlakna. Antimikrobna aktivnost nanokompozitnih tekstilnih materijala ispitana je primenom indikatorskih bakterija, Gram-negativne *Escherichia coli* i Gram-pozitivne *Staphylococcus aureus*, kao i gljivice *Candida albicans*, pri čemu je pokazana značajna antimikrobna aktivnost tekstilnih nanokompozita ( $R = 99,9\%$ ). Postojanost antimikrobne aktivnosti nanokompozitnih tekstilnih materijala testirana je prema istim mikroorganizmima nakon deset ciklusa pranja, ukazujući na odličnu postojanost dobijenog efekta. Stabilnost nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  ispitana je u veštačkom znoju pri različitim pH-vrednostima (5,5 i 8,0). Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da do otpuštanja Ag dolazi u obe vrste veštačkog znoja, i pri niskim i pri visokim pH-vrednostima. Ispitivanja optičkih svojstava ukazala su da svi sintetisani tekstilni nanokompoziti pružaju maksimalnu zaštitu od UV zračenja (50+), čak i nakon deset ciklusa pranja.

Drugi deo disertacije odnosi se na ispitivanje svojstava nanokompozitnih tekstilnih materijala sintetisanih metodom *in situ* fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanotuba  $\text{TiO}_2$ , deponovanih na pamučnom i tekstilnom materijalu na bazi mešavine pamučnih i poliestarskih vlakana. U cilju povećanja adsorpcije nanotuba  $\text{TiO}_2$  na tekstilnim vlaknima, tekstilni materijali su prethodno modifikovani polimerom poli(etileniminom). Nanotube  $\text{TiO}_2$  ( $l \sim 100 \text{ nm}$ ,  $d \sim 10 \text{ nm}$ ), kristalne forme anatas i uniformne distribucije veličina, sintetisane su hidrotermalnom metodom. Dobijeni rezultati su ukazali na mogućnost postojanja drugačijeg načina vezivanja između atoma Ti i karboksilne grupe alanina, u poređenju sa približno sfernim nanočesticama  $\text{TiO}_2$ , kao posledica različite zakrivljenosti i izloženosti različitih kristalnih ravni na površini nanotuba  $\text{TiO}_2$ . Analizom morfoloških svojstava, kristalne strukture i hemijskog sastava površine sintetisanih tekstilnih nanokompozita, potvrđena je uspešna depozicija nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na tekstilna vlakna i njihova uniformna raspodela. Testiranjem antibakterijske aktivnosti nanokompozitnih tekstilnih materijala prema bakterijama *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* potvrđena je značajna redukcija rasta



ispitivanih mikroorganizama ( $R = 99,9\%$ ), pri čemu je ostvarena i odlična postojanost antibakterijske aktivnosti nakon pet ciklusa pranja. Stabilnost nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , ispitana u veštačkom znoju (pH 5,5 i 8,0), pokazala je približno jednako otpuštanje Ag u obe vrste veštačkog znoja, kao posledica puferske prirode poli(etilenimina). Analizom optičkih svojstava je ustanovljeno da sintetisani tekstilni nanokompoziti na bazi nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  pružaju maksimalnu zaštitu od UV zračenja (50+) i nakon pet ciklusa pranja, značajno veću nego što je to bio slučaj kod nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .

Treći deo disertacije posvećen je biodegradaciji nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  u zemlji. Biodegradacija kontrolne pamučne i pamuk/poliestar tkanine, kao i navedenih tkanina impregniranih nanočesticama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , praćena je standardnom metodom zakopavanja u zemlji (ISO 11721-1), koja je zasnovana na merenju gubitka mase. Analizom morfoloških i hemijskih karakteristika tekstilnih nanokompozita, praćenim SEM i FTIR tehnikama, ukazano je da nanočestice  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  značajno usporavaju biodegradaciju ispitivanih tekstilnih materijala. Standardnom metodom zakopavanja ustanovljena je brža biodegradacija impregnirane pamuk/poliestar tkanine, u poređenju sa impregniranom pamučnom tkaninom, kao posledica manje deponovane količine nanočestica Ag. SEM analizom oba tekstilna nanokompozita nakon 32 dana testiranja biodegradacije potvrđeno je značajno oštećenje pamučnih vlakana, dok su morfološka svojstva poliestarskih vlakana u pamuk/poliestar tkanini ostala nepromenjena. Biootpornost poliestarskih vlakana dokazana je i FTIR spektroskopijom. Usporavanje biodegradacije nanokompozitnih tekstilnih materijala, kao posledica prisustva nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , dokumentovano je i fotografijama uzoraka tokom 46 dana testiranja biodegradacije u zemlji.

***Ključne reči:***  $\text{TiO}_2$ , Ag, nanokompoziti, fotoredukcija, antimikrobna svojstva, UV zaštita, tekstilni materijali, biodegradacija

***Naučna oblast:*** *Hemijske nauke*

***Uža naučna oblast:*** *Hemija*

***UDK broj:*** 66.017

# **Nanocomposites with antimicrobial properties synthesized by photoreduction of silver ions on the surface of differently shaped titanium(IV)-oxide nanocrystals deposited on textile materials**

## *Summary*

This doctoral thesis relates to the synthesis and characterization of advanced nanocomposites which exhibit antimicrobial activity and UV protective properties. For the synthesis an innovative method based on *in situ* photoreduction of  $\text{Ag}^+$ -ions onto the surface of differently shaped  $\text{TiO}_2$  nanocrystals, being in the form of either spherical nanoparticles or nanotubes, deposited on different textile materials was applied. Such synthesis route for the formation of textile nanocomposites has been realized for the first time in the context of this thesis. Moreover, the photoreduction of  $\text{Ag}^+$ -ions onto alanine-modified  $\text{TiO}_2$  nanotubes is originally introduced in this research work thus opening new possibilities for synthesis of advanced textile-based nanocomposites. Detail characterization of the synthesized textile-based nanocomposites was conducted by using various physico-chemical analytical methods, as well as evaluation of their antimicrobial activity, UV protection properties, washing fastness, perspiration fastness, and the biodegradation soil burial test. In order to determine the chemical, structural, morphological and functional properties of synthesized textile-based nanocomposites, different scientific techniques were used like: Scanning and Transmission Electron Microscopy (FESEM, TEM), X-Ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) and Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis). Potential applications in this way synthesized, efficient and stable nanocomposite textile materials could be in the production of medical, hygienic and protective textile materials, as well as sportswear.

It is worth to mention that applied synthetic route does not require neither any of the reducing and/or capping agents nor complicated methods for the processing of nanocrystals and textile nanocomposites based on them. The distinction of the method reflects in the simultaneous synthesis and deposition of Ag nanoparticles on the textile

fibers, which considerably speeds up the treatment process of textile materials. At the same time, TiO<sub>2</sub> nanocrystals exhibit double role since they act both as the photoreduction agent and enable UV protection properties. By optimization of the textile-based nanocomposites processing parameters, such as time of treatment with TiO<sub>2</sub> nanocrystals, thermal treatment at elevated temperature, and light exposure time during *in situ* synthesis of Ag nanoparticles, it was possible to enhance the antimicrobial activity of the different TiO<sub>2</sub>/Ag-based textile nanocomposites. The influence of shapes of TiO<sub>2</sub> nanocrystals (spherical nanoparticles and nanotubes) on synthesis, morphology, chemical characteristics, antimicrobial activity and UV protection properties of nanocomposite textile materials, as well as on washing and perspiration fastness was also tested. Finally, attention was paid to biodegradation of nanocomposite textile materials in soil, in order to assess the impact of TiO<sub>2</sub>/Ag nanocrystals on the naturally occurring biodegradation process of textile materials.

The main research contribution is presented in the following thematic chapters:

1. Synthesis and characterization of the nanocomposite textile materials based on TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles.
2. Synthesis and characterization of the nanocomposite textile materials based on TiO<sub>2</sub>/Ag nanotubes.
3. Biodegradation of the nanocomposite textile materials.

The first part of the thesis refers to the examination of properties of nanocomposite textile materials synthesized by method of *in situ* photoreduction of Ag<sup>+</sup>-ions onto the surface of colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles deposited on polyester, cotton and cotton/polyester fabrics. Nearly spherical colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles with average dimensions of 6 nm and anatase crystal structure were synthesized by the acid hydrolysis method. It was shown that successful interaction among Ag and alanine-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles is established. Since it is concluded that carboxyl group of alanine simultaneously bridges both surface Ti and Ag ions, the possible structure of their binding is proposed. The morphological analysis of the synthesized nanocomposite textile materials confirmed the presence of TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles (d ~ 70 nm), wherein the Ag content in the samples was estimated using AAS analysis. The presence of anatase TiO<sub>2</sub> crystal structure and face centered cubic Ag metal phase was confirmed as

well. EDX spectroscopy additionally confirmed the successful deposition of synthesized Ag nanoparticles on the surface of TiO<sub>2</sub>. Chemical composition analysis with mapping of the surface of the textile-based nanocomposites was achieved by XPS technique, and obtained results confirmed the deposition of TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles onto textile fibers. Antimicrobial activity of textile nanocomposites was tested against indicator Gram-negative *Escherichia coli* and Gram-positive *Staphylococcus aureus* bacteria, as well as fungus *Candida albicans*. The results demonstrated significant antimicrobial activity of textile-based nanocomposites (R = 99.9%). Washing fastness was examined against the same microorganisms after ten washing cycles, indicating excellent durability of obtained effect. The study of the perspiration fastness of the samples, carried out for the different artificial sweats (pH 5.5 and pH 8.0), pointed out that release of silver occurred in both cases. Analysis of the optical properties showed that synthesized nanocomposite textile materials exhibit maximum UV protective properties (50+) even after ten washing cycles.

The second part of the dissertation refers to the investigation of properties of nanocomposite textile materials synthesized by method of *in situ* photoreduction of Ag<sup>+</sup>-ions onto the surface of TiO<sub>2</sub> nanotubes deposited on cotton and cotton/polyester fabrics. In order to ensure a better nanotubes adsorption, the surface of textile materials was modified by polymer poly(ethyleneimine) prior to deposition of TiO<sub>2</sub>/Ag nanotubes. The TiO<sub>2</sub> nanotubes, with relatively uniform size distribution (l ~ 100 nm, d ~ 10 nm) and anatase crystalline structure were synthesized by hydrothermal method. From the obtained results it was suggested the another mode of binding between Ti atom and carboxyl group of alanine in comparison with nearly spherical TiO<sub>2</sub> nanoparticles. It was a consequence of different curvature and exposure of different crystal planes on the TiO<sub>2</sub> surface. The chemical, structural and morphological characterization of the textile nanocomposites confirmed uniform deposition of TiO<sub>2</sub>/Ag nanotubes on the surface of textile materials. The testing of antibacterial activity of textile nanocomposites against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacteria revealed significant reduction of their growth even after five washing cycles (R = 99.9%), indicating excellent washing fastness. The evaluation of stability of TiO<sub>2</sub>/Ag nanotubes in artificial sweat (pH 5.5 and 8.0) showed similar silver release in both cases caused by the poly(ethyleneimine) buffer activity. The study of optical properties

revealed that synthesized textile nanocomposites exhibited maximum UV protective properties (50+) even after five washing cycles, which was significantly higher than in the case of TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles.

The third part of the thesis is devoted to biodegradation of nanocomposite textile materials based on TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles in soil. Biodegradation of control cotton and cotton/polyester fabrics as well as impregnated with TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles were followed by using the soil burial standard test method (ISO 11721-1), which is based on measuring the weight loss. The chemical and structural evaluation, based on SEM and FTIR analysis, imply that TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles obstructed the biodegradation process of studied textile materials. In addition, it was observed faster biodegradation rate of the impregnated cotton/polyester fabric compared to the impregnated cotton fabric, as a consequence of lower content of Ag nanoparticles. Moreover, SEM analysis of both textile-based nanocomposites after 32 days of biodegradation testing revealed severe damage of cotton fibers, while morphology of polyester fibers in the blend remained intact. The bioresistance of polyester fibers is also confirmed by FTIR analysis. Hindered biodegradation of textile nanocomposites due to the presence of TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles is also documented by the corresponding photographs of the samples during 46 days of testing in soil.

***Keywords:* TiO<sub>2</sub>, Ag, nanocomposites, photoreduction, antimicrobial activity, UV protection, textile materials, biodegradation**

***Scientific field:* Chemistry sciences**

***Specialized scientific field:* Chemistry**

***UDC number:* 66.017**

# Sadržaj

Uvod.....	1
<i>Teorijski deo</i>	
1. Nanokompozitni tekstilni materijali sa multifunkcionalnim svojstvima.....	6
1.1. Multifunkcionalna svojstva nanokompozitnih tekstilnih materijala.....	7
2. Nanokristali $TiO_2$ .....	11
2.1. Strukturne karakteristike nanokristala $TiO_2$ .....	13
2.2. Fotokatalitička svojstva nanokristala $TiO_2$ .....	17
2.3. Nanokristali $TiO_2$ različitih oblika.....	21
2.3.1. Nanočestice $TiO_2$ .....	22
2.3.1.1. Sinteza nanočestica $TiO_2$ metodom kisele hidrolize.....	25
2.3.2. Nanotube $TiO_2$ .....	28
2.3.2.1. Sinteza nanotuba $TiO_2$ hidrotermalnom metodom.....	32
3. Nanočestice Ag.....	34
3.1. Površinska plazmonska rezonanca.....	35
3.2. Ag kao antimikrobni agens.....	36
3.3. Antimikrobna aktivnost nanočestica Ag.....	38
3.3.1. Faktori koji utiču na antimikrobnu aktivnost nanočestica Ag.....	39
3.3.2. Antibakterijska aktivnost nanočestica Ag.....	41
3.3.2.1. Struktura ćelijskog zida Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija.....	41
3.3.2.2. Razlike inhibitornog dejstva nanočestica Ag na Gram-pozitivne i Gram-negativne bakterije.....	42
3.3.2.3. Mehanizam antibakterijske aktivnosti nanočestica Ag.....	43
3.3.3. Antifungalna aktivnost nanočestica Ag.....	53
3.3.3.1. Strukturne karakteristike gljivica.....	54
3.3.3.2. Mehanizam antifungalne aktivnosti nanočestica Ag.....	55
4. Nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanokristala $TiO_2$ i Ag.....	60
5. Biodegradacija tekstilnih materijala.....	67

5.1. Osnovni pojmovi o biodegradaciji.....	68
5.2. Biodegradacija tekstilnih materijala u zemlji.....	70
5.2.1. Metode za procenu biodegradacije tekstilnih materijala u zemlji.....	70
5.2.2. Faktori koji utiču na biodegradaciju tekstilnih materijala u zemlji.....	70
5.2.3. Aktivnost i uloga mikroorganizama iz zemlje u biodegradaciji tekstilnih materijala.....	72
5.2.4. Biodegradacija pamučnih vlakana.....	73
5.2.5. Biodegradacija poliestarskih vlakana.....	77

## *Eksperimentalni deo*

6. Materijal.....	80
6.1. Tekstilni materijal.....	80
6.2. Hemikalije.....	81
6.3. Karakteristike zemlje korišćene pri ispitivanju biodegradacije.....	83
7. Sinteza nanokompozita na bazi nanokristala $TiO_2/Ag$ i tekstilnih materijala.....	84
7.1. Sinteza nanočestica $TiO_2$ .....	85
7.2. Sinteza nanotuba $TiO_2$ .....	86
7.3. Obrada tekstilnog materijala nanočesticama $TiO_2$ .....	86
7.4. Obrada tekstilnog materijala nanotubama $TiO_2$ .....	86
7.5. Sinteza nanočestica $TiO_2/Ag$ .....	87
7.6. Sinteza nanočestica $Ag$ na površini nanokristala $TiO_2$ deponovanih na tekstilnom materijalu.....	88
8. Metode.....	89
8.1. Karakterizacija nanokompozita na bazi nanokristala $TiO_2/Ag$ i tekstilnih materijala.....	89
8.1.1. UV-Vis spektroskopija (UV-Vis).....	89
8.1.2. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	89
8.1.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (FESEM).....	89
8.1.4. Energetsko-disperzivna spektroskopija X-zraka (EDX).....	90
8.1.5. Difrakcija rendgenskih zraka (XRD).....	90

8.1.6. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS).....	90
8.1.7. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR).....	91
8.1.8. Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS).....	91
8.2. Antimikrobna aktivnost nanokompozitnih tekstilnih materijala.....	92
8.3. Postojanost antimikrobne aktivnosti nanokompozitnih tekstilnih materijala na pranje.....	94
8.4. Otpuštanje Ag sa nanokompozitnih tekstilnih materijala u veštačkom znoju.....	95
8.5. UV zaštitna svojstva nanokompozitnih tekstilnih materijala.....	95
8.6. Biodegradacija nanokompozitnih tekstilnih materijala.....	97

## Rezultati & Diskusija

9. Nanokompoziti na bazi nanočestica $TiO_2/Ag$ i tkanina.....	99
9.1. Nanočestice $TiO_2$ .....	99
9.2. Nanočestice $TiO_2/Ag$ .....	101
9.2.1. Apsorpcioni spektri za različita vremena osvetljavanja.....	103
9.2.2. TEM analiza.....	104
9.2.3. Interakcija između nanočestica Ag i nanočestica $TiO_2$ modificovanih alaninom - FTIR analiza.....	105
9.3. Nanokompozit na bazi nanočestica $TiO_2/Ag$ i poliestarske tkanine - - PET+ $TiO_2/Ag$ .....	107
9.3.1. Morfološka svojstva PET+ $TiO_2/Ag$ tkanine.....	107
9.3.2. XRD analiza PET+ $TiO_2/Ag$ tkanine.....	108
9.3.3. XPS analiza PET+ $TiO_2/Ag$ tkanine.....	109
9.3.4. Antimikrobna aktivnost PET+ $TiO_2/Ag$ tkanine.....	113
9.3.5. Postojanost antimikrobne aktivnosti PET+ $TiO_2/Ag$ tkanine na pranje.....	115
9.3.6. Otpuštanje Ag sa PET+ $TiO_2/Ag$ tkanine u veštačkom znoju.....	117
9.3.7. UV zaštitna svojstva PET+ $TiO_2/Ag$ tkanine.....	118
9.4. Nanokompozit na bazi nanočestica $TiO_2/Ag$ i pamučne tkanine - - CO+ $TiO_2/Ag$ i CO+ $TiO_2/Ag^m$ (modifikovana procedura).....	121



9.4.1.	<i>CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina.....</i>	<i>121</i>
9.4.1.1.	<i>Morfološka svojstva CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine.....</i>	<i>122</i>
9.4.1.2.	<i>Antimikrobna aktivnost CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine.....</i>	<i>123</i>
9.4.1.3.	<i>Postojanost antimikrobne aktivnosti CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine na pranje.....</i>	<i>124</i>
9.4.1.4.	<i>Otpuštanje Ag sa CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju.....</i>	<i>125</i>
9.4.1.5.	<i>UV zaštitna svojstva CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine.....</i>	<i>126</i>
9.4.2.	<i>CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina (modifikovana procedura).....</i>	<i>128</i>
9.4.2.1.	<i>Morfološka svojstva CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine.....</i>	<i>128</i>
9.4.2.2.	<i>XRD analiza CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine.....</i>	<i>129</i>
9.4.2.3.	<i>XPS analiza CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine.....</i>	<i>130</i>
9.4.2.4.	<i>Antibakterijska aktivnost CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine.....</i>	<i>136</i>
9.4.2.5.	<i>Postojanost antibakterijske aktivnosti CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine na pranje.....</i>	<i>136</i>
9.4.2.6.	<i>Otpuštanje Ag sa CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine u veštačkom znoju.....</i>	<i>138</i>
9.4.2.7.	<i>UV zaštitna svojstva CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine.....</i>	<i>139</i>
9.5.	<i>Nanokompozit na bazi nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag i pamuk/poliestar tkanine - CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag.....</i>	<i>140</i>
9.5.1.	<i>Morfološka svojstva CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine.....</i>	<i>140</i>
9.5.2.	<i>XRD analiza CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine.....</i>	<i>141</i>
9.5.3.	<i>XPS analiza CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine.....</i>	<i>142</i>
9.5.4.	<i>Antibakterijska aktivnost CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine.....</i>	<i>147</i>
9.5.5.	<i>Postojanost antibakterijske aktivnosti CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine na pranje.....</i>	<i>148</i>
9.5.6.	<i>Otpuštanje Ag sa CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju.....</i>	<i>150</i>
9.5.7.	<i>UV zaštitna svojstva CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine.....</i>	<i>151</i>
10.	<i>Nanokompoziti na bazi nanotuba TiO<sub>2</sub>/Ag i tkanina.....</i>	<i>152</i>
10.1.	<i>Nanotube TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>153</i>
10.2.	<i>Nanotube TiO<sub>2</sub>/Ag.....</i>	<i>154</i>

10.2.1. Interakcija između nanočestica Ag i nanotuba TiO <sub>2</sub> modificovanih alaninom - FTIR analiza.....	154
10.3. Nanokompozit na bazi nanotuba TiO <sub>2</sub> /Ag i pamučne tkanine - - CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag.....	156
10.3.1. Morfološka svojstva CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine.....	156
10.3.2. XRD analiza CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine.....	158
10.3.3. XPS analiza CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine.....	159
10.3.4. Antibakterijska aktivnost CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine.....	164
10.3.5. Postojanost antibakterijske aktivnosti CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine na pranje.....	165
10.3.6. Otpuštanje Ag sa CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine u veštačkom znoju.....	167
10.3.7. UV zaštitna svojstva CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine.....	168
10.4. Nanokompozit na bazi nanotuba TiO <sub>2</sub> /Ag i pamuk/poliestar tkanine - - CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag.....	169
10.4.1. Morfološka svojstva CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine.....	169
10.4.2. XRD analiza CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine.....	170
10.4.3. XPS analiza CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine.....	171
10.4.4. Antibakterijska aktivnost CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine.....	177
10.4.5. Postojanost antibakterijske aktivnosti CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine na pranje.....	177
10.4.6. Otpuštanje Ag sa CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine u veštačkom znoju.....	178
10.4.7. UV zaštitna svojstva CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag tkanine.....	179
11. Biodegradacija nanokompozitnih tekstilnih materijala.....	182
11.1. Morfološka svojstva CO+TiO <sub>2</sub> /Ag <sup>m</sup> i CO/PET+TiO <sub>2</sub> /Ag tkanina nakon 32 dana testiranja biodegradacije.....	187
11.2. FTIR analiza CO+TiO <sub>2</sub> /Ag <sup>m</sup> i CO/PET+TiO <sub>2</sub> /Ag tkanina nakon 32 dana testiranja biodegradacije.....	190
Zaključak.....	192
Literatura.....	196
Biografija autora.....	222

## Spisak skraćenica i simbola

### Skraćenice

PET	Poli(etilen tereftalat)
CO	Pamuk
CO/PET	Mešavina pamuk/poliestar
PET+TiO <sub>2</sub> /Ag	Nanokompozit na bazi nanočestica TiO <sub>2</sub> /Ag i poliestarske tkanine
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag	Nanokompozit na bazi nanočestica TiO <sub>2</sub> /Ag i pamučne tkanine
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag <sup>m</sup>	Nanokompozit na bazi nanočestica TiO <sub>2</sub> /Ag i pamučne tkanine (modifikovana procedura)
CO/PET+TiO <sub>2</sub> /Ag	Nanokompozit na bazi nanočestica TiO <sub>2</sub> /Ag i pamuk/poliestar tkanine
CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag	Nanokompozit na bazi nanotuba TiO <sub>2</sub> /Ag i pamučne tkanine
CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag	Nanokompozit na bazi nanotuba TiO <sub>2</sub> /Ag i pamuk/poliestar tkanine
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
<i>C. albicans</i>	<i>Candida albicans</i>
<i>Candida</i> spp.	engl. <i>Candida</i> species
CFU	Merna jedinica za procenu broja preživelih ćelija mikroorganizama (engl. <i>Colony Forming Units</i> )
UPF	UV faktor zaštite (engl. <i>Ultraviolet Protecting Factor</i> )
Ala	Alanin
PEI	Poli(etilenimin)
DHA	Dehidrogenaza
ATP	Adenozin-trifosfat
PVA	Poli(vinil alkohol)

PVP	Poli(vinil pirolidon)
PEG	Poli(etilen glikol)
PMA	Poli(metakrilat)
PMMA	Poli(metil metakrilat)
CNT	Ugljenične nanotube
MIC	Minimalna inhibitorna koncentracija (engl. <i>Minimum Inhibitory Concentration</i> )
MLC	Minimalna letalna koncentracija (engl. <i>Minimum Lethal Concentration</i> )
UV-Vis	Spektroskopija u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti spektra (engl. <i>Ultraviolet-Visible Spectroscopy</i> )
TEM	Transmisiona elektronska mikroskopija (engl. <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
SEM/FESEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija (engl. <i>(Field Emission) Scanning Electron Microscopy</i> )
EDX (EDS, EDAX)	Energetsko-disperzivna spektroskopija X-zraka (engl. <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> )
XRD	Difrakcija rendgenskih zraka (engl. <i>X-ray Diffraction</i> )
XPS	Fotoelektronska spektroskopija X-zracima (engl. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> )
FTIR	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (engl. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
HAADF-STEM	engl. <i>High-Angle Dark-Field - Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
XANES	Spektroskopska tehnika apsorpcije X-zraka na sinhotronskim postrojenjima (engl. <i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i> )
EXAFS	Spektroskopska tehnika apsorpcije X-zraka na sinhotronskim postrojenjima (engl. <i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i> )
ESR	engl. <i>Electron Spin Resonance</i>

## *Simboli*

---

$d$	Prečnik
$l$	Dužina
$\lambda$	Talasna dužina
$c$	Koncentracija
$R$	Redukcija rasta mikroorganizama
$C_0$	Broj kolonija mikroorganizama izraslih nakon kontakta sa kontrolnim uzorkom (nemodifikovani uzorak)
$C$	Broj kolonija mikroorganizama izraslih nakon kontakta sa ispitivanim uzorkom (modifikovani uzorak)
$E$	Relativna eritemska efikasnost (osetljivost ljudske kože na zračenje)
$S$	Intenzitet sunčevog zračenja
$\tau$	Transmitanca
$d\lambda$	Priraštaj talasnih dužina

---

## Uvod

Intenzivan tehnološki razvoj na globalnom nivou ostvaren poslednjih godina, praćen energetske i problemima zaštite životne sredine, ali i velikim naporima u pravcu povećanja kvaliteta života, nametnuo je potrebu za razvijanjem novih materijala poboljšane i specifične funkcionalnosti. I dok je kraj 20. veka označen kao era inventivnosti u pogledu razvoja novih metoda za sintezu nanomaterijala, smatra se da će se istraživanja 21. veka orijentisati ka ostvarivanju specifičnih funkcionalnosti materijala dirigovanim kreiranjem strukture materijala (Ohara & Adschiri, 2007). Evropska komisija je oblast istraživačkog rada na razvoju inteligentnih tekstilnih materijala i novih multifunkcionalnih tekstilnih materijala specijalne namene definisala kao jednu od četiri strateške oblasti istraživanja i inovacija u oblasti tekstilne industrije (<http://www.textile-platform.eu/>), ukazujući na izuzetan značaj i opravdanost istraživanja u ovoj oblasti. Razvoj nanokompozitnih tekstilnih materijala sa novim ili unapređenim svojstvima predstavlja jedan od prioriteta, sa fokusom na postizanje antimikrobne aktivnosti prema patogenim mikroorganizmima, zaštite od štetnog UV zračenja, efekta samočišćenja, superhidrofilnosti/superhidrofobnosti, antielektrostatičnosti, kao i zaštite od zapaljivosti, ali uz istovremeno očuvanje mehaničke, hemijske, fotohemijske, kao i termičke stabilnosti tekstilnih materijala. Ova istraživanja su potencijalno od velikog privrednog značaja, obzirom na specifične primene koje ovi materijali mogu imati u oblasti očuvanja zdravlja, higijene, sporta, zaštite životne sredine itd.

Dosadašnja istraživanja su pokazala da nanokristali imaju izuzetnu ulogu u formiranju nanokompozita i funkcionalizaciji površine tekstilnih materijala. Nanokristali metala (Ag, Au, Cu), oksida metala (TiO<sub>2</sub>, ZnO, CuO, Cu<sub>2</sub>O), ugljenične nanotube (CNT), kao i njihovi nanokompoziti, predstavljaju dobar izbor za postizanje multifunkcionalnih svojstava različitih tekstilnih materijala (pamuk, poliestar, pamuk/poliestar, poliamid, vuna, svila itd.).

Izborom nanokristala odgovarajuće veličine, morfologije i kristalne strukture, a time i hemijskih, optičkih i električnih svojstava, moguće je proizvesti tekstilne nanokompozite željenih karakteristika. Zahvaljujući velikoj reaktivnosti, nanočestice

Ag i u veoma malim količinama poseduju izuzetnu antimikrobnu aktivnost prema velikom broju patogenih mikroorganizama, uključujući bakterije, gljivice i viruse. Pri tome je u nizu dosadašnjih istraživanja pokazano da su nanočestice Ag veoma pogodno za funkcionalizaciju tekstilnih materijala i one se smatraju jednim od najviše eksploatisanih nanomaterijala u kontekstu poboljšanja antimikrobne aktivnosti tekstila. Sa druge strane, nanokristali  $\text{TiO}_2$  poseduju izvanredna fotokatalitička svojstva, što ove nanomaterijale trenutno čini najatraktivnijim u postizanju različitih multifunkcionalnih karakteristika tekstilnih materijala. Naime, tekstilni nanokompoziti na bazi nanokristala  $\text{TiO}_2$  ispoljavaju efekte samočišćenja, antimikrobne aktivnosti, UV zaštite i superhidrofilnosti/superhidrofobnosti. Primenom ovih nanokristala, kao efikasnih blokatora UV zračenja, omogućen je razvoj zaštitnih tekstilnih materijala koji su sve potrebni, posebno u uslovima istanjenog ozonskog omotača i intenzivirane štetnosti sunčevog zračenja. Pored toga, fotokatalitička aktivnost nanokristala  $\text{TiO}_2$  otvara put i za redukciju jona metala na njihovoj površini u cilju sinteze nanočestica metala.

Uporedo sa zahtevima za razvoj novih multifunkcionalnih tekstilnih materijala i nanokompozita, naglašava se i potreba za inovativnim, ekonomičnim i efikasnim metodama njihovog dobijanja. Imajući u vidu ulogu i značaj nanomaterijala i nanotehnologija u razvoju savremenih materijala i nanokompozita, potrebno je napomenuti da se inovativne metode sinteze prevashodno baziraju na „*bottom up*” konceptu. Ovaj pristup podrazumeva sintezu nanokristalnih čestica iz rastvora prekursora neorganskih soli, alkoksida, koordinacionih jedinjenja i sl., kao polazne gradivne jedinice za formiranje finalne nanostrukture.

Polazeći od prethodno iznetih stavova, ova teza je koncipirana sa sledećim ciljevima:

1. Formiranje novih nanokompozita koji poseduju multifunkcionalna svojstva, odnosno, izrazitu antimikrobnu aktivnost i UV zaštitna svojstva, korišćenjem kombinacije različitih tekstilnih materijala (pamuk, poliestar, mešavina pamuk/poliestar) i nanokristala kontrolisanog oblika i veličine ( $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ).
2. Razvijanje metode za sintezu nanokristala i nanokompozitnih tekstilnih materijala, koja obezbeđuje ostvarivanje željenih multifunkcionalnih svojstava, kao i postojanosti dobijenih efekata.

Pri tome su nanokristali  $\text{TiO}_2$  u obliku koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisani metodom kisele hidrolize, dok su u obliku nanotuba sintetisani hidrotermalnom metodom. Zahvaljujući poznatoj fotokatalitičkoj aktivnosti nanokristala  $\text{TiO}_2$ , otvoren je put za redukciju jona metala na njihovoj površini, što je inspirisalo istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji u pravcu *in situ* sinteze nanočestica Ag metodom fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanokristala  $\text{TiO}_2$  deponovanih na tekstilnim materijalima. Navedenim načinom sinteze nanočestica Ag ostvarena je eliminacija dodatnih redukcionih sredstava i stabilizatora, koji su sa ekološkog aspekta često agresivni i neprihvatljivi. Naime, osvetljavanjem nanokristala  $\text{TiO}_2$  energijom odgovarajućeg intenziteta, dolazi do razdvajanja naelektrisanja (elektrona i šupljina), pri čemu su elektroni iskorišćeni za efikasnu redukciju  $\text{Ag}^+$ -jona. Površinskom modifikacijom nanokristala  $\text{TiO}_2$  amino-kiselinom alaninom ostvareno je povećanje efikasnosti procesa fotoredukcije, a samim tim i efikasnosti sinteze nanočestica Ag. Prednost opisanog postupka sinteze nanokompozitnih tekstilnih materijala ogleda se u istovremenoj sintezi i depoziciji nanočestica Ag na tekstilne materijale, redukovanom broju operacija, stabilnosti nanokristala, a samim tim i ostvarenoj postojanosti dobijenih efekata. Navedeni postupak sinteze nanokompozitnih tekstilnih materijala predstavlja jedan od posebnih doprinosa ovog istraživanja.

3. Ostvarivanje antimikrobne aktivnosti prema patogenim bakterijama *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*, kao i gljivici *Candida albicans*, ostvarivanje UV zaštitnih svojstava, kao i postojanosti dobijenih efekata sintetisanih nanokompozitnih tekstilnih materijala.

U okviru ove disertacije realizovana su istraživanja koja se odnose na sintezu nanokompozita sa antimikrobnim i UV zaštitnim svojstvima na bazi pamučne, poliestarske i pamuk/poliestar tkanine i nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . Polazeći od detaljne analize stanja istraživanja („*state-of-the-art*“) u oblasti savremenih materijala, po prvi put je kroz ova istraživanja realizovana sinteza nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanočestica, odnosno nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , metodom fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanokristala  $\text{TiO}_2$  deponovanih na tekstilnim materijalima, kao i površinska modifikacija nanotuba  $\text{TiO}_2$  amino-kiselinom alaninom. Izvršena je detaljna



karakterizacija nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  i sintetisanih nanokompozitnih tekstilnih materijala savremenim naučnim metodama: skenirajućom i transmisionom elektronskom mikroskopijom (FESEM, TEM), difrakcijom rendgenskih zraka (XRD), energetsko-disperzivnom spektroskopijom X-zracima (EDX), fotoelektronskom spektroskopijom X-zracima (XPS), infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR), atomskom apsorpcionom spektroskopijom (AAS), kao i UV-Vis spektroskopijom (UV-Vis). Karakterizacija je izvršena u cilju određivanja hemijskih, strukturnih, morfoloških i funkcionalnih svojstava nanokristala i tekstilnih nanokompozita. Zajedno sa fizičko-hemijskom karakterizacijom, rađena je procena njihove antimikrobne aktivnosti, UV zaštitnih svojstava, postojanosti antimikrobne aktivnosti na pranje, stabilnosti nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  u veštačkom znoju, kao i test biodegradacije standardnom metodom zakopavanja u zemlji, u cilju određivanja kvaliteta sintetisanih nanokompozitnih tekstilnih materijala. Na ovaj način, u okviru ove doktorske disertacije, ostvaren je, sa jedne strane, naučni doprinos u smislu uvođenja inovativnih metoda sinteze nanokompozitnih tekstilnih materijala, kao i razumevanja mehanizama formiranja nanokristala na površini tekstilnih materijala. Sa druge strane, pokazana su poželjna antimikrobna i UV zaštitna svojstva sintetisanih materijala, što ukazuje na njihovu potencijalnu primenu u oblastima medicinskih, higijenskih i zaštitnih tekstilnih materijala, kao i sportske odeće. Shodno tome, sintetisani nanokompozitni tekstilni materijali sa multifunkcionalnim svojstvima pripadaju veoma aktuelnim istraživanjima u oblastima nauke o nanomaterijalima i nanotehnologijama.

*Teorijski deo*

## 1. Nanokompozitni tekstilni materijali sa multifunkcionalnim svojstvima

Nobelovac i fizičar, Richard Feynman, bio je jedan od prvih koji je predvideo brojne mogućnosti povezane sa manipulacijom i kontrolom čestica nanometarskih dimenzija. Naime, 1959. godine njegovo predavanje pod nazivom „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ uvelo je „*bottom up*“ pristup koji danas predstavlja sinonim za nanotehnologiju – građenje struktura atom po atom. Konvencionalni misaoni proces vezan za materijale mikrometarskih dimenzija razbijen je ključnim pitanjem „*Why cannot we write the entire 24 volumes of the Encyclopedia Britannica on the head of a pin*“ (Feynman, transkript predavanja, 1959). Deceniju kasnije, profesor Norio Taniguchi uveo je termin nanotehnologije. Danas se nanotehnologija definiše kao tehnologija precizne manipulacije individualnih atoma i molekula dimenzija manjih od 100 nm.

Interesovanje za nanotehnologije je, može se reći, esencijalno ušlo u sve pore prirodnih i tehničkih naučnih disciplina, uključujući hemiju, fiziku, nauku o materijalima, kao i biologiju. Velika atraktivnost nanomaterijala je opravdana, obzirom da ovi materijali otvaraju novi svet u kome se susreću hemija i fizika, doprinoseći novim svojstvima materijala. Potencijal nanomaterijala prepoznat je u medicini, farmaciji, solarnim ćelijama, tehnologijama za skladištenje informacija (čipovi, diskovi, kompjuteri), zaštiti životne sredine i mnogobrojnim drugim oblastima uključujući i tekstilnu industriju (Klabunde, 2001; Ashby et al., 2009; Rivero et al., 2015).

Nanokompozitni tekstilni materijali, kao jedan od važnih nano-entiteta u oblasti tekstilnog inženjerstva, mogu se podeliti u tri grupe: 1) konvencionalni tekstilni materijali modifikovani nanokristalima (tzv. nano-dorada), 2) nanovlakna sa nanokristalima inkorporiranim tokom njihovog ispredanja i 3) nanovlakna naknadno modifikovana nanokristalima. Ključna uloga nanokristala ogleda se u postizanju novih fizičkih i hemijskih svojstava materijala, kao posledica njihove velike reaktivnosti i velike specifične površine, u poređenju sa kompaktnim materijalima. Prisustvo različitih nanokristala na tekstilnim materijalima omogućava postizanje multifunkcionalnih svojstava ovih materijala (Joshi & Bhattacharyya, 2011; Rivero et al., 2015).

### 1.1. Multifunkcionalna svojstva nanokompozitnih tekstilnih materijala

Pod multifunkcionalnim svojstvima tekstilnih nanokompozita podrazumevaju se antimikrobna aktivnost prema patogenim mikroorganizmima, zaštita od štetnog UV zračenja, samočišćenje (engl. *self-cleaning*) (zaprljanja od crnog vina, soka od borovnice, kafe, karmina, šafrana, različitih boja), superhidrofilnost/superhidrofobnost, zaštita od zapaljivosti (engl. *flame-retardancy*), kao i smanjenje statičkog naelektrisanja sintetskih vlakana usled njihove sposobnosti da apsorbuju vlagu (antistatičnost). Pored toga, aspekti mehaničke, hemijske, fotohemijske, kao i termičke stabilnosti tekstilnih materijala moraju biti zadovoljeni, a posebnu pažnju treba posvetiti postojanosti dobijenih efekata. Nanokristali metala (Ag, Au, Cu), oksida metala ( $\text{TiO}_2$ , ZnO, CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), ugljenične nanotube (CNT), kao i njihovi nanokompoziti predstavljaju dobru alternativu za postizanje multifunkcionalnih svojstava različitih tekstilnih materijala, uključujući pamuk, poliestar, pamuk/poliestar, poliamid, vunu i svilu (*Tabela 1*).

U fokusu ovog istraživanja bila je sinteza nanokompozitnih tekstilnih materijala koji poseduju antimikrobnu aktivnost i UV zaštitna svojstva, pri čemu su navedeni efekti postignuti zahvaljujući prisustvu nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , a sve u cilju njihove potencijalne primene u medicini. S tim u vezi, nameće se pitanje: *Zašto baš nanokristali  $\text{TiO}_2$  i Ag?*

U širokom spektru nanokristala sa obećavajućim antimikrobnim svojstvima posebno se izdvajaju nanočestice metala, obzirom na povećanu hemijsku aktivnost, koja je posledica izuzetno velike specifične površine i kristalografske strukture površine (*Morones et al., 2005*). Među njima, nanočestice Ag se posebno ističu zahvaljujući veoma moćnim antimikrobnim svojstvima i relativno niskoj toksičnosti po ljudske ćelije. Smatra se da, ukoliko upotreba nanočestica Ag bude kontrolisana (u smislu upotrebe u smanjenim količinama), smanjiće se verovatnoća da će doći do ubrzanog razvijanja rezistentnosti mikroorganizama prema Ag (*Rai et al., 2009*). Naime, nanočestice Ag, čak i pri malim koncentracijama, pokazuju antimikrobnu aktivnost prema preko 650 vrsta patogenih mikroorganizama (bakterije, gljivice i virusi) (*Morones et al., 2005; Kim et al., 2007; Marambio-Jones & Hoek, 2010; Dastjerdi & Montazer, 2010; Radetić, 2013b*). Sposobnost nanočestica Ag u prevenciji formiranja biofilmova je takođe zabeležena (*Hajipour et al., 2012*).

**Tabela 1.** Efekti prisustva različitih nanokristala i njihovih nanokompozita na tekstilnim materijalima

<i>Efekti</i>	<i>Nanokristali i nanokompoziti</i>	<i>Reference</i>
<i>Antimikrobna aktivnost</i>	Ag, Au, Cu, Ga, Si, TiO <sub>2</sub> , ZnO, CuO, SiO <sub>2</sub> , CaO, Ag <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, CNT, Ag/TiO <sub>2</sub> , Ag/ZnO, Ag/SiO <sub>2</sub>	Sondi & Salopek-Sondi, 2004; Morones et al., 2005; Kim et al., 2007; Dastjerdi & Montazer, 2010; Montazer & Pakdel, 2011; Mihailović et al., 2011b; Rai & Bai, 2011; Radetić, 2013a, 2013b; El Gabry et al., 2013; Radić et al., 2013; Komeily-Nia et al., 2013; Vazquez-Muñoz et al., 2014; Farouk et al., 2014; Ibanescu et al., 2014; Shin et al., 2014; Dizaj et al., 2014, 2015; Rivero et al., 2015
<i>UV zaštita</i>	TiO <sub>2</sub> , ZnO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu, CNT, TiO <sub>2</sub> /Ag, TiO <sub>2</sub> /ZnO, TiO <sub>2</sub> /CNT	Liu et al., 2008; Dastjerdi & Montazer, 2010; Gowri et al., 2010; Montazer et al., 2011; Mihailović et al., 2011b; Li et al., 2011; El-Hady et al., 2013; Radetić et al., 2013a; Karimi et al., 2014; Rivero et al., 2015
<i>Samočišćenje</i>	TiO <sub>2</sub> , ZnO, CNT, TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /CNT, TiO <sub>2</sub> /Ag	Yuranova et al., 2006; Dastjerdi & Montazer, 2010; Montazer et al., 2011; Mihailović et al., 2011b; Pant et al., 2011; Li et al., 2011; Moafi et al., 2011; Ashraf, 2012; Radetić et al., 2013a; Lee et al., 2013; Pakdel et al., 2013; Karimi et al., 2014; Rivero et al., 2015
<i>Superhidrofobnost</i>	TiO <sub>2</sub> , ZnO, CNT, SiO <sub>2</sub> , Ag (uz određene modifikacije)	Zhang et al., 2007; Liu et al., 2008; Zhou et al., 2008; Gao et al., 2009; Zhu et al., 2012; Ashraf et al., 2013; Xu et al., 2014; Rivero et al., 2015
<i>Superhidrofilnost</i>	TiO <sub>2</sub> , ZnO, SiO <sub>2</sub> , CNT, TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Takeuchi et al., 2005; Zhang et al., 2007; Zhou et al., 2008; Chen et al., 2010; Yang et al., 2010a; Zhang et al., 2012; Pakdel et al., 2013; Ashraf et al., 2013; Li et al., 2014; Mura et al., 2015
<i>Zaštita od zapaljivosti</i>	TiO <sub>2</sub> , ZnO, SiO <sub>2</sub> , CNT, TiO <sub>2</sub> /CNT	Liu et al., 2008; Dastjerdi & Montazer, 2010; Moafi et al., 2011; Carosio et al., 2011a, 2011b; Gonçalves et al., 2012; El-Hady et al., 2013; Alongi et al., 2014; Apaydin et al., 2015; Rivero et al., 2015
<i>Antistatičnost</i>	PANI/TiO <sub>2</sub> , PANI/ZnO, CNT/TiO <sub>2</sub> , Cu, Co, Ag, Au, CNT	Garcia et al., 2008b; Dastjerdi & Montazer, 2010; Zhao et al., 2011; Savitha & Prabu, 2013; Rivero et al., 2015; Radoičić et al., 2015;

Pored toga, Ag se smatra bezbednijim antimikrobnim agensom u poređenju sa različitim drugim agensima koji se koriste za postizanje antimikrobnih svojstava tekstilnih materijala (soli metala, kvaternerna amonijumova jedinjenja, triklozan, hitozan, poliheksametilen-biguanid, N-halamin, peroksidne kiseline, specifične boje). Navedeni agensi se izbegavaju, uzimajući u obzir rizik od njihovog štetnog dejstva na ljudsko zdravlje i životnu sredinu, ekonomski aspekt, kao i problem dugoročnije postojanosti dobijenih efekata (Lazić, 2010; Radetić, 2013b). Zahvaljujući prethodnom, komercijalna primena nanočestica Ag u različitim proizvodima je već uveliko ostvarena (čarape, veš, posteljina, odeća za bebe, peškiri itd.). Osim nanočestica Ag, dobro je poznato da i nanokristali oksida metala, a posebno  $TiO_2$ , pokazuju antimikrobnu aktivnost prema velikom broju mikroorganizama (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Micrococcus luteus*, *Candida albicans*, *Shigella flexneri*, *Klebsiella pneumonia*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis*), međutim najveći broj istraživanja potvrđuje da je njihova aktivnost omogućena samo u slučaju kada su izloženi UV zračenju (Dastjerdi et al., 2010; Kiwi & Pulgarin, 2010; Mihailović et al., 2010a, 2011a, 2011b; Gupta & Tripathi, 2011; Rivero et al., 2015; Mehlhorn, 2016).

Potencijal nanokristala oksida metala prepoznat je i u mnogim drugim sferama zahvaljujući fotokatalitičkoj aktivnosti koju pokazuju kada su izloženi UV zračenju. Međutim, samo poluprovodnički nanokristali  $TiO_2$  i  $ZnO$  od svih 3d-elemenata poseduju dovoljnu stabilnost u fotoekscitovanom stanju (Nuraje et al., 2015). Nanokristali  $TiO_2$  trenutno predstavljaju najviše korišćen sistem iz grupe oksida metala za postizanje multifunkcionalnih svojstava tekstilnih materijala. Naime, njihova ključna uloga ogleda se u istovremenom postizanju UV zaštitinih i antimikrobnih svojstava, efekata samočišćenja, zaštite protiv zapaljivosti, kao i efekta superhidrofilnosti/superhidrofobnosti. Dodatno, fotokatalitička aktivnost nanokristala  $TiO_2$  omogućava i redukciju jona metala na njihovoj površini u cilju sinteze nanočestica metala, što je i predstavljalo osnovu ovog istraživanja.

Sa aspekta biomedicine, nanokompozitni tekstilni materijali sa antimikrobnim svojstvima moraju zadovoljiti određene bezbednosne, ekološke i tržišne zahteve, odnosno moraju biti usklađeni sa standardima u okviru testova kompatibilnosti (citotoksičnost, iritacija, osetljivost). Naime, u slučaju primene na tekstile, idealni antimikrobni agens ne sme: 1) izazivati toksičnost, alergiju ili iritaciju, 2) negativno

uticati na kvalitet tekstilnog materijala (mehanička svojstva, izgled i opip), kao ni 3) uticati na normalni sastav mikrobiote kože. Pored toga, neophodno je obezbediti postojanost dobijenih efekata (na pranje, hemijsko čišćenje i peglanje), kao i kompatibilnost sa drugim hemijskim procesima (npr. bojenje), pri čemu eventualno oslobađanje štetnih materija od strane primenjenog antimikrobnog agensa mora biti svedeno na minimum (Gao & Cranston, 2008).

U okviru ove doktorske disertacije pod pojmom *nanokristali* podrazumevaju se nanokristali TiO<sub>2</sub> različitih oblika (sferne nanočestice i nanotube), dok se pojam *nanočestica* odnosi na sferne nanočestice Ag. Detaljno razmatranje nanokristala TiO<sub>2</sub> i nanočestica Ag prikazano je u poglavljima koja slede.

## 2. Nanokristali $\text{TiO}_2$

Nanokristali titan(IV)-oksida ( $\text{TiO}_2$ ) se posebno izdvajaju među ostalim poluprovodničkim nanokristalima oksida metala zahvaljujući izuzetnim fotokatalitičkim i drugim karakteristikama koje poseduju: sposobnost apsorbovanja UV zračenja i građenja hidroksil radikala, velika specifična površina, hemijska i biološka inertnost, visok indeks refrakcije, otpornost na hemijsku koroziju i fotokoroziju, visoka stabilnost, mogućnost aktiviranja sunčevim zračenjem (uz određene modifikacije), dostupnost po niskoj ceni, kao i jednostavnost laboratorijske sinteze. U poređenju sa kompaktnim materijalom, nanokristali  $\text{TiO}_2$  poseduju neuobičajena hemijska, mehanička, optička, električna i magnetna svojstva. Razlog tome su površinski efekti ovih nanokristala, pa se tako, npr. za sferne nanočestice  $\text{TiO}_2$  prečnika 3 nm, oko 50% ukupnog broja atoma nalazi na površini (Kwon *et al.*, 2008).

Najvažnije otkriće koje je značajno promovisalo polje fotokatalize u prisustvu  $\text{TiO}_2$  jeste otkriće Fujishime i Honde iz 1972. godine, u kojem je izvedeno fotoelektrohemijsko razlaganje vode na  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$  bez primene električne energije, poznato pod nazivom „Honda-Fujishima Efekat” (Fujishima & Honda, 1972). Nakon toga, primena nanokristala  $\text{TiO}_2$  doživljava uspon u mnogobrojnim oblastima.

Zahvaljujući izuzetnim fotokatalitičkim svojstvima nanokristala  $\text{TiO}_2$  pod dejstvom UV zračenja, u smislu stvaranja šupljina kao jakih oksidacionih sredstava, elektrona kao jakih redukcionih sredstava i posledično veoma reaktivnih kiseoničnih vrsta ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_2^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ili sam  $\text{O}_2$ ), nanokristali  $\text{TiO}_2$  danas predstavljaju jedan od najatraktivnijih nanomaterijala. Koriste se u solarnim ćelijama, senzorima, uređajima za kontrolu mirisa, elektrochromnim i fotochromnim uređajima, zatim za sintezu „fotonima“ (sinteza biomolekula, uree,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , umrežavanje vlakana), prečišćavanje vode i vazduha, proizvodnju  $\text{H}_2$  kao goriva, kao beli pigment u bojama, za antikorozivne prevlake, kao i za ubijanje ćelija tumora i tretman kancera (Fujishima *et al.*, 2000, 2008; Diebold, 2003; Chen & Mao, 2007; Kwon *et al.*, 2008; Henderson, 2011). Najvažnijim svojstvima materijala modifikovanih nanokristalima  $\text{TiO}_2$  smatraju se:

1. *Antimikrobna aktivnost.* Nanokristali  $\text{TiO}_2$  pokazuju antimikrobnu aktivnost prema velikom broju Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija, gljivica,



- virusa, spora, algi i toksina. Primera radi, navedene su minimalne inhibitorne koncentracije (*Minimal Inhibitory Concentration, MIC*) nanokristala TiO<sub>2</sub> prema bakterijama *Escherichia coli* (9,7 µg/ml), *Staphylococcus aureus* (19,5 µg/ml), *Pseudomonas aeruginosa* (19,0 µg/ml), *Candida albicans* (9,7 µg/ml) i *Bacillus subtilis* (19,5 µg/ml) (Pişkin et al., 2013). Takođe, u istraživanju Arora i saradnika, nađeno je da MIC vrednost nanokristala Degussa P25 TiO<sub>2</sub> (d ~ 25 nm) prema bakteriji *Pseudomonas aeruginosa* nakon 60 min izloženosti UV zračenju iznosi 350 µg/ml (Arora et al., 2015). Nanokristali TiO<sub>2</sub> se kao antimikrobni agensi koriste za oblaganje različitih površina i materijala kao što su: zidovi i podovi javnih prostorija i operacionih sala, kateteri, tekstilni materijali itd. (Matsunaga et al., 1985; Saito et al., 1992; Maness et al., 1992; Fujishima et al., 2000, 2008; Daoud & Xin, 2004; Daoud et al., 2005; Kwon et al., 2008; Kiwi & Nadtochenko, 2005; Foster et al., 2011; Marković, 2011).
2. *UV zaštita*. Trenutno su u SAD i Brazilu kao blokatori štetnog UV zračenja odobreni samo TiO<sub>2</sub> i ZnO, od strane FDA (*Food and Drug Administration, United States*) (Wang et al., 2010) i od strane ANVISA (*National Health Surveillance Agency of Brazil*) (Brasil, 2006), usled čega imaju široku komercijalnu primenu (González et al., 2008; Manaia et al., 2013). Stoga se nanokristali TiO<sub>2</sub> koriste u kremama za sunčanje i drugim kozmetičkim proizvodima, kao i za modifikaciju tekstilnih materijala (Yang et al., 2004; Abidi et al., 2007; Chen & Mao, 2007; Paul et al., 2010; Marković, 2011; Smijs & Pavel, 2011; Manaia et al., 2013).
  3. *Samočišćenje*. Ovo svojstvo podrazumeva uklanjanje različitih vrsta zaprljanja (crno vino, kafa, karmin, šafran, različite boje, smog itd.) sa tekstilnih materijala, građevinskih materijala, materijala za puteve i drugih materijala modifikovanih nanokristalima TiO<sub>2</sub> (Fujishima et al., 2000; Chen & Mao, 2007; Hanaor & Sorrell, 2011; Marković, 2011).
  4. *Superhidrofilnost i superhidrofobnost*. Ova svojstva se definišu kao dva ekstremna slučaja kvašenja materijala. Ukoliko je ugao kvašenja za vodu < 5° govori se o superhidrofilnoj površini - jaka adhezija vode sa materijalom, usled čega voda ima tendenciju kompletnog rasprostiranja u vidu uniformnog tankog filma po površini, umesto formiranja kapi. Suprotno tome, ukoliko je ugao

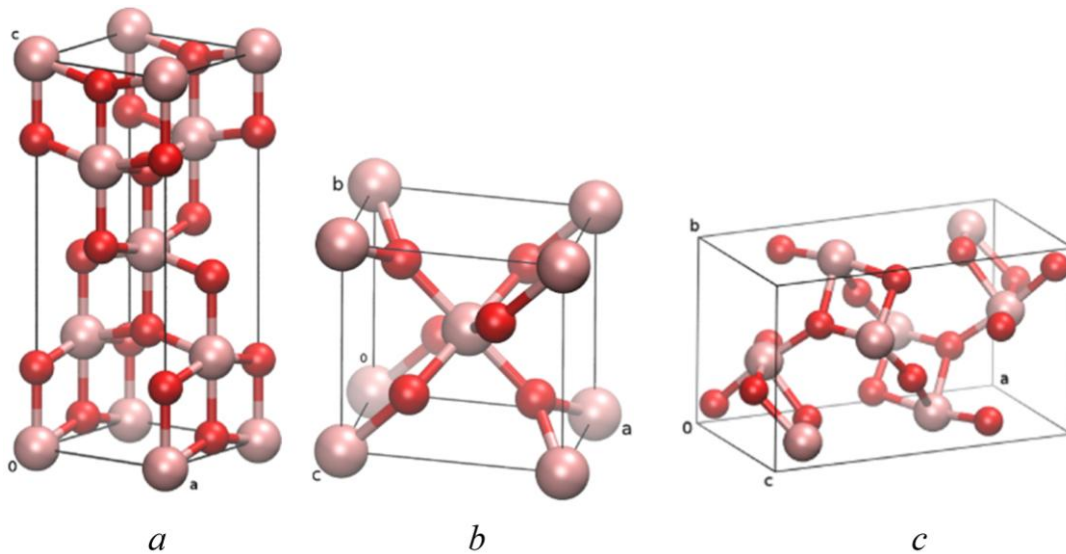
kvašenja za vodu  $> 150^\circ$  govori se o superhidrofobnoj površini (*efekat lotosovog lista*) - ne dolazi do adhezije vode sa materijalom ili dolazi do veoma slabe adhezije. Reverzibilnu konverziju između superhidrofilnog i superhidrofobnog stanja na istoj površini je moguće postići pod uticajem odgovarajućeg zračenja, temperature, električnog polja ili rastvarača (Zhang *et al.*, 2007). Primeri superhidrofilnih svojstava nanokristala  $\text{TiO}_2$  su samočišćenje površina od prljavštine *spiranjem* zahvaljujući formiranom filmu vode na površini, zatim površine protiv zamagljivanja (engl. *antifogging surfaces*) (ogledala, stakla automobila, naočare, klima-uređaji), kao i poboljšano kvašenje hidrofobnih tekstilnih materijala. Primeri superhidrofobnih svojstava ovih nanokristala su samočišćenje površina zahvaljujući mehanizmu *klizanja* formiranih kapi sa površine (stakla, zidovi, solarni paneli), zatim površine protiv zamrzavanja (engl. *anti-frost surfaces*), kao i vodootporni tekstilni materijali (Fujishima *et al.*, 2000, 2008; Chen & Mao, 2007; Jesus *et al.*, 2015). Apsolutni pionir u primeni superhidrofilnih i superhidrofobnih svojstava nanokristala  $\text{TiO}_2$  je Japan, obzirom na široku komercijalnu upotrebu (prozori aerodroma, autobuske i železničke stanice, sportski centri, suncobrani, tende, pločice, lampe u tunelima).

Pored navedenog, fotokatalitička aktivnost nanokristala  $\text{TiO}_2$  omogućava i ostvarivanje redukcije jona različitih metala na njihovoj površini, ili u cilju sinteze nanočestica metala (Ag, Cd, Cu, Hg), ili postizanja manje toksične metalne forme (Chen *et al.*, 1997; Šaponjić, 2000; Ruvarac-Bugarčić *et al.*, 2005).

## 2.1. Strukturne karakteristike nanokristala $\text{TiO}_2$

Nanokristali  $\text{TiO}_2$  su polimorfni kristali koje najčešće karakterišu tri kristalne forme: anatas, rutil i brukit. Akcenat je stavljen na prve dve forme, dok se brukit ne koristi često u eksperimentalnim istraživanjima. Kristalne forme anatas i rutil poseduju tetragonalnu strukturu, dok brukit karakteriše ortorombična struktura. Rutil forma  $\text{TiO}_2$  je termodinamički stabilna faza, dok su anatas i brukit forme metastabilne (Diebold, 2003; Carp *et al.*, 2004; Chen & Mao, 2007; Fernández-García & Rodriguez, 2007;

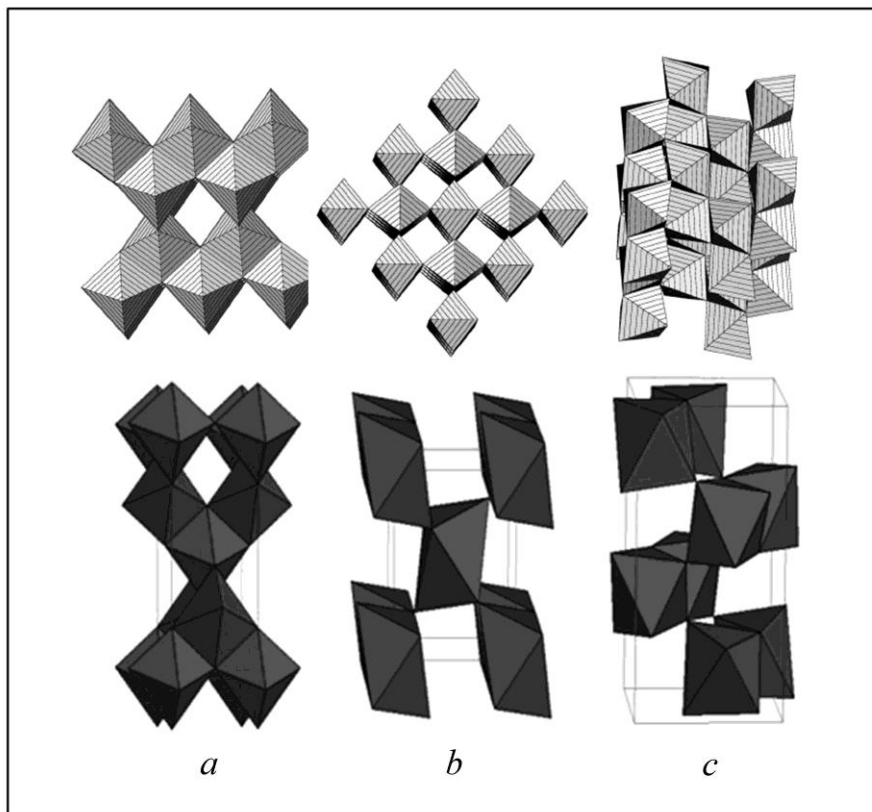
*Kwon et al., 2008; Gupta & Tripathi, 2011; Hanaor & Sorrell, 2011*). Navedene forme  $\text{TiO}_2$  su postojane na atmosferskom pritisku, dok je pod visokim pritiskom zabeleženo još pet formi  $\text{TiO}_2$ , manjeg značaja: srilankit ( $\text{TiO}_2$  II), kubna-fluoritna forma, pirit forma, monoklinična forma ( $\text{TiO}_2$  B), kao i kotunit forma (*Diebold, 2003; Fernández-Garcia & Rodriguez, 2007; Hanaor & Sorrell, 2011*). Jedinične ćelije anatas, rutil i brukit kristalnih struktura  $\text{TiO}_2$  prikazane su na *Slici 1*.



*Slika 1. Jedinične ćelije kristalnih formi  $\text{TiO}_2$ : a) anatas, b) rutil i c) brukit*

Sve tri kristalne forme  $\text{TiO}_2$  se sastoje od  $\text{TiO}_6$  oktaedara, pri čemu je svaki  $\text{Ti}^{4+}$ -jon okružen sa šest  $\text{O}^{2-}$ -jona, a međusobno se razlikuju po načinu pakovanja ovih oktaedara, odnosno njihovoj distorziji i konfiguraciji (*Slika 2*) (*Diebold, 2003; Carp et al., 2004; Chen & Mao, 2007; Hanaor & Sorrell, 2011, Henderson, 2011*). Naime, svaki  $\text{TiO}_6$  oktaedar rutila je u kontaktu sa 10 susednih oktaedara i zapažena je blaga distorzija, dok je svaki oktaedar anatasu u kontaktu sa 8 susednih oktaedara, pri čemu je distorzija značajno više izražena - anatas formu karakteriše manja molekularna simetrija (*Chen & Mao, 2007; Gupta & Tripathi, 2011; Henderson, 2011*). Dodatno, anatas kristalnu formu karakteriše veće rastojanje između atoma Ti, a manje rastojanje između atoma Ti i O, u poređenju sa kristalnom formom rutil (*Chen & Mao, 2007*). Za anatas strukturu je tipično da svaki oktaedar deli rogljeve i četiri ivice sa susednim oktaedrima formirajući cik-cak lanac (*Radoičić, 2013; Hanaor & Sorrell, 2011*), za razliku od rutil strukture, gde svaki oktaedar deli dve ivice sa susednim oktaedrima (*Hanaor & Sorrell, 2011*). Navedene razlike u strukturama rešetke vode ka različitoj gustini elektronskih

traka ove dve forme  $\text{TiO}_2$  (Chen & Mao, 2007). Brukit kristalnu formu  $\text{TiO}_2$  karakteriše veća zapremina ćelije, veliki broj defekata u kristalnoj strukturi, mala gustina i teža sinteza, usled čega se ne koristi često u eksperimentalnim istraživanjima (Thompson & Yates, 2006; Fujishima et al., 2008; Kwon et al., 2008; Gupta & Tripathi, 2011; Henderson, 2011).



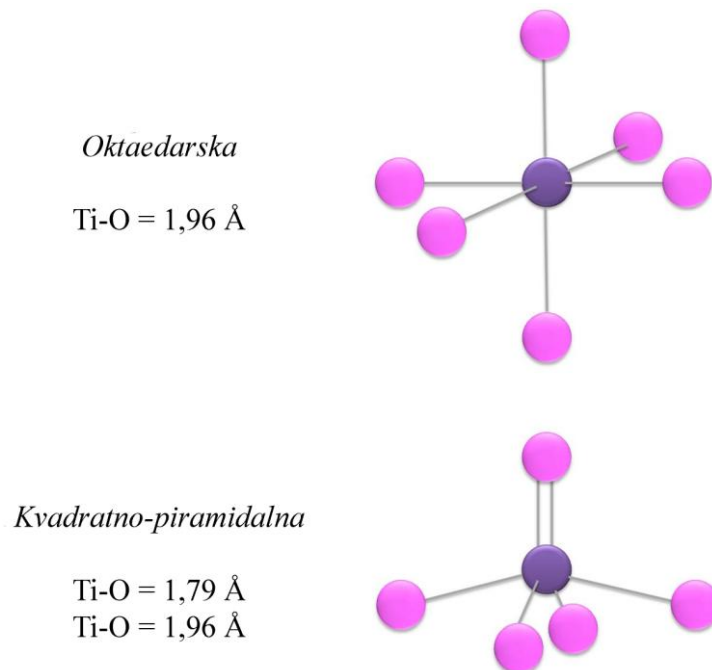
Slika 2. Kristalne forme  $\text{TiO}_2$ : a) anatas, b) rutil i c) brukit

Transformacija anatas forme u rutil formu je moguća povećanjem temperature i/ili pritiska. Utvrđeno je da se nepovratna transformacija iz anatas u rutil kristalnu formu nanočestica  $\text{TiO}_2$  odigrava u opsegu temperatura 400 - 1200 °C (Kumar et al., 1992, 1994; Zhang et al., 2000; Zhang & Banfield, 2000; Hu et al., 2003; Carp et al., 2004; Li et al., 2004; Chen & Mao, 2007; Hanaor & Sorrell, 2011). Tako širok opseg temperature posledica je mnogobrojnih faktora koji utiču na faznu transformaciju  $\text{TiO}_2$ , kao što su parametri sinteze (stepen zagrevanja, vrsta prekursora, vreme, atmosfera, zapremina uzorka, pH-vrednost, itd.) i karakteristike čestica (veličina, oblik, specifična površina, morfologija, prisustvo nečistoća i kiseoničnih vakancija, vreme kvašenja) (Hu

et al., 2003; Gupta & Tripathi, 2011; Hanaor & Sorrell, 2011). Za čestice manjih veličina, odnosno većih specifičnih površina, karakteristična je niža temperatura prelaza (Kumar et al., 1992; Hu et al., 2003; Li et al., 2004).

Obzirom na varijacije u veličini, obliku i kristalnoj strukturi nanokristala  $\text{TiO}_2$ , pored faznih prelaza i stabilnost određenih kristalnih formi postaje zavisna od veličine ovih nanokristala. S tim u vezi, anatas forma je termodinamički najstabilnija za veličine čestica manje od 11 nm, brukit forma za veličine između 11 i 35 nm, a rutil forma za veličine veće od 35 nm (Zhang & Banfield, 2000). Dodatno, generalno se smatra da je anatas forma stabilnija na nižim temperaturama, dok je rutil faza stabilnija na visokim temperaturama i pritiscima iznad 60 kbar (Zhang et al., 2000; Gupta & Tripathi, 2011).

Poznato je da sa smanjenjem veličine čestica dolazi do promena u kristalnoj strukturi, ali i strukturi površine nanokristala. Naime, anatas kristalnu formu nanočestica  $\text{TiO}_2$  prečnika manjeg od 20 nm karakteriše promena koordinacije površinskih atoma Ti iz oktaedarske (svaki atom Ti je koordinisan sa šest atoma O) u kvadratno-piramidalnu koordinaciju (svaki atom Ti je koordinisan sa pet atoma O), pri čemu jedna Ti-O veza postaje kraća i poseduje dvostruki karakter (Slika 3). Nepotpuno koordinisani atomi Ti na površini nanokristala  $\text{TiO}_2$  predstavljaju veoma reaktivna mesta (Chen et al., 1997; Rajh et al., 1999).



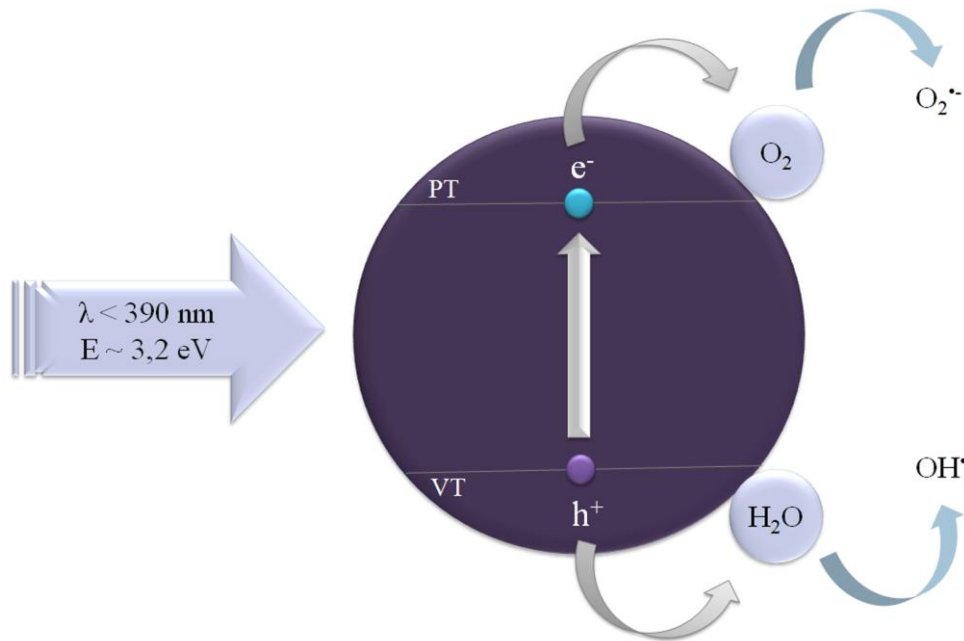
**Slika 3.** Šematski prikaz oktaedarske i kvadratno-piramidalne koordinacije nanokristala  $\text{TiO}_2$  ( $d < 20$  nm)

Smatra se da 30% atoma Ti koji su lokalizovani na površini nanočestica TiO<sub>2</sub> poseduje kvadratno-piramidalnu koordinaciju, u poređenju sa oktaedarskom koordinacijom atoma Ti u kompaktnom materijalu anatas forme (Rajh et al., 1999; Chen et al., 1999; Ruvarac-Bugarčić et al., 2005).

## 2.2. Fotokatalitička svojstva nanokristala TiO<sub>2</sub>

Poluprovodničke nanokristale TiO<sub>2</sub> karakteriše široki energetska procep (3,2 eV za anatas, 3,0 eV za rutil i 2,96 eV za brukit) zbog čega je za fotoaktivaciju TiO<sub>2</sub> neophodna primena zračenja energije veće ili jednake energetskom procepu, odnosno UV zračenje ( $\lambda < 390$  nm). Primenom zračenja odgovarajućeg intenziteta dolazi do formiranja parova elektrona i šupljina (tzv. ekscitona), odnosno do ekscitacije elektrona u valentnoj traci i njegovog prelaza iz valentne u provodnu traku (e<sup>-</sup>), uz istovremeno formiranje šupljine u valentnoj traci (h<sup>+</sup>). Smatra se da prilikom ekscitacije dolazi do prolaska nosilaca naelektrisanja kroz „ekscitonsko stanje” (e<sup>-</sup> je vezan sa h<sup>+</sup> kao kvazi-čestica), što prethodi razdvajanju naelektrisanja (Henderson, 2011). Fotostvoreni slobodni nosilaci naelektrisanja se mogu dalje rekombinovati (radijativno i neradijativno) ili nasumično migrirati na površinu TiO<sub>2</sub>, gde mogu biti ili trapovani ili stupiti u oksido-redukcione reakcije sa H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> ili drugim molekulima koji su adsorbovani na površini TiO<sub>2</sub>. Šupljina ima potencijal da oksiduje H<sub>2</sub>O, koja se može naći na površini materijala, proizvodeći pri tome hidroksil radikale (OH<sup>•</sup>). OH<sup>•</sup> radikali su veoma jaka oksidaciona sredstva i mogu lako da oksiduju bilo koje organske supstance koje se nađu u blizini, sve do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. U međuvremenu, elektron u provodnoj zoni više nema sa čim da se rekombinuje, usled čega brzo ulazi u proces redukcije O<sub>2</sub> do forme superoksidnog anjona (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) ili hidrogen-peroksida (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Superoksidni anjon u reakciji sa vodom u kiseloj sredini daje, ponovo, OH<sup>•</sup> radikal. Fotokatalitičke reakcije se uglavnom dešavaju na površini, ili na malom rastojanju od površine TiO<sub>2</sub> (Linsebliger et al., 1995; Hoffman et al., 1995; Fujishima et al., 2000, 2008; Diebold, 2003; Carp et al., 2004; Chen & Mao, 2007; Kwon et al., 2008; Gupta & Tripathi, 2011; Hanaor & Sorrell, 2011; Henderson, 2011).

Fotoaktivacija nanokristala  $\text{TiO}_2$  primenom UV zračenja je islustrovana na *Slici 4*. Opisani fundamentalni procesi, uključujući formiranje nosilaca naelektrisanja, trapovanje nosilaca naelektrisanja, rekombinaciju nosilaca naelektrisanja, kao i prenos naelektrisanja na površini, sa karakterističnom vremenskom skalom sumirani su u *Tabeli 2* (*Fujishima et al., 2008*).



**Slika 4.** Ilustracija fotoaktivacije nanokristala  $\text{TiO}_2$  UV zračenjem (VT–valentna traka; PT–provodna traka)

Za efikasno odvijanje procesa fotokatalize veoma je važno da se spreči rekombinacija elektrona i šupljina. Kompeticija procesa rekombinacije i oksido-redukcionih reakcija određuje ukupnu efikasnost fotokatalitičke aktivnosti nanokristala  $\text{TiO}_2$  (*Chen & Mao, 2007*). Svaki defekt u kristalnoj rešetki ubrzava rekombinaciju nosilaca naelektrisanja, usled čega je u procesu sinteze veoma važno postići što veći stepen kristaliničnosti. Amorfni nanokristali  $\text{TiO}_2$  iz tog razloga pokazuju lošija fotokatalitička svojstva. Osim toga, veća specifična površina vodi većoj fotokatalitičkoj aktivnosti (*Chen & Mao, 2007*). Ohtani i saradnici su istakli da se visoka fotokatalitička aktivnost  $\text{TiO}_2$  može dostići ispunjavanjem dva uslova: 1) velika specifična površina za adsorpciju i 2) visoka kristaliničnost u cilju smanjenja stepena rekombinacije  $e^-/h^+$  (*Ohtani et al., 1993; Gupta & Tripathi, 2011*). Fotoaktivnost nanokristala  $\text{TiO}_2$  zavisi i od prirode čestica, uključujući njihovu veličinu, oblik, kao i stepen aglomeracije (*Henderson, 2011*).

**Tabela 2.** Primarni procesi i karakteristična vremena u fotokatalitičkim procesima TiO<sub>2</sub>.  
Tabela adaptirana sa dozvolom iz ref. Fujishima et al., 2008. Copyright © 2008 Elsevier

Primarni proces	Karakteristično vreme	Opis uzorka
<i>Formiranje nosilaca naelektrisanja</i>		
$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$	fs	
<i>„Trapovanje” nosilaca naelektrisanja</i>		
$h^+ \rightarrow h_{tr}^+$	< 200 fs	Neporozni TiO <sub>2</sub> film
$e^- \rightarrow e_{tr}^-$	< 150 fs	
$h_{s-tr}^+ \rightarrow h_{d-tr}^+$ (relaksacija)	~ 100 ps	
$e_{s-tr}^- \rightarrow e_{d-tr}^-$ (relaksacija)	~ 500 ps	
<i>Rekombinacija nosilaca naelektrisanja</i>		
$e^- + h_{tr}^+, h^+ + e_{tr}^-, \text{ ili } e^- + h_{tr}^+$ → toplota (ili hv)	1 μs 25 μs	Neporozni TiO <sub>2</sub> film (voda) Neporozni TiO <sub>2</sub> film (vazduh)
<i>Prenos naelektrisanja na površini</i>		
	~ 300 ps (oksidacija metanola)	Neporozni TiO <sub>2</sub> film
	~ 3 ns (oksidacija 2-propanola)	Neporozni TiO <sub>2</sub> film
	< 2 μs (oksidacija vode)	Degussa P25 prah
$h^+$ (ili $h_{tr}^+$ ) + Red → Red <sup>+</sup>	Bez oksidacije vode tokom 80 μs	Neporozni TiO <sub>2</sub> film
$e_{tr}^- + O_2 \rightarrow O_2^-$	< 100 ns	Neporozni TiO <sub>2</sub> film
$e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$	10 - 100 μs	Degussa P25 prah
$e^-$ (ili $e_{tr}^-$ ) + O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	~ 10 μs	Neporozni TiO <sub>2</sub> film
$e^- + Pt \rightarrow Pt...e^-$	2,3 ps	Degussa P25 prah

Uprkos većem energetsom procepu TiO<sub>2</sub> kristalne forme anatas (3,2 eV) u poređenju sa rutilom (3,0 eV), njegove fotokatalitičke performanse se generalno smatraju superiornijim (Hanaor & Sorrell, 2011). Ovo se pripisuje manje efikasnom procesu rekombinacije, većoj mobilnosti elektrona, maloj dielektričnoj konstanti, kao i većoj gustini lokalizovanih stanja, a time i površinski adsorbovanih OH<sup>•</sup> radikala, u poređenju sa rutil formom (Carp et al., 2004; Chen & Mao, 2007; Kwon et al., 2008; Abazović, 2009; Gupta & Tripathi, 2011; Hanaor & Sorrell, 2011; Henderson, 2011). Međutim, anatas nije nužno aktivnija forma od rutila za sve fotokatalitičke procese



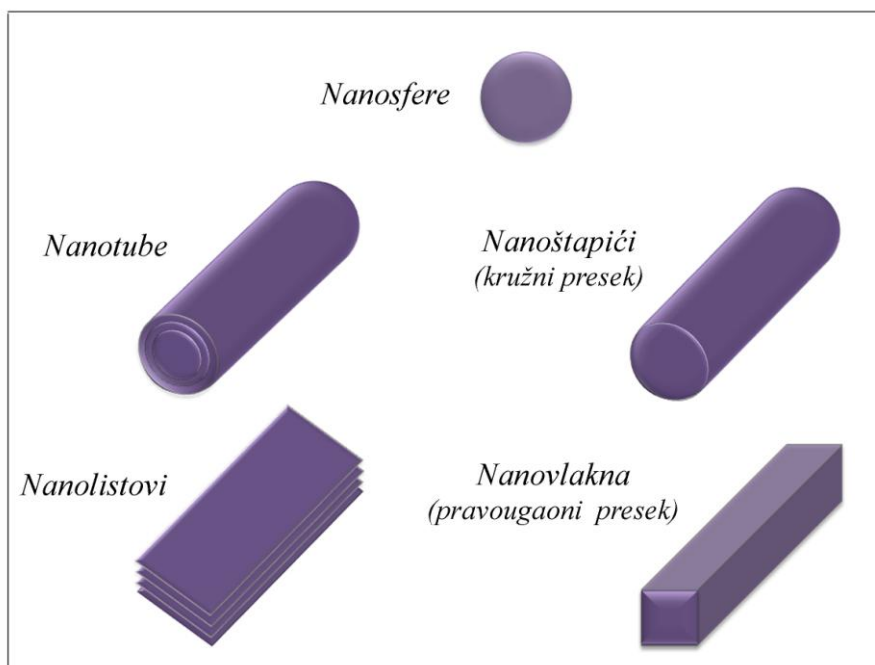
(Diebold, 2003). Naime, veliki broj studija pokazuje da nanokristali rutil forme, veličine slične anatas nanokristalima imaju uporedivu ili čak i veću fotoaktivnost (Henderson, 2011). Pored toga, sve više postaje očigledno da mešavina anatas (70-75%) i rutil (30-25%) faza pokazuje veću fotokatalitičku efikasnost u poređenju sa anatas nanokristalima TiO<sub>2</sub> (Hurum et al., 2003; Machado & Santana, 2005; Henderson, 2011; Wang et al., 2011). Sa jedne strane, smatra se da poboljšana aktivnost nanokristala Degussa P25 TiO<sub>2</sub>, kao i drugih anatas/rutil mešavina, generalno leži u efikasnijem razdvajanju elektrona i šupljina usled čega je njihova rekombinacija smanjena, većoj specifičnoj površini, kao i većem afinitetu prema organskim jedinjenjima (Hurum et al., 2003; Carp et al., 2004). Sa druge strane smatra se da razlog tome leži u karakteristikama površine između anatasa i rutila, a ne usled kooperativnog efekta njihovih individualnih fotohemijskih svojstava (mada postoji debata na ovu temu) (Henderson, 2011).

Glavno ograničenje praktične primene nanokristala TiO<sub>2</sub> jeste to što njihov energetski procep leži u UV delu spektra, koji čini samo malu frakciju energije sunčevog zračenja (~ 5%), kao i veliki stepen rekombinacije elektrona i šupljina (Chen & Mao, 2007, Fujishima et al., 2008; Kumar & Devi, 2011). Međutim, dopiranjem nanokristala jonima metala i nemetala (Ag, Au, Pt, Cu, Zn, Fe, Ni, V, N, C, F, P, S), sintezom nanokompozitnih poluprovodničkih čestica (TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnO, TiO<sub>2</sub>/CdS, TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kao i površinskom modifikacijom nanokristala TiO<sub>2</sub> (boje, enediolni ligandi i druga organska jedinjenja) omogućeno je pomeranje praga apsorpcije ka vidljivom delu spektra ( $\lambda > 390$  nm) čime je fotoaktivacija TiO<sub>2</sub> omogućena sunčevom svetlošću kao najjeftinijim izvorom fotona (Asahi et al., 2001; Diebold, 2003; Bahnemann, 2004; Chen & Mao, 2007, Fujishima et al., 2008; Seery et al., 2008; Pipelzadeh et al., 2009; Gupta & Tripathi, 2011; Kumar & Devi, 2011; Henderson, 2011; Gross et al., 2012).

Tokom izrade ove doktorske disertacije nanokristali TiO<sub>2</sub> su prevashodno korišćeni za sintezu nanočestica Ag metodom fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona na tekstilnim materijalima. Njihova uloga je bila i pružanje UV zaštitnih svojstava ispitivanim tekstilnim materijalima. Obzirom da su korišćeni nanokristali TiO<sub>2</sub> bili u obliku sfernih nanočestica i nanotuba TiO<sub>2</sub>, o njima će biti više reči u narednom poglavlju.

### 2.3. Nanokristali $\text{TiO}_2$ različitih oblika

Veličina, oblik, kao i kristalna struktura nanokristala su važni parametri za kontrolu njihovih hemijskih i optičkih svojstava, koja utiču i na njihovu katalitičku aktivnost. Mogućnost sistematske manipulacije veličinom i oblikom nanokristala oksida metala otvara nove pravce za razvijanje materijala sposobnih za efikasno razdvajanje fotoindukovanih naelektrisanja (Šaponjić *et al.*, 2005). Nanokristali  $\text{TiO}_2$  grade različite strukture, zavisno od njihove veličine i oblika. Na Slici 5 su prikazani mogući oblici nanokristala  $\text{TiO}_2$ .



**Slika 5.** *Mogući oblici nanokristala  $\text{TiO}_2$*

Različite metode se koriste za sintezu nanokristala  $\text{TiO}_2$ : kisela i bazna hidroliza, metode bazirane na micelama i inverznim micelama, hidrotermalna, solvotermalna i sonohemijska metoda, metoda direktne oksidacije, hemijska i fizička depozicija pare, elektrodepozicija, mikrotalasna metoda, kao i aerosol metoda (Carp *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2004; Addamo *et al.*, 2005; Teoh *et al.*, 2005, 2013; Wang *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2006; Bavykin *et al.*, 2006; Chen & Mao, 2007; Bavykin & Walsh, 2009a; Wong *et al.*, 2011; Dufour *et al.*, 2012).

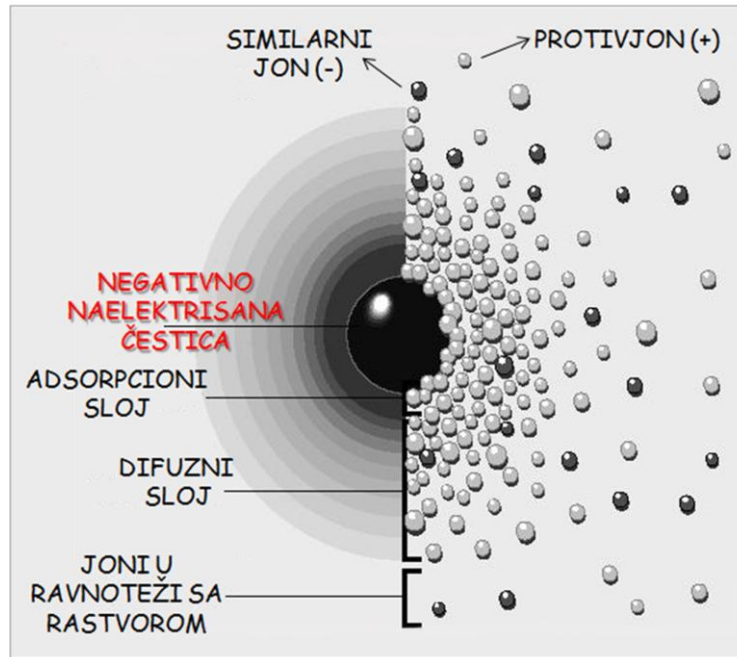
### 2.3.1. Nanočestice $\text{TiO}_2$

U okviru ove disertacije pod terminom *nanočestice*  $\text{TiO}_2$  podrazumevaju se koloidne nanočestice  $\text{TiO}_2$ .

Karakteristika koloidnih nanočestica jeste prisustvo *električnog dvojnog sloja* koji se nalazi u neposrednoj blizini naelektrisane koloidne nanočestice, te je za bolje razumevanje svojstava i ponašanja ovih nanočestica neophodno poznavanje strukture pomenutog sloja, kao i okolnosti koje mogu da utiču na njegovu strukturu.

Električni dvojni sloj čine dva osnovna sloja koja okružuju koloidnu nanočesticu: *adsorpcioni* i *difuzni* sloj (*Slika 6*). Naime, na samoj površini čestice, unutar adsorpcionog sloja, nalaze se joni koji određuju potencijal i predznak naelektrisanja koloidne čestice – ovi joni su čvrsto vezani za površinu čestice (nisu solvatisani), kreću se svuda sa naelektrisanom česticom i čine njen sastavni deo. Količina ovih jona u adsorpcionom sloju se ne menja pri promeni koncentracije elektrolita u difuznom sloju. Sa druge strane, joni suprotnog naelektrisanja od onih koji određuju predznak naelektrisanja koloidne čestice nazivaju se *protivjoni* (delom su smešteni u adsorpcionom, a delom u difuznom sloju). Joni prisutni u difuznom sloju su pokretljiviji i lako difunduju kroz granicu ovog sloja. Unutar difuznog sloja takođe mogu da se nađu i joni istoimenog naelektrisanja, kao i koloidne čestice – *similarni joni*. Debljina difuznog sloja je uslovljena jačinom električnog polja naelektrisane koloidne čestice, a proteže se sve do granica do kojih to naelektrisanje deluje. Međutim, pored toga što koloidne čestice nose izvesno naelektrisanje, smatra se da celokupan sistem ostaje elektroneutralan, obzirom da raspored jona u difuznom sloju potpuno kompenzuje naelektrisanje koloidne čestice – negativni i pozitivni joni unutar električnog dvojnog sloja se nalaze u ekvivalentnim srazmerama (*Daković, 2006*).

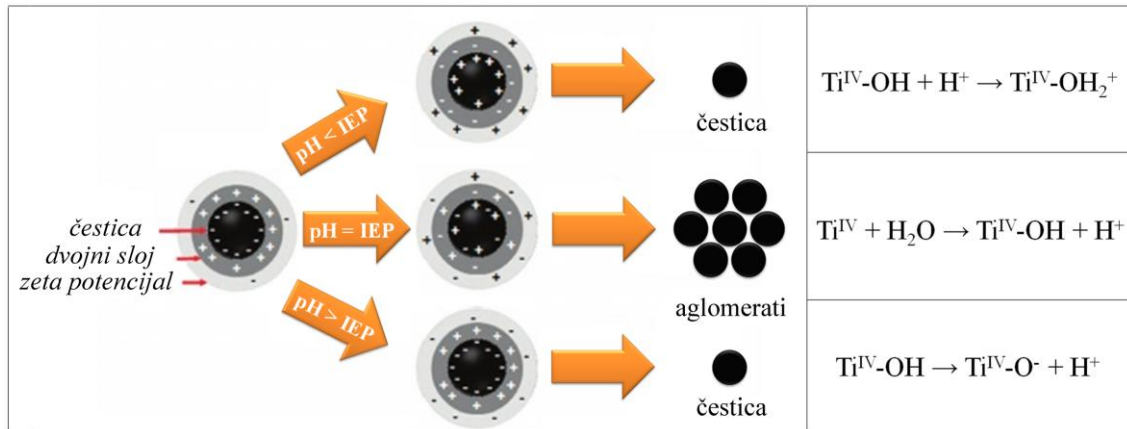
Prema Šternu, adsorpcioni sloj se sastoji iz dva dela: 1) sloj koji ima debljinu približnu prečniku adsorbovanih jona koji određuju električni potencijal i predznak naelektrisanja koloidne čestice (broj ovih jona je stalan) i 2) Šternov sloj - sadrži izvestan broj protivjona koji su za prvi sloj vezani elektrostatičkim i Van der Valsovim silama (broj ovih jona je promenljiv, zavisno od vrste i koncentracije elektrolita) i utiču na ukupno naelektrisanje koloidne čestice (*Daković, 2006*).



Slika 6. Struktura naelektrisane koloidne nanočestice

Prilikom kretanja naelektrisanih koloidnih čestica u električnom polju, dolazi do razdvajanja suprotno naelektrisanih slojeva električnog dvojnog sloja, kao i do savladavanja potencijala koji se među njima javlja u površini klizanja. Naime, kada se naelektrisana koloidna čestica kreće, ona sa sobom nosi ne samo jone koji određuju predznak njenog naelektrisanja, već i adsorbovane protivjone i deo solvatno vezanih molekula rastvarača – pored adsorpcionog, odnosno Šternovog sloja, sa česticom se kreće i deo difuznog sloja. S tim u vezi, električni potencijal koji se javlja na površini razdvajanja pri kretanju naelektrisane čestice u električnom polju, odnosno, potencijal koji se javlja između koloidne čestice i slojeva koje sobom nosi i dela difuznog sloja koji se kreće u suprotnom pravcu, naziva se *elektrokinetički* ili „zeta” potencijal. Drugim rečima, ovaj potencijal zapravo označava napon raskidanja različito naelektrisanih slojeva oko čestica pri njihovom kretanju ka suprotnim polovima (Đaković, 2006).

Površinsko naelektrisanje i hidrodinamički prečnik predstavljaju najznačajnije karakteristike koloidnih disperzija (Suttiponparnit et al., 2011). Površinsko naelektrisanje se može predstaviti na dva načina: gustom površinskog naelektrisanja ili zeta potencijalom. Tačka u kojoj gustina površinskog naelektrisanja iznosi nula naziva se *tačka nultog naelektrisanja* (engl. *point of zero charge, PZC*), dok se tačka u kojoj zeta



**Slika 7.** Šematski prikaz uticaja pH-vrednosti na naelektrisanje koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  uz odgovarajuće hemijske reakcije. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. Berg et al., 2009.

Copyright © 2009 Taylor & Francis

potencijal iznosi nula definiše kao *izoelektrična tačka* (engl. *isoelectric point, IEP*) (Morrison & Ross, 2002; Kosmulski, 2009; Suttiponparnit et al., 2011). Stabilnost koloidnih disperzija se često procenjuje određivanjem zeta potencijala, kao funkcije naelektrisanja čestica, koje zavisi od pH-vrednosti rastvora (Mandzy et al., 2005; Suttiponparnit et al., 2011).

Istraživanja pokazuju da do aglomeracije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dolazi pri pH-vrednostima blizu tačke nultog naelektrisanja, kao i da su ove nanočestice stabilne na drugim pH-vrednostima. Naime, pH-vrednost na kojoj je površina  $\text{TiO}_2$  neutralna (nanočestice dispergovane u vodi) predstavlja tačku nultog naelektrisanja ili izoelektričnu tačku ( $\text{pH} = \text{pH}_{\text{IEP}}$ ) – prisutne su neutralne površinske hidroksilne grupe  $\text{TiOH}$  i čestice imaju tendenciju ka aglomeraciji (Barakat et al., 2004; Mandzy et al., 2005; Suttiponparnit et al., 2011). Međutim, kada je  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IEP}}$  nanočestice  $\text{TiO}_2$  postaju pozitivno naelektrisane – prisutne su pozitivne površinske  $\text{TiOH}_2^+$  grupe i zeta potencijal ima pozitivnu vrednost, dok su u slučaju  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$  nanočestice  $\text{TiO}_2$  negativno naelektrisane ( $\text{TiO}^-$ ) i zeta potencijal ima negativnu vrednost. Pri veoma negativnim ili pozitivnim vrednostima zeta potencijala, čestice u disperzijama imaju tendenciju da se odbijaju jedna od druge, pri čemu ne dolazi do aglomeracije (Parks, 1965; Davis et al., 1978; Stumm & Morgan, 1996; Mandzy et al., 2005; Suttiponparnit et al., 2011; Loosli et al., 2013; Du et al., 2015). Uticaj pH-vrednosti na naelektrisanje koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  ilustrovan je na Slici 7. Vrednost IEP i aglomeracija nanočestica takođe zavise i od načina sinteze, veličine čestica, rastvarača, koncentracije

jona, kao i funkcionalnih grupa prisutnih na površini nanočestica (Mandzy *et al.*, 2005; Radoičić, 2013). Shodno tome, vrednost zeta potencijala nanočestica TiO<sub>2</sub> kreće se u širokom opsegu od 2 do 9,4 (Loosli *et al.*, 2013). IEP komercijalnog praha nanočestica TiO<sub>2</sub> Degussa P25 iznosi 6,2.

Sa druge strane, hidrodinamički prečnik je kontrolisan aglomeracijom nanočestica u vodenim sistemima. Naime, prema DLVO teoriji, stabilnost koloidnih disperzija je određena zajedničkim dejstvom odbojnih elektrostatičkih sila i privlačnih Van der Valsovih sila (Derjaguin & Landau, 1941; Verwey & Overbeek, 1948). Povećanje površinskog naelektrisanja (zeta potencijala) može pojačati elektrostatičke odbojne sile i smanjiti aglomeraciju, što posledično vodi redukciji hidrodinamičkog prečnika (Suttiaponparnit *et al.*, 2011).

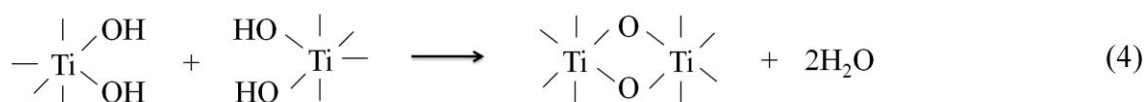
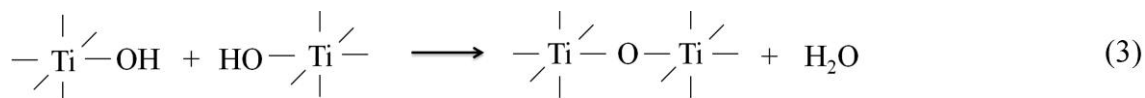
#### 2.3.1.1. Sinteza nanočestica TiO<sub>2</sub> metodom kisele hidrolize

Metoda kisele hidrolize predstavlja jedan od najčešćih postupaka za sintezu koloidnih nanočestica TiO<sub>2</sub>, pri čemu se kao prekursori u najvećem obimu koriste soli titana (titan(IV)-hlorid, TiCl<sub>4</sub>), kao i alkoksidi titana (Ti(OR)<sub>4</sub>) (Addamo *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2006; Ismagilov *et al.*, 2009).

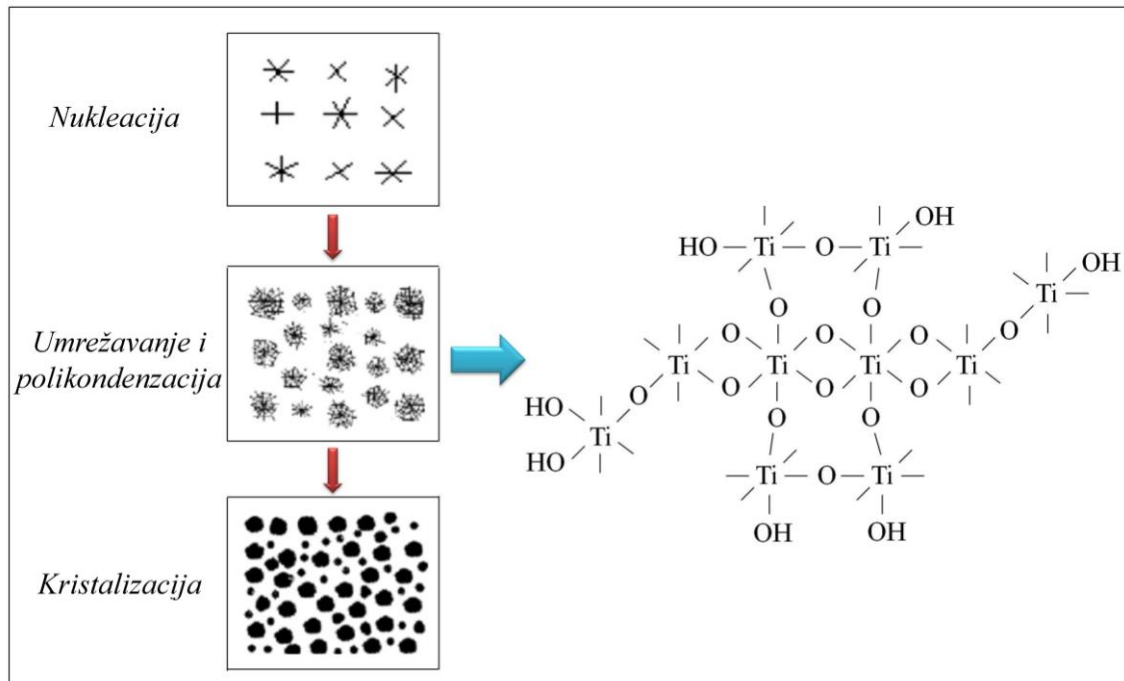
Sinteza nanočestica TiO<sub>2</sub> metodom kisele hidrolize TiCl<sub>4</sub> je vredna svake pažnje, obzirom da ovaj prekursor ima visok sadržaj Ti, nisku cenu, ne doprinosi stvaranju organskih nečistoća u finalnom proizvodu, kao ni nastajanju sporednih proizvoda, ne zahteva druge reaktante, filtraciju, kao ni termički tretman na visokoj temperaturi, a sintetisane nanočestice poseduju anatas formu i visoku fotokatalitičku efikasnost (Addamo *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2006). Smatra se da na sintezu i svojstva dobijenih nanočestica najveći uticaj imaju koncentracija TiCl<sub>4</sub>, odnos, TiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, temperatura, mešanje, kao i starenje (Addamo *et al.*, 2005; Chen *et al.*, 2006). Sinteza koloidnih nanočestica metodom kisele hidrolize TiCl<sub>4</sub> odvija se prema navedenim reakcijama (Rajh *et al.*, 1992; Šaponjić, 2000):



Smatra se da struktura sintetisanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  u najvećoj meri zavisi od koordinativnih grupa Ti(IV) kompleksnih jona (Nicholls, 1974; Cheng et al., 1995; Pottier et al., 2001; Addamo et al., 2005; Chen et al., 2006). Naime, nađeno je da se u rastvorima hlorovodonične kiseline Ti(IV) nalazi u obliku anjonskih kompleksa  $[\text{Ti}(\text{OH})\text{Cl}_5]^{2-}$  i  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$  (Nicholls, 1974; Addamo et al., 2005). U istraživanju Cheng i saradnika, pretpostavljeno je da Ti(IV) kompleksni jon ima formulu  $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_m]^{2-}$  ( $m+n=6$ ), pri čemu  $\text{H}_2\text{O}$  takođe može biti ligand (Cheng et al., 1995). Isti autori su istakli da su  $n$  i  $m$  povezani sa kiselošću i koncentracijom  $\text{Cl}^-$ -jona u rastvoru. Naime, što je veća kiselost i koncentracija  $\text{Cl}^-$ -jona u rastvoru, veće je  $m$ , a kada je kiselost mala broj -OH liganada u  $[\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_m]^{2-}$  kompleksnom jonu je veliki (Cheng et al., 1995). S tim u vezi, istraživanje Chen i saradnika ukazuje da, kada je  $\text{TiCl}_4$  rastvoren u vodi, dolazi do koordinacije atoma Ti sa  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{OH}^-$  u cilju formiranja heksakoordinisanih jona  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_n\text{Cl}_x]^{(4-n-x)}$ , pri čemu je  $m+n+x=6$  (Chen et al., 2006). Ovim korakom započinje proces nukleacije. Nakon toga dolazi do polikondenzacije OH grupa (reakcije 3 i 4), pri čemu difuzija  $\text{Cl}^-$  i  $\text{H}^+$ -jona, postepeno smanjivanje  $x$ , kao i povećanje  $n$  pospešuju polikondenzaciju (koordinisani joni teško prodiru usled spore difuzije). Kao rezultat toga, polimerni molekuli postaju razgranati, u cilju formiranja umrežene strukture (Slika 8) (Chen et al., 2006).



Smatra se da je veća verovatnoća za odigravanje reakcija polikondenzacije OH grupa prikazana reakcija 4, obzirom da su susedne OH grupe heksakoordinisanih jona na veoma bliskom rastojanju, a formiranim  $\text{TiO}_6$  oktaedrima je potrebna manja aktivaciona energija za početak kristalizacije, čime je olakšana transformacija u nanokristale. Ovo može biti važan razlog različitog načina sinteze polazeći od alkoksida titana. Naime, obzirom da je alkoksid titana tetrakoordinisan, za nukleaciju i kristalizaciju je potrebna veća aktivaciona energija, pri čemu se umrežavanjem lanaca formira amorfna polimerna struktura (Chen et al., 2006).



**Slika 8.** Šematski prikaz nastajanja koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  tokom procesa dijalize metodom kisele hidrolize. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. Chen et al., 2006.

Copyright © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

U istraživanju Addamo i saradnika smatra se da tokom rastvaranja  $\text{TiCl}_4$  u vodi, pored  $\text{H}^+$  i  $\text{Cl}^-$ -jona, dolazi do formiranja ortotitanske kiseline  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  (Addamo et al., 2005). Ukoliko je pH-vrednost veoma niska (veliki  $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$  odnosi) ukazano je da se dobijaju transparentni rastvori  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , čijim ključanjem nastupaju reakcije kondenzacije i kristalizacije, što vodi sintezi hidratiranih čestica  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

Kontrolisanje procesa hidrolize  $\text{TiCl}_4$  se postiže dijalizom, odnosno laganom difuzijom  $\text{H}^+$  i  $\text{Cl}^-$ -jona kroz membranu. Naime, ustanovljeno je da prisustvo  $\text{Cl}^-$ -jona značajno smanjuje fotokatalitičku aktivnost nanočestica  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25), verovatno usled kompeticije ovih jona u adsorpciji na aktivnim mestima sa organskim vrstama i/ili  $\text{O}_2$  (Addamo et al., 2005). Tokom dijalize pH-vrednost raste, a uklanjanje  $\text{Cl}^-$ -jona omogućava dobijanje stabilnih koloidnih disperzija (Cheng et al., 1995). Pri niskim pH-vrednostima, čestice su negativno naelektrisane i odbijaju se jedna od druge, usled čega su koloidne disperzije stabilne. Sa druge strane, postepenim uklanjanjem  $\text{H}^+$ -jona dolazi do porasta pH-vrednosti i čestice imaju tendenciju ka aglomeraciji i formiranju trodimenzionalnih polimernih mreža, odnosno gelova (Addamo et al., 2005). Dodatno, dijaliza koloidne disperzije predstavlja neophodan korak u procesu sinteze nanočestica



TiO<sub>2</sub>, obzirom da su na pH 0 - 1 prisutni klasteri titan-hidroksida malih molarnih masa, dok na pH 3 njihova koncentracija dostiže 5% od ukupne koncentracije Ti(IV) (Rajh *et al.*, 1992; Šaponjić, 2000). Termički tretman se često koristi za poboljšanje kristaliničnosti nanočestica.

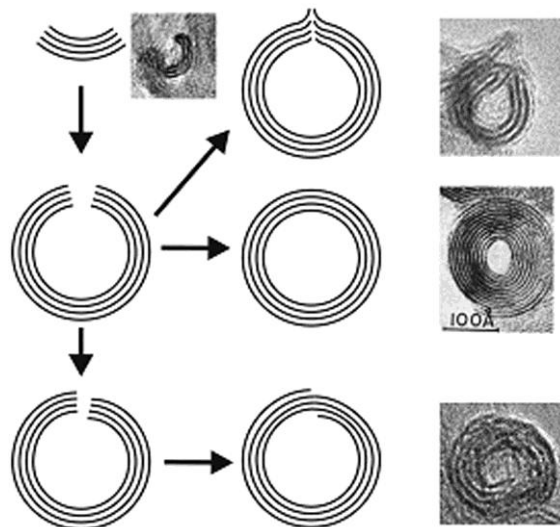
Uzorci sintetisani hidrolizom TiCl<sub>4</sub> imaju veliku specifičnu površinu i malu veličinu čestica (Addamo *et al.*, 2005). Metodom kisele hidrolize TiCl<sub>4</sub> omogućena je sinteza koloidnih nanočestica TiO<sub>2</sub> uske raspodele veličina i prosečnog prečnika ~ 4,5 nm (Radoičić, 2013).

### 2.3.2. Nanotube TiO<sub>2</sub>

Istraživanja sprovedena u poslednje dve decenije, a koja su se odnosila na nanomaterijale tubularnog oblika, inspirisana su otkrićem ugljeničnih nanotuba 1991. godine (Iijima, 1991). Za razliku od ugljeničnih nanotuba, nanotube TiO<sub>2</sub> se sintetišu jednostavnim i ekonomski isplativim hemijskim metodama, kao što je npr. hidrotermalna metoda (Bavykin & Walsh, 2009a).

Nanotube TiO<sub>2</sub> poseduju veliku specifičnu površinu zahvaljujući njihovoj karakterističnoj geometriji, koja se ogleda u dugačkoj cilindričnoj strukturi sa šupljinom u sredini koja se proteže celom dužinom. Odnos dimenzija dužina/prečnik nanotuba je obično veći od deset, a može dostići i nekoliko hiljada. Zidovi nanotuba TiO<sub>2</sub> su uvek višeslojni, pri čemu se broj slojeva kreće od 2 do 10. Na Slici 9 prikazani su mogući načini slojevitog uvijanja nanotuba (Bavykin & Walsh, 2009a, 2009b). Dodatno, moguće je i nastajanje različitog broja slojeva u dva različita zida nanotuba TiO<sub>2</sub> (Bavykin *et al.*, 2006).

Nanotube obično predstavljaju „idealno ravne cilindre” sa relativno konstantnim prečnikom. Dovoljna rastojanja između slojeva nanotuba omogućavaju ugradnju alkalnih jona (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) i nekih jona prelaznih metala (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) kao i jona retkih zemalja (Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>). Za alkalne jone iz vodenih rastvora, sve OH grupe sa unutrašnje i spoljašnje strane nanotuba, kao i između slojeva, su dostupne za interakciju (Bavykin *et al.*, 2006).

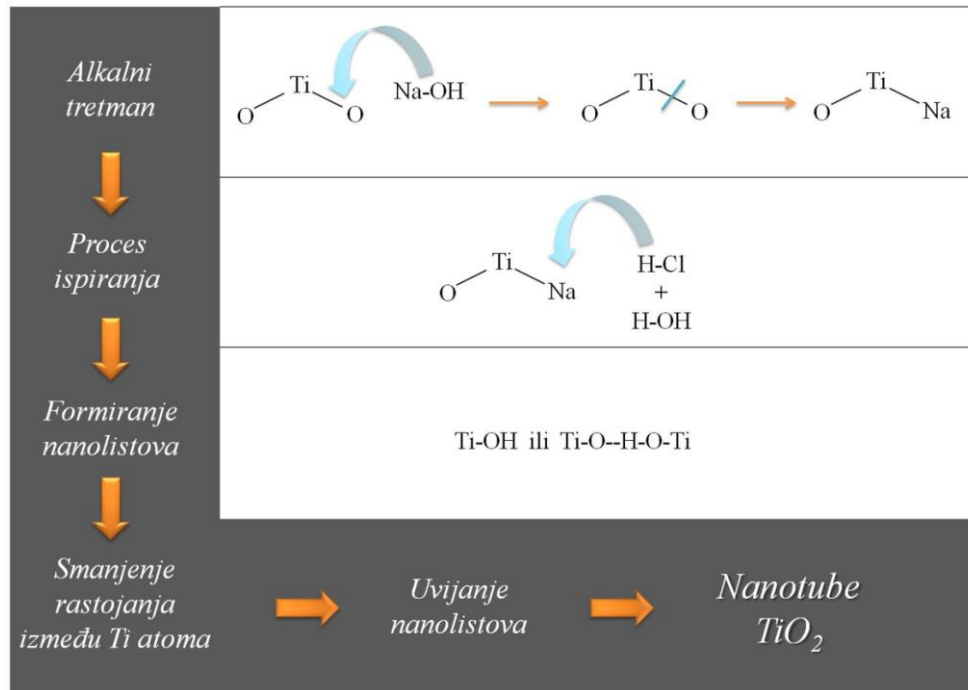


**Slika 9.** Forme slojevitog uvijanja nanotuba. Slika preuzeta sa dozvolom iz ref. Bavykin & Walsh, 2009b. Copyright © 2009 The Royal Society of Chemistry (<http://pubs.rsc.org/en/content/ebook/978-1-84755-910-4#!divbookcontent>)

#### Mehanizam formiranja nanotuba $\text{TiO}_2$

Mehanizam formiranja nanotuba  $\text{TiO}_2$  još uvek nije do detalja razjašnjen. Ključ razvoja i eksploatacije nanostrukturnih materijala leži u razumevanju kako uslovi sinteze utiču na osobine nanostrukturnih materijala u cilju kreiranja materijala specijalnih namena. Originalno, Kasuga i saradnici su razmatrali da se nanotubularna morfologija pojavljuje tokom ispiranja kiselinom nakon hidrotermalnog tretmana (Kasuga *et al.*, 1998). Neki istraživači i dalje podržavaju ovu pretpostavku (Tsai & Teng, 2006), međutim druga istraživanja jasno pokazuju da se nanotubularna morfologija formira tokom samog hidrotermalnog tretmana, ukazujući da je uloga postsintetskog ispiranja zapravo uklanjanje nečistoća (Chen *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2004). Sva saopštenja o hidrotermalnom tretmanu nanotuba  $\text{TiO}_2$  ističu da sintetisani uzorci imaju višeslojne zidove, kao i da nikada nije primećen zid jednoslojne forme (Bavykin *et al.*, 2006).

Kao što je već rečeno, smatra se da postsintetsko ispiranje kiselinom (HCl) i destilovanom vodom predstavlja dva ključna koraka za formiranje nanotubularne morfologije  $\text{TiO}_2$  (Kasuga *et al.*, 1998). Naime, usled prisustva NaOH dolazi do raskidanja Ti-O-Ti veza i formiranja Ti-O- $\text{Na}^+$  reakcionih vrsta. Tokom ispiranja kiselinom i destilovanom vodom pH-vrednost disperzije opada i dolazi do postepene



**Slika 10.** Mehanizam formiranja nanotuba  $\text{TiO}_2$  hidrotermalnom metodom. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. Wong et al., 2011. Copyright © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

zamene  $\text{Na}^+$ -jona  $\text{H}^+$ -jonom u cilju formiranja  $\text{Ti-OH}$  veza. Dehidracijom  $\text{Ti-OH}$  veza nastaju  $\text{Ti-O-Ti}$  veze ili  $\text{Ti-O---H-O-Ti}$  vodonične veze. Posledično, dolazi do smanjenja rastojanja između jednog i drugog  $\text{Ti}$  atoma, što pospešuje proces uvijanja nanolistova. Ovaj mehanizam se zasniva na smanjenju elektrostatskog odbijanja usled prisustva  $\text{HCl}$ , što za posledicu ima olakšano formiranje nanotuba  $\text{TiO}_2$  iz nanolistova nastalih prilikom hidrotermalnog tretmana (Kasuga et al., 1998; Chen & Mao, 2007; Wong et al., 2011). Na Slici 10 prikazan je mehanizam formiranja nanotuba  $\text{TiO}_2$  hidrotermalnim tretmanom (Wong et al., 2011).

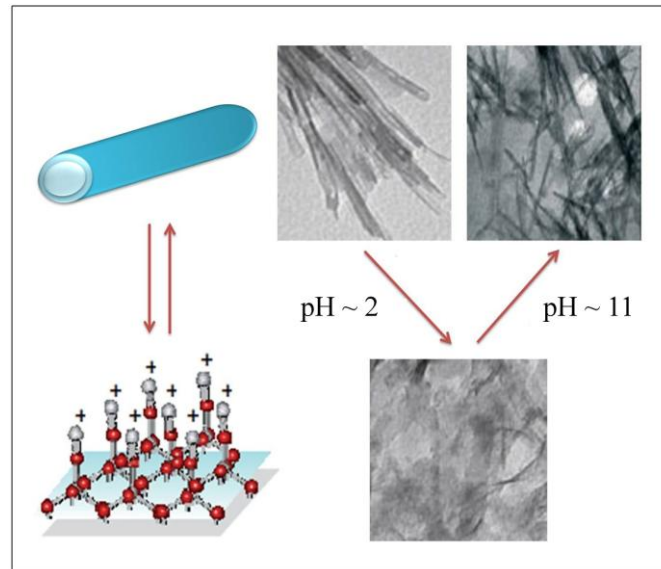
Generalno, smatra se da se mehanizam transformacije prekursora  $\text{TiO}_2$  u nanotubularnu morfologiju odigrava kroz sledeće faze: 1) postupno rastvaranje  $\text{TiO}_2$  praha praćeno epitaksijalnim rastom slojeva nanolistova, 2) raslojavanje nanolistova, 3) uvijanje nanolistova usled mehaničkog naprežanja (kao posledica mogućih različitih debljina nanolistova tokom njihovog rasta) i pakovanje nanolistova u nanotube, 4) rast nanotuba duž osa i 5) izmena  $\text{Na}^+$ -jona  $\text{H}^+$ -jonima tokom postsintetskog ispiranja i razdvajanje nanotuba (Bavykin et al., 2006; Bavykin & Walsh, 2009a). Pretpostavlja se da stepen uvijanja nanolistova utiče na prečnik rezultujućih nanotuba, međutim ne postoje jasni termodinamički ili kinetički dokazi za to (Bavykin & Walsh, 2009a).

Pokretačka sila za uvijanje nanolistova u nanotubularne strukture  $\text{TiO}_2$  može biti posledica:

- ✚ *Asimetričnog hemijskog okruženja sa obe strane nanolistova* – nejednaka koncentracija  $\text{Na}^+$  i  $\text{H}^+$ -jona sa jedne, odnosno druge strane nanolistova dovodi do neuravnoteženosti površinskog napona i viška površinske energije. U cilju kompenzacije ove neuravnoteženosti i smanjenja površinske energije sistema, dolazi do uvijanja nanolistova u nanotube (*Zhang et al., 2003; Bavykin et al., 2006*).
- ✚ *Porasta mehaničkog napona tokom rastvaranja/kristalizacije nanolistova* - tokom spontane kristalizacije i brzog rasta slojeva moguće je da debljina slojeva varira, a ova neuravnoteženost u debljini slojeva rezultuje njihovom savijanju i pakovanju u nanotube u cilju smanjenja viška površinske energije (*Bavykin et al., 2004, 2006*).
- ✚ *Prisustva površinskih defekata* - slojevi  $\text{TiO}_2$  se završavaju naizmenično pentakoordinisanim atomima Ti i nepotpuno koordinisanim atomima O, što je utvrđeno primenom spektroskopskih tehnika apsorpcije X-zraka na sinhotronskim postrojenjima (XANES i EXAFS). Kao posledica prisustva ovih defektnih mesta, dolazi do približavanja nepotpuno koordinisanih atoma Ti i O iz različitih slojeva i formiranja tubularne strukture. Postojanje nepotpuno koordinisanih atoma Ti potvrđeno je samo na površinama velike zakrivljenosti, kao što je u slučaju nanočestica dimenzija manjih od 20 nm. Nanotube  $\text{TiO}_2$  sadrže velike frakcije (~40%) nekoordinisanih površinskih stanja (*Rajh et al., 2002; Šaponjić et al., 2005*).

#### *Mehanizam odvijanja i uvijanja nanotuba*

Interesantno je pomenuti da promena pH-vrednosti okruženja površinskih atoma Ti dovodi do promene oblika nanotuba, kao i njihove kristalne strukture. Naime, pri niskim pH-vrednostima disperzije (pH ~ 2) dolazi do transformacije (odvijanja) nanotubularne strukture u planarne dvodimenzionalne strukture (nanolistove), pri čemu se kristalna struktura menja iz kvazianatas u kvazirutil. Razlog ove pojave jeste popunjavanje nekoordinisanih površinskih defektnih stanja jonima koji su sposobni da prodru u prostor između slojeva ( $\text{H}^+$  ili  $\text{Li}^+$ ) čime je inicirano odmotavanje nanotuba. Međutim, odmotavanje nanotuba uz upotrebu jona velikog prečnika ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) nije postignuto, verovatno usled poteškoća njihovog umetanja između gusto pakovanih



**Slika 11.** Reverzibilna transformacija nanotuba u nanolistove praćena faznim prelazima: anatas u rutil ( $\text{pH} \sim 2$ ) i rutil u anatas ( $\text{pH} \sim 11$ ). Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. Šaponjić *et al.*, 2005. Copyright © 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

slojeva nanotuba. Još interesantnije je da je ovaj proces reverzibilan, te sa povećanjem pH-vrednosti disperzije ( $\text{pH} \sim 11$ ) dolazi do uvijanja nanolistova u tubularne strukture  $\text{TiO}_2$  koje poseduju anatas kristalnu strukturu (Slika 11). Reverzibilna transformacija nanolistova u nanotube odigrava se usled deprotonacije nekoordinisanih površinskih defektnih stanja (Šaponjić *et al.*, 2005). Nedavno je pokazano i da proces uvijanja nanolistova u nanotube može biti iniciran i reverzibilan usled primene mehaničkog tretmana (mlevenje ili ultrazvučni tretman) na povišenim temperaturama (Bavykin & Walsh, 2009a).

#### 2.3.2.1. Sinteza nanotuba $\text{TiO}_2$ hidrotermalnom metodom

Sinteza nanotuba  $\text{TiO}_2$  hidrotermalnom metodom u jako alkalnim uslovima, koristeći disperziju komercijalnog praha  $\text{TiO}_2$ , kao prekursora, prvi put je realizovana od strane Kasuga i saradnika 1998. godine (Kasuga *et al.*, 1998). Naime, nekoliko grama nanočestičnog praha  $\text{TiO}_2$  u vodenom rastvoru 10 M NaOH može biti konvertovano u nanotube sa približno 100% efikasnošću, u opsegu temperatura 110 - 150 °C. Kao prekursori za hidrotermalnu sintezu nanotuba  $\text{TiO}_2$  mogu se koristiti sve kristalne strukture  $\text{TiO}_2$  (anatas, rutil, brukit ili amorfne forme), kao i titanati, Ti u metalnom stanju, molekularni Ti(IV) alkoksid, koloidna disperzija  $\text{TiO}_2$ , kao i Degussa P25 (Šaponjić *et al.*, 2005; Bavykin *et al.*, 2006; Bavykin & Walsh, 2009a). Izbor

prekursora može uticati na morfologiju rezultujućih nanotuba, međutim, sistematični podaci o tome nisu dostupni. Najvažniji parametri koji utiču na sintezu nanotuba TiO<sub>2</sub> hidrotermalnom metodom su temperatura i vreme trajanja sinteze, vrsta i koncentracija prekursora, kao i koncentracija rastvora NaOH.

Precizno određivanje kristalne strukture sintetisanih nanotuba TiO<sub>2</sub> je i dalje predmet mnogih istraživanja, obzirom na njihovu malu poprečnu dimenziju i uvijenu formu oko pojedinih kristalografskih osa (Bavykin & Walsh, 2009a). Saopštene kristalne strukture dobijene ovim načinom sinteze uključuju anatas, anatas-rutil, monoklinički TiO<sub>2</sub> B, kao i titanate (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> itd.) (Šaponjić et al., 2005; Bavykin & Walsh, 2009a; Jovanović et al., 2015). Smatra se da je pojava ovih različitih kristalnih formi nanotuba posledica preuređivanja TiO<sub>6</sub> oktaedara u paralelnim strukturama, koja zavisi i od prisustva različitih jona kao što su H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> i Na<sup>+</sup> (Bavykin & Walsh, 2009a). Međutim, navedene forme karakteriše nekoliko zajedničkih karakteristika: 1) dobro definisana slojevita struktura zida sa rastojanjem između slojeva od 0,7 do 0,9 nm, 2) izmena Na<sup>+</sup>-jona, smeštenih u šupljine između slojeva, H<sup>+</sup>-jonima i 3) slojevi zida nanotuba sadrže TiO<sub>6</sub> oktaedre koje dele ivice i rogljeve, gradeći cik-cak strukture (Šaponjić et al., 2005; Bavykin & Walsh, 2009a).

Pokušaji da se izbegne sinteza u autoklavu smanjivanjem temperature ispod temperature ključanja alkalnog rastvora (106 °C) najčešće rezultuju formiranjem višeslojnih nanolistova umesto nanotuba (Wei et al., 2007; Bavykin & Walsh, 2009a). Sa druge strane, nanolistovi mogu biti konvertovani u nanovlakna umesto u nanotube tokom alkalnog hidrotermalnog tretmana pri temperaturama iznad 170 °C ili uz upotrebu KOH umesto NaOH (Bavykin et al., 2006; Bavykin & Walsh, 2009a). Dodatno, individualne morfološke forme nanotuba TiO<sub>2</sub> imaju tendenciju ka aglomeraciji u sekundarne čestice (Bavykin et al., 2006). Veličina sekundarnih čestica (aglomerata nanotuba) zavisi od uslova sinteze, kao i odnosa TiO<sub>2</sub> prema NaOH tokom sinteze.

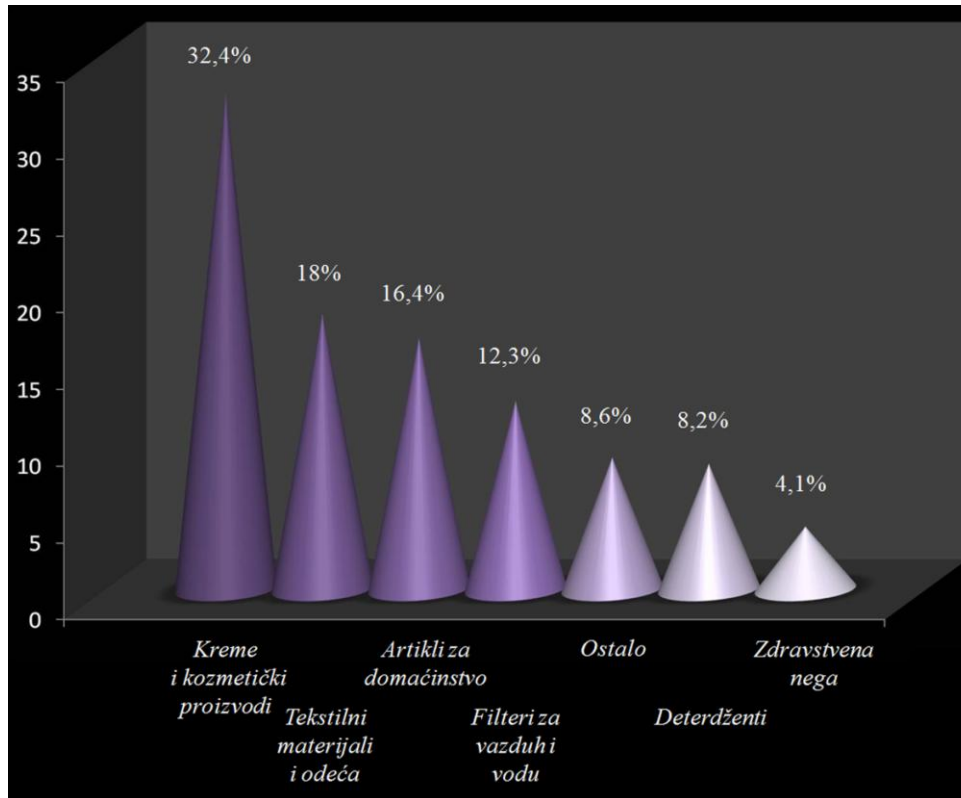
Hidrotermalnom metodom omogućena je sinteza nanotuba TiO<sub>2</sub> od 5 slojeva (razmak između slojeva ~ 0,3 nm) sa spoljašnjim prečnikom 10 - 12 nm, unutrašnjim prečnikom 3 - 4 nm i dužinom do nekoliko stotina nanometara (Šaponjić et al., 2005; Radoičić, 2013; Vranješ, 2015). U okviru ove doktorske disertacije, kao prekursor za hidrotermalnu sintezu nanotuba TiO<sub>2</sub> korišćena je anatas kristalna forma TiO<sub>2</sub>.

### 3. Nanočestice Ag

Neosporno je da se proizvodi koji sadrže nanočestice Ag nalaze u komercijalnoj upotrebi više od 100 godina (pigmenti, fotografije, tretiranje rana, provodni/antistatički kompoziti, biocidi i drugo), međutim, tek od nedavno je u upotrebi termin *nano*. Nanočestice Ag karakterišu jedinstvena fizička i hemijska svojstva, drugačija od „konvencionalnog“ Ag - jonska forma ili kompaktni materijal makroskopskih dimenzija (Nowack et al., 2011). Ova svojstva se ogledaju u povećanoj katalitičkoj aktivnosti zahvaljujući njihovoj morfologiji, odnosno prisustvu veoma reaktivnih kristalnih ravni na površini (Morones et al., 2005), kao i u velikoj specifičnoj površini koju poseduju. Shodno tome, nanočestice Ag poseduju specifična optička, električna i termička svojstva, visoku stabilnost, izuzetna antimikrobna svojstva, kao i za metale karakterističnu plazmonsku prirodu.

Jedinstvena svojstva nanočestica Ag čine ih idealnim za primenu u brojnim istraživanjima i tehnologijama. Široku komercijalnu primenu našle su u solarnim ćelijama, optičkim, hemijskim sensorima i biosenzorima, katalizatorima, molekularnoj detekciji, elektronici, tekstilnom inženjerstvu i najvažnije u polju medicine kao antimikrobni i terapijski agensi.

Nanočestice Ag se kao antimikrobni agensi u medicini koriste u cementnim kostima i drugim implantima, intravenskim kateterima, dentalnim materijalima, hirurškim maskama, rukavicama i uniformama, zavojima za rane, kao i za tretiranje rana i opekotina. S estetskog aspekta, smatra se da rane od opekotina tretirane nanočesticama Ag zarastaju brže i bez ožiljaka (Rai et al., 2009). Shodno prethodnom, antimikrobna aktivnost ovih nanočestica već je iskorišćena u mnogobrojnim komercijalnim i potrošačkim proizvodima (Slika 12) (Durán et al., 2007; Rai et al., 2009; Oldenburg et al., 2012; Prabhu & Poulose, 2012; Anjum et al., 2013; Quadros et al., 2013; Iravani et al., 2014). Takođe, pojava plazmonske rezonance u nanočesticama Ag može imati važnu ulogu u detekciji i tretmanu različitih anomalija i bolesti u ljudskom telu, između ostalog i kancera; međutim Ag je potencijalno i citotoksično.

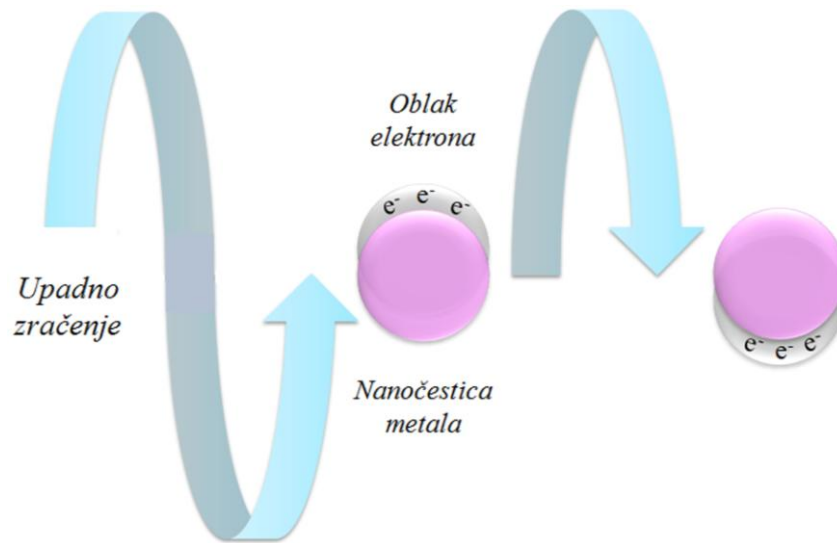


*Slika 12. Glavni komercijalni proizvodi na tržištu koji sadrže nanočestice Ag (Podaci preuzeti iz Woodrow Wilson Database, Mart 2010)*

### 3.1. Površinska plazmonska rezonanca

Nanočestice metala karakteriše velika sposobnost apsorpcije i rasejanja svetlosti, što prema Mie teoriji predstavlja posledicu koherentnih oscilacija slobodnih elektrona, usled interakcije sfernih čestica sa upadnim elektromagnetnim zračenjem specifične talasne dužine. Naime, pod uticajem elektromagnetnog polja dolazi do promene položaja centra naelektrisanja oblaka provodnih elektrona u čestici metala u odnosu na jezgro atoma, odnosno do razdvajanja elektronskog oblaka od nukleusa. Kao posledica Kulonove interakcije između elektrona i jezgra javlja se oscilovanje elektronskog oblaka u odnosu na osnovni položaj (*Slika 13*). Kolektivne oscilacije provodnih elektrona unutar čestica metala poznate su kao *površinski plazmoni* ili *površinska plazmonska rezonanca*, a ova pojava je karakteristična za sferne čestice metala prečnika manjeg od talasne dužine upadne svetlosti (*Papavassiliou, 1979; Bohren & Huffman, 1983; Kreibig, 1985; Vodnik, 2008*).





Slika 13. Površinska plazmonska rezonanca nanočestice metala

Intenzivna apsorpcija čestica metala javlja se kao posledica uspostavljene rezonance koherentnih oscilacija elektrona i upadnog elektromagnetnog polja određene frekvence, što kao rezultat daje intenzivna obojenja koloidnih disperzija nanočestica metala. Položaj i širina plazmanskog pika, a samim tim i boja koloidnih disperzija, predstavlja funkciju veličine i oblika nanočestica metala, koncentracije slobodnih elektrona, distribucije naelektrisanja u kristalu, dielektričnih svojstava nanočestica, kao i dielektrične konstante medijuma. Povećanje veličine nanočestica metala dovodi do širenja i promene položaja karakterističnog plazmanskog pika prema većim talasnim dužinama. Intenzitet apsorpcije i rasejanja plazmanskih čestica može biti preko 40 puta veći nego što je to u slučaju neplazmanskih čestica istih veličina. Površinska plazmonska rezonanca nije karakteristična za kompaktne materijale (Papavassiliou, 1979; Bohren & Huffman, 1983; Kreibig, 1985; Henglein, 1989; Vodnik, 2008; Oldenburg, 2012; <http://nanocomposix.eu/pages/plasmonics>). Prema tome, ovo svojstvo se može koristiti za potvrđivanje prisustva Ag nanometarskih dimenzija.

### 3.2. Ag kao antimikrobni agens

Ag se koristi još od drevnih vremena, kada su Grci i Rimljani čuvali vodu i vino u srebrnim posudama, kako bi se sprečilo njihovo kvarenje (Silver et al., 2006; Gupta et al., 2015), pri čemu se u medicinske svrhe koristi preko 2000 godina (Prabhu &

*Poulose, 2012*). Takođe, ostali su tragovi o običaju mornara, koji su u burad sa vodom za piće stavljali kovanice srebra, kako bi pili čistu, dezinfikovanu vodu. Srebro se već vekovima koristi za tretmane različitih tipova infekcija. Naime, tokom XVII veka, srebro-nitrat je korišćen za tretmane čireva, hroničnih rana, polnih bolesti, fistule pljuvačnih žlezda, kao i perianalne apscese (*Klasen, 2000; Gupta et al., 2015*). Tokom XIX veka nastavlja se njegova upotreba za tretiranje neonatalnog konjuktivitisa korišćenjem očnih kapi na bazi srebro-nitrata (*Klasen, 2000; Castellano et al., 2007; Rai et al., 2009; Gupta et al., 2015*). Međutim 1940-ih, nakon što je otkriven penicilin, upotreba srebra za tretmane bakterijskih infekcija je minimalizovana (*Chopra, 2007; Rai et al., 2009*). Dvadeset godina kasnije, srebro-nitrat ponovo dobija na značaju u tretiranju opekotina, zahvaljujući antibakterijskim svojstvima prema *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa* (*Rai et al., 2009*). Nekoliko godina kasnije srebro-nitrat počinje da se kombinuje sa sulfonamidom u cilju pripreme kreme srebro-sulfadiazina, koja se koristila kao veoma efikasno antibakterijsko sredstvo u tretiranju opekotina (*Rai et al., 2009; Gupta et al., 2015*).

Dobro je poznato da  $\text{Ag}^+$ -joni i jedinjenja na bazi Ag predstavljaju veoma moćne antimikrobne agense širokog spektra delovanja, obzirom da snažne antimikrobne efekte pokazuju prema 650 različitih vrsta patogenih mikroorganizama (*Kim et al., 2007; Kang et al., 2016*). Ag u metalnom stanju je inertno, međutim usled reakcija sa vlagom prisutnom na koži i/ili fluidima iz rana postaje jonizovano (*Rai et al., 2009*). Jonizovano Ag je veoma reaktivno, obzirom da dovodi do strukturnih promena u ćelijskom zidu bakterija, što konačno vodi deformaciji i odumiranju ćelije (*Feng et al., 2000; Rai et al., 2009*). Međutim, glavno ograničenje upotrebe  $\text{Ag}^+$ -jona kao antimikrobnih agenasa predstavlja njihova olakšana deaktivacija, usled mogućnosti taloženja i građenja kompleksa (*Hwang et al., 2012*), što se može prevazići primenom nanočestica Ag. Pored toga,  $\text{Ag}^+$ -joni, usled oksidacije na vazduhu, dovode do generalno neprihvatljivog obojenja tekstilnih materijala (boja prelazi iz bele u crno-braon) (*Radetić, 2013*). Ova ograničenja se mogu prevazići primenom nanočestica Ag (*Kim et al., 2007, Radetić, 2013*).

### 3.3. Antimikrobna aktivnost nanočestica Ag

Usled epidemija različitih zaraznih bolesti izazvanih mnoštvom patogenih bakterija i razvojem njihove rezistentnosti prema antibioticima i biocidima, mnogi istraživači su fokusirani na pronalaženje novih, efikasnih antimikrobnih agenasa (Sondi & Salopek-Sondi, 2004; Morones et al., 2005; Kim et al., 2007; Rai et al., 2009). Zašto nanočestice nude poboljšana svojstva u poređenju sa klasičnim organskim antimikrobnim agensima? Jedan od razloga leži u velikoj specifičnoj površini nanočestica koja je dostupna bakterijama, što sa sobom povlači i njihovu veću reaktivnost u poređenju sa većim česticama kompaktnog materijala (Morones et al., 2005; Pal et al., 2007; Rai et al., 2009; Hajipour et al., 2012). Razmatrajući hipotetički slučaj uniformnih i sfernih nanočestica, redukcija veličine čestica sa  $\sim 10 \mu\text{m}$  na  $10 \text{ nm}$  će povećati dodirnu površinu za faktor  $10^9$  (Pal et al., 2007). Smatra se da se nanočestice Ag u opsegu veličina  $1 - 10 \text{ nm}$  vezuju za površinu ćelijske membrane i sposobne su da prodru u unutrašnjost bakterije (Morones et al., 2005). Pored toga, nanočestice metala dimenzija  $\sim 5 \text{ nm}$  pokazuju elektronske efekte, koji su definisani kao promene u lokalnoj elektronskoj strukturi površine kao funkcija veličine čestica – ovi efekti povećavaju reaktivnost površine nanočestica metala (Raimondi et al., 2005).

Smatra se da nanočestice Ag ubijaju bakterije tokom veoma kratkog vremenskog perioda (30 min), kao i da su 2 - 5 puta efikasnije od drugih formi Ag (Anjum et al., 2013). Poređenjem antimikrobne aktivnosti nanočestica Ag i  $\text{Ag}^+$ -jona, u studiji Panáček i saradnika saopštene su MIC vrednosti Ag prema *Candida albicans*:  $\sim 0,1 \mu\text{g/ml}$  (nanočestice Ag) i  $0,42 \mu\text{g/ml}$  ( $\text{Ag}^+$ -joni) (Panáček et al., 2009). U istraživanju Krishnaraj i saradnika MIC vrednosti nanočestica Ag i  $\text{AgNO}_3$  prema *Escherichia coli* iznosile su, redom, 10 i  $20 \mu\text{g/ml}$  (Krishnaraj et al., 2010).

Pregledom literature je ustanovljeno da nanočestice Ag predstavljaju veoma efikasna antimikrobna sredstva kada je reč o: (a) bakterijama, kao što su: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermis*, *Leuconostoc mesenteroides*, *Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecium*, *Klebsiella mobilis* i *Klebsiella pneumoniae*, *Streptococcus pyogenes*, *Salmonella typhi*, *Vibrio cholerae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas putida* (b) gljivicama, kao što su: *Candida albicans*, *Candida glabrata*, *Candida tropicalis*, *Candida parapsilosis*, *Aspergillus niger*, *Saccharomyces cerevisiae*,

*Trichophyton mentagrophytes* i *Penicillium citrinum*, c) virusima, kao što su: Hepatitis B, HIV-1, grip, herpes, respiratorni sinicijalni virus (RSV), kao i virus majmunskih boginja i (d) algama, kao što je *Chlamydomonas reinhardtii* (Marambio-Jones & Hoek, 2010; Panáček et al., 2009; Rai & Bai, 2011; Hajipour et al., 2012; Vazquez-Muñoz et al., 2014).

MIC vrednosti nanočestica Ag kreću se u opsegu: 3 - 180 µg/ml za *E. coli*, 5 - 120 µg/ml za *S. aureus* (Cho et al., 2005; Ruparelia et al., 2008) i 0,1 - 42 µg/ml za *C. albicans* (Panáček et al., 2009; Kim et al., 2009; Vazquez-Muñoz et al., 2014). Obzirom da antimikrobna aktivnost nanočestica zavisi od koncentracije i veličine nanočestica, strukturnih karakteristika mikroorganizma, početne koncentracije mikroorganizma, kao i soja odgovarajućeg mikroorganizma (Pal et al., 2007; Ruparelia et al., 2008; Panáček et al., 2009), MIC vrednosti nanočestica Ag mogu značajno varirati, a navedene su prikazane ilustracije radi.

### 3.3.1. Faktori koji utiču na antimikrobnu aktivnost nanočestica Ag

Toksičnost nanočestica Ag prema mikroorganizmima uslovljena je faktorima kao što su: veličina, oblik, kristaliničnost, specifična površina, stabilnost, površinsko naelektrisanje, rastvorljivost i koncentracija nanočestica, kao i faktorima okruženja: pH-vrednost rastvora, redoks reakcije, jonske sile, jonski sastav, prisustvo liganada, divalentnih katjona i makromolekula (Sondi & Salopek-Sondi, 2004; Morones et al., 2005; Pal et al., 2007; Rai et al., 2009; Marambio-Jones & Hoek, 2010; Xiu et al., 2012). U Tabeli 3 prikazani su neki od najvažnijih faktora koji utiču na antimikrobnu aktivnost nanočestica Ag.

Aktivnost nanočestica Ag je uslovljena njihovom veličinom, obzirom da je potvrđeno da samo nanočestice prečnika ~ 1 - 10 nm pokazuju direktnu interakciju sa bakterijama, što je ustanovljeno HAADF-STEM merenjima (engl. *High-Angle Annular Dark-Field - Scanning Transmission Electron Microscopy*) (Morones et al., 2005). Specifična površina takođe određuje i proizvodnju reaktivnih kiseoničnih vrsta – pri istoj koncentraciji Ag, nanočestice dimenzija od 15 nm proizvode više reaktivnih kiseoničnih vrsta u poređenju sa nanočesticama dimenzija od 30 i 50 nm (Carlson et al., 2008; Marambio-Jones & Hoek, 2010).

Oblik nanočestica Ag takođe utiče na njihovu toksičnost (Rai et al., 2009). Naime, trouglaste zarubljene nanočestice Ag ispoljavaju bolju antimikrobnu aktivnost prema *E. coli* u poređenju sa sfernim i štapičastim nanočesticama, obzirom da sadrže više (1 1 1) kristalnih ravni (Pal et al., 2007). Velika gustina atoma u (1 1 1) kristalnim ravnima povećava reaktivnost, a samim tim i toksičnost nanočestica Ag prema mikroorganizmima (Morones et al., 2005; Pal et al., 2007). U istraživanju Pal i saradnika, saopštene su količine nanočestica Ag različitih oblika, pri kojima pokazuju inhibitorno dejstvo prema *E. coli*: 1 µg (zarubljene trouglaste nanočestice), 12,5 µg (sferne nanočestice) i 50 - 100 µg (štapičaste nanočestice) (Pal et al., 2007).

Istraživanje Morones i saradnika je ukazalo da je koncentracija nanočestica Ag koja sprečava rast bakterija različita za sve tipove ispitanih bakterija (*E. coli*, *S. typhi*, *P. aeruginosa* i *V. cholerae*), kao i da pri koncentracijama iznad 75 µg/ml nije primećen značajan rast nijedne bakterije (Morones et al., 2005). Predloženo je da jačina vezivanja nanočestica za bakterije zavisi od specifične površine za interakciju (Morones et al., 2005). U studiji Panáček i saradnika, nađeno je da nanočestice Ag pokazuju snažnu aktimikrobnu aktivnost prema patogenim *Candida* spp. (*Candida albicans*, *Candida tropicalis* i *Candida parapsilosis*) pri koncentracijama od približno 1 µg/ml Ag (Panáček et al., 2009).

**Tabela 3.** Faktori koji utiču na antimikrobnu aktivnost nanočestica Ag.  
Tabela adaptirana sa dozvolom iz ref. Marambio-Jones & Hoek, 2010.  
Copyright © 2010 Springer Science+Business Media B.V.

Faktor	Tendencija	Moguće objašnjenje
Veličina čestice	Manje čestice imaju tendenciju da poboljšaju antibakterijska svojstva	Kako veličina opada, veći broj atoma ostaje na površini, dostupan za interakcije sa bakterijama ili za oslobađanje veće količine Ag <sup>+</sup> -jona
Stabilnost čestice	Veća stabilnost – veća antibakterijska aktivnost	Nestabilne nanočestice imaju tendenciju da formiraju agregate, usled čega je specifična površina smanjena i gustina dostupnih atoma na površini manja
Oblik čestice	Čestice oblika koji sadrže više (111) kristalnih ravni, kao što su zarubljene trouglaste čestice, pokazuju bolju antibakterijsku aktivnost	(111) kristalne ravni sadrže veću gustinu atoma, te je više atoma dostupno za interakcije (Morones et al. 2005; Pal et al., 2007)

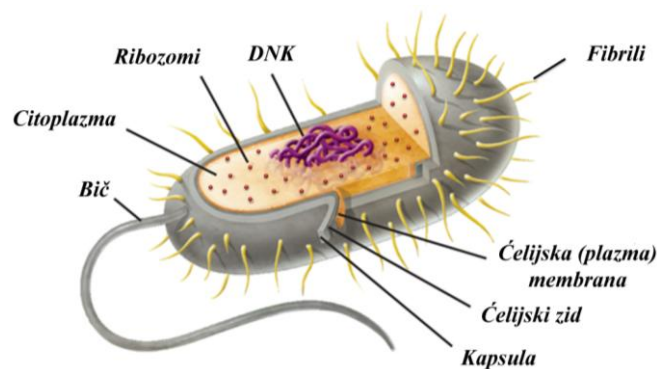
Obzirom da je u okviru ovog istraživanja testirana antimikrobna aktivnost tekstilnih nanokompozita na bazi nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  prema bakterijama *E. coli* i *S. aureus*, kao i gljivici *C. albicans*, a uzevši u obzir da se antimikrobna aktivnost sintetisanih nanokompozita pripisuje isključivo nanočesticama Ag, više reči biće o potencijalnim mehanizmima antibakterijske i antifungalne aktivnosti nanočestica Ag (Poglavlja 3.3.2. i 3.3.3.).

### 3.3.2. Antibakterijska aktivnost nanočestica Ag

U okviru ovog istraživanja antibakterijska aktivnost je testirana prema Gram-negativnoj bakteriji *E. coli* i Gram-pozitivnoj bakteriji *S. aureus*, pa je prema tome u narednim poglavljima objašnjena sama struktura ćelijskog zida Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija (Poglavlje 3.3.2.1.), zatim razlike u inhibitornom dejstvu nanočestica Ag na Gram-pozitivne i Gram-negativne bakterije (Poglavlje 3.3.2.2.), kao i mogući mehanizmi antibakterijske aktivnosti nanočestica Ag (Poglavlje 3.3.2.3.).

#### 3.3.2.1. Struktura ćelijskog zida Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija

Bakterije pripadaju prokariotskim mikroorganizmima. Prokariotske ćelije karakteriše odsustvo membrana ćelijskih organela, te genetički materijal (DNK) ovih ćelija pluta „slobodno” u citoplazmi. Karakterističnu strukturu prokariotske ćelije čini kapsula, ćelijski zid, ćelijska (plazma) membrana, citoplazma, DNK, ribozomi, bič i fibrili (Slika 14), a mogu biti prisutne i druge citoplazmatične inkluzije, kao i spoljašnja membrana.



Slika 14. Karakteristična struktura prokariotske ćelije

Ćelijski zid bakterija je dizajniran tako da obezbedi snagu, krutost i oblik ćelije, kao i da štiti ćeliju od prekida osmoze i mehaničkog oštećenja (Hajipour et al., 2012). Ćelijski zid svih bakterija sadrži jedinstveni tip peptidoglukana, odnosno umreženog polimera disaharida (glukana) i amino-kiselina (peptida), koji se naziva murein (Todar, 2005). Osobine bakterija, a prema tome i načini njihove destrukcije, su veoma specifični i zavise od vrste bakterija. U zavisnosti od strukture njihovog ćelijskog zida, prisutnih komponenata, kao i funkcije, naučnik Christian Gram je bakterije podelio u dve matične kategorije: Gram-pozitivne (+) i Gram-negativne (-) bakterije (Feng et al., 2000; Todar, 2005; Morones et al., 2005; Cabeen & Jacobs-Wagner, 2005; Lazić, 2010; Hajipour et al., 2012):

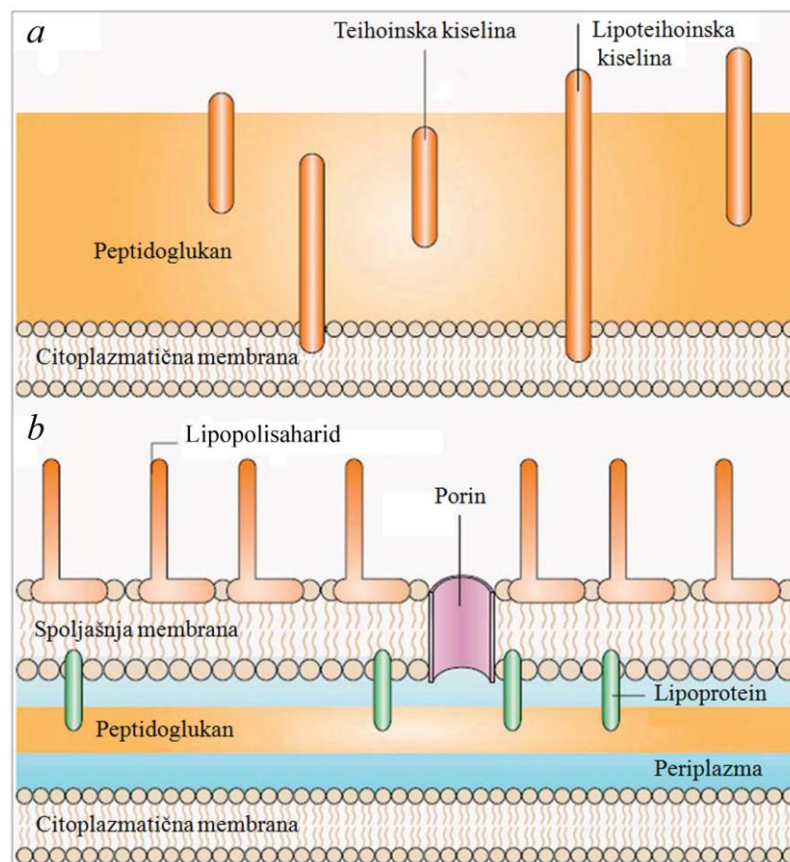
*Gram-pozitivne bakterije* (one koje zadržavaju ljubičastu kristal violet boju tokom postupka bojenja po Gramu) imaju deblji ćelijski zid (15 - 80 nm), koji se skoro u potpunosti sastoji od više slojeva peptidoglukana. Specifičnost ćelijskog zida ove vrste bakterija je prisustvo teihinske kiseline u peptidoglukanu. Za razliku od ove kiseline, lipoproteinska kiselina se pruža i u citoplazmatičnu membranu. *S. aureus* pripada Gram-pozitivnim bakterijama.

*Gram-negativne bakterije* (one koje ne zadržavaju ljubičastu kristal violet boju i boje se crvenom bojom safranin) imaju relativno tanak ćelijski zid (do 10 nm), koji se sastoji od jednog sloja peptidoglukana okruženim spoljašnjom membranom (Todar, 2005). Spoljašnja membrana ovih bakterija sadrži karakteristične komponente - lipopolisaharide, što pojačava negativno naelektrisanje ćelijske membrane; takođe sadrži i proteine porine. Periplazmatični prostor odvaja sloj peptidoglukana od spoljašnje i unutrašnje (citoplazmatične) membrane. *E. coli* pripada Gram-negativnim bakterijama.

### 3.3.2.2. Razlike inhibitornog dejstva nanočestica Ag na Gram-pozitivne i Gram-negativne bakterije

Istraživanja su pokazala da su primećene izvesne razlike u dejstvu nanočestica Ag i Ag<sup>+</sup>-jona na Gram-negativnu bakteriju *E. coli* i Gram-pozitivnu bakteriju *S. aureus*, koje se ogledaju u manje izraženim morfološkim promenama ćelija *S. aureus*. Naime, *S. aureus* ima mnogo jači odbrambeni sistem prema nanočesticama Ag i Ag<sup>+</sup>-

-jonima, u poređenju sa *E. coli* (Feng et al., 2000; Morones et al., 2005; Kim et al., 2007; Lazić, 2010). Ključna strukturna razlika ogleda se u sloju peptidoglukana u ćelijskoj membrani: Gram-negativne bakterije imaju tanak sloj peptidoglukana (~ 2 - 3 nm) između citoplazmatske membrane i spoljne membrane, dok Gram-pozitivne bakterije nemaju spoljnu membranu, ali im je peptidoglukanski sloj debljine oko 30 nm (Morones et al., 2005). Deblji sloj peptidoglukana štiti ćeliju od prodiranja nanočestica Ag i Ag<sup>+</sup>-jona u citoplazmu. Struktura ćelijskog zida Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija prikazana je na Slici 15.



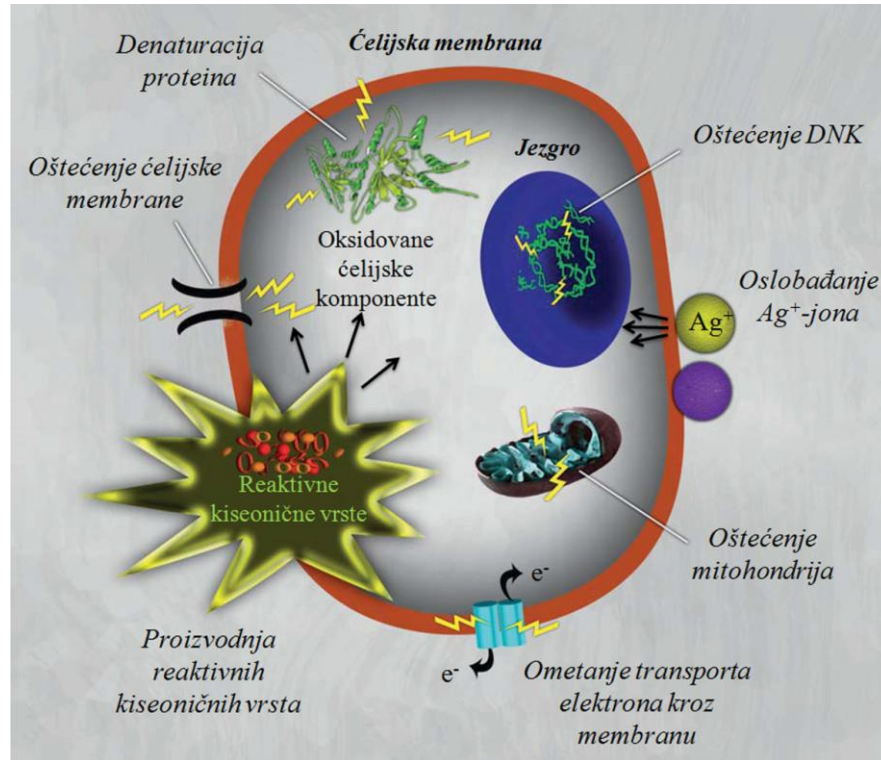
**Slika 15.** Struktura ćelijskog zida (a) Gram-pozitivnih i (b) Gram-negativnih bakterija. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. Cabeen & Jacobs-Wagner, 2005. Copyright © 2005 Rights Managed by Nature Publishing Group

### 3.3.2.3. Mehanizam antibakterijske aktivnosti nanočestica Ag

Uprkos enormnom broju istraživanja koja opisuju delotvorne antimikrobne efekte nanočestica Ag, relativno mali broj studija pokušava da objasni mehanizme



antibakterijske aktivnosti ovih nanočestica. Kao rezultat toga, mehanizmi nisu u potpunosti razjašnjeni i usaglašeni, a često mogu biti i kontradiktorni. Ilustracija mogućih interakcija između nanosrebra i bakterijskih ćelija prikazana je na Slici 16.



**Slika 16.** Ilustracija mogućih mehanizama toksičnosti nanočestica Ag prema bakterijama.

Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. Hajipour et al., 2012.

Copyright © 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Detaljnim pregledom literature ustanovljene su preovlađujuće pretpostavke potencijalnih mehanizama antibakterijskog dejstva nanočestica Ag i predlažu se sledeće kombinacije ovih pretpostavki:

- 1) Nanočestice veličina u opsegu 1 - 10 nm se vezuju za površinu ćelijske membrane, čime je drastično ometeno njeno pravilno funkcionisanje: permeabilnost i respiracija (Morones et al., 2005; Rai et al., 2009; Marambio-Jones & Hoek, 2010).
- 2) Usled velikog afiniteta Ag (nanočestica i Ag<sup>+</sup>-jona) prema sumporu (npr. tiolne grupe ćelijskih proteina i enzima) ili fosforu (npr. iz DNK) ovo mogu biti prioriteta mesta za vezivanje Ag, što posledično vodi deaktiviranju vitalnih proteina i enzima, kao i ometanju replikacije DNK (Feng et al., 2000; Morones

- et al., 2005; Rai et al., 2009; Marambio-Jones & Hoek, 2010; Rai & Bai, 2011; Prabhu & Poulouse, 2012).*
- 3) Nanočestice Ag oslobađaju  $\text{Ag}^+$ -jone koji imaju dodatni doprinos antimikrobnoj aktivnosti (*Feng et al., 2000; Morones et al., 2005; Rai et al., 2009; Oldenburg, 2012*). Usled dejstva  $\text{Ag}^+$ -jona na bakterije dolazi do skupljanja citoplazmatske membrane i njenog odvajanja od ćelijskog zida; kao mehanizam odbrane formira se regija male molekulske mase u centru bakterije (aglomerisani DNK lanci) kojim se bakterija štiti od  $\text{Ag}^+$ -jona i prodiranja toksičnih materija (*Feng et al., 2000*). Smatra se da su oslobođeni  $\text{Ag}^+$ -joni, kao i  $\text{Ag}_2\text{O}$  prisutan na površini ovih nanočestica, u stvari odgovorni za njihovu antimikrobnu aktivnost (*Sondi & Salopek-Sondi, 2004*).
  - 4) Direktna interakcija nanočestica Ag i ćelijske membrane, što za posledicu ima formiranje pora u ćelijskom zidu i membrani, prodiranje nanočestica Ag u unutrašnjost bakterije usled povećanja permeabilnosti membrane, odvajanje membrane od citoplazme, ispuštanje intraćelijskog sadržaja, kao i gubitak sposobnosti replikacije (*Morones et al., 2005; Sondi & Salopek-Sondi, 2004; Rai et al., 2009; Marambio-Jones & Hoek, 2010; Rai & Bai, 2011; Prabhu & Poulouse, 2012*).
  - 5) Nanočestice Ag i njihovi joni mogu da proizvode slobodne radikale (reaktivne kiseonične vrste) unutar i izvan bakterijskih ćelija, što rezultuje uvođenjem oksidativnog stresa u mikroorganizme, nepovratnim oštećenjem lipida membrane, mitohondrija i DNK i konačno odumiranjem ćelije (*Kim et al., 2007; Marambio-Jones & Hoek, 2010; Rai & Bai, 2011; Prabhu & Poulouse, 2012; Hajipour et al., 2012*).
  - 6) Elektrostatičke interakcije između negativno naelektrisanih bakterijskih ćelija i pozitivno naelektrisanih nanočestica (*Hamouda & Baker, 2000; Stoimenov et al., 2002; Dibrov et al., 2002; Raffi et al., 2008*).
  - 7)  $\text{Ag}^+$ -joni, čak i pri mikromolarnim koncentracijama, ometaju transport elektrona, vezuju se za kiseonik i azot esencijalnih bioloških molekula, inhibiraju enzime respiratornog lanca, ometaju propustljivost membrane za protone i fosfate, dok veće koncentracije  $\text{Ag}^+$ -jona reaguju, kako sa komponentama citoplazme, tako i sa nukleinskim kiselinama (*Rai & Bai, 2011; Hajipour et al., 2012*).

Narušavanjem permeabilnosti ćelijske membrane, nanočestice prodiru u unutrašnjost ćelija izazivajući bilo koji od, ili čitavu kaskadu, opisanih efekata (Marambio-Jones & Hoek, 2010).

Mehanizmi koji podrazumevaju interakciju nanočestica Ag sa biomolekulima, prisutnim i u prokariotskim i u eukariotskim ćelijama, ukazuju potencijalno na neselektivnost - pored antibakterijskog dejstva moguća je i citotoksičnost.

#### Otpuštanje $Ag^+$ -jona sa površine nanočestica Ag

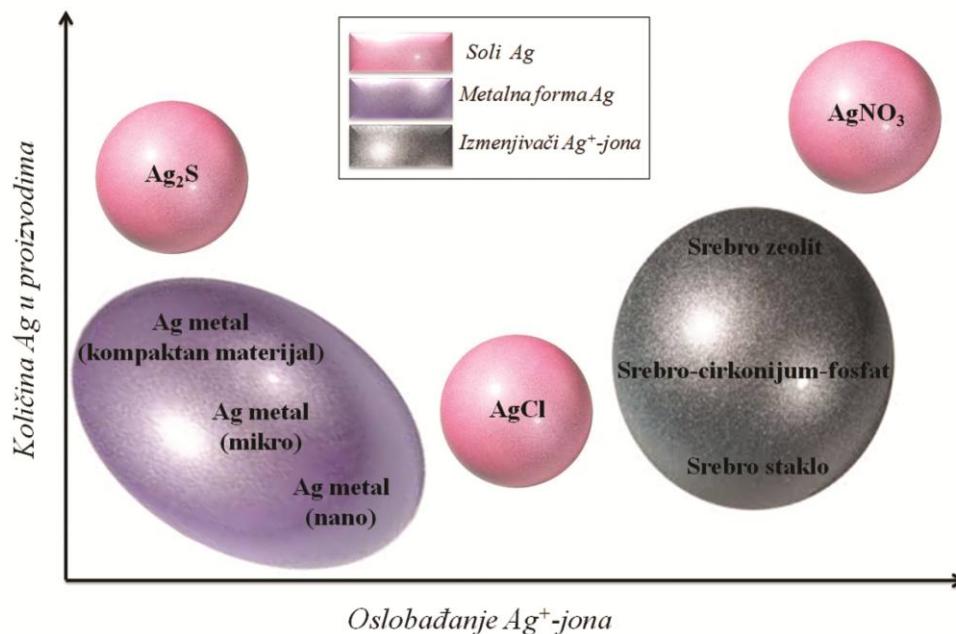
Kao što je već napomenuto, jedan od ključnih mehanizama za antimikrobnu aktivnost nanočestica Ag baziran je na otpuštanju  $Ag^+$ -jona sa njihove površine. Osobađanje  $Ag^+$ -jona, kao posledica oksidacije površinskog sloja nanočestica Ag u prisustvu  $O_2$  (Choi et al., 2008), praćeno je ometanjem pravilnog funkcionisanja ćelije, kao i kaskadom intraćelijskih reakcija (Marambio-Jones & Hoek, 2010; Nowack et al., 2011; Hajipour et al., 2012). Mogući mehanizam otpuštanja  $Ag^+$ -jona sa površine nanočestica Ag prikazan je jednačinom 5 (Choi et al., 2008):



Količina izmerenih slobodnih  $Ag^+$ -jona u pomenutom istraživanju bila je približno 2,2% ukupne količine Ag u suspenziji nanočestica. U studiji Lok i saradnika sadržaj od 0,1% ukupne količine Ag u suspenzijama delimično oksidovanih nanočestica Ag pripisuje se  $Ag^+$ -jonima (Lok et al., 2007; Choi et al., 2008; Marambio-Jones & Hoek, 2010).

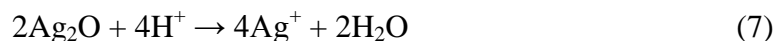
Potencijal oslobađanja  $Ag^+$ -jona različitih jedinjenja Ag ilustrovan je na *Slici 17* (Nowack et al., 2011). Naime, predstavnici dva ekstremna slučaja otpuštanja  $Ag^+$ -jona su soli Ag:  $Ag_2S$  (veoma nerastvorno jedinjenje - mali potencijal otpuštanja  $Ag^+$ -jona) i  $AgNO_3$  (potpuno rastvorno jedinjenje – maksimalni potencijal otpuštanja  $Ag^+$ -jona). Supstance koje sadrže  $Ag^+$ -jone unutar matrica (zeoliti, staklo, cirkonijum-fosfat) pokazuju veliki potencijal oslobađanja  $Ag^+$ -jona, samo neznatno manje u poređenju sa  $AgNO_3$ . Sa smanjenjem veličine čestice metalne forme Ag kompaktnog materijala do mikrometarskih i nanometarskih dimenzija, potencijal oslobađanja  $Ag^+$ -jona raste, obzirom na povećanje specifične površine i činjenicu da se kinetika rastvaranja Ag

može menjati sa smanjenjem veličine čestice (Nowack *et al.*, 2011). Pored veličine čestica, stepen oslobađanja  $\text{Ag}^+$ -jona je funkcija i temperature (veća temperatura ubrzava rastvaranje), kao i izloženosti kiseoniku, sumporu i svetlosti (Oldenburg, 2012).



**Slika 17.** Oslobađanje  $\text{Ag}^+$ -jona i količina Ag u proizvodima za različite biocidne formulacije Ag. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. Nowack *et al.*, 2011.  
Copyright © 2011 American Chemical Society

U okviru istraživanja Xiu i saradnika zaključeno je da nanočestice Ag pokazuju zanemarljivu antimikrobnu aktivnost prema *E. coli*, u poređenju sa otpuštenim  $\text{Ag}^+$ -jonima, na osnovu izvođenja eksperimenata u aerobnim i anaerobnim uslovima (Xiu *et al.*, 2012). Naime, nanočestice Ag mogu biti oksidovane u vodenom rastvoru izloženom vazduhu, što rezultuje oslobađanjem  $\text{Ag}^+$ -jona u kiselim uslovima (Liu & Hurt, 2010; Xiu *et al.*, 2012):



Prema tome, isti autori su ustanovili da pri anaerobnim uslovima ne dolazi do oslobađanja  $\text{Ag}^+$ -jona, što ukazuje na različite puteve toksičnosti nanočestica Ag i oslobođenih  $\text{Ag}^+$ -jona (Xiu *et al.*, 2012). Nanočestice Ag koje nisu izložene vazduhu i čije su interakcije sa mikroorganizmima izvedene pri anaerobnim uslovima mogu uticati

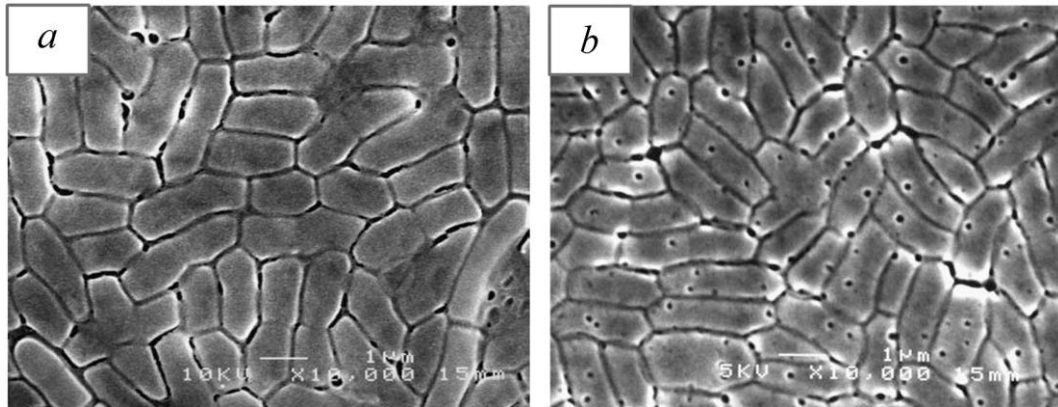
na mikroorganizme samo kroz specifične efekte samih čestica, međutim u pomenutom istraživanju nije potvrđena njihova antibakterijska aktivnost. Naime, nanočestice Ag nisu pokazale merljivu antibakterijsku aktivnost sve do koncentracija koje su ~ 6000 i 7500 puta veće od minimalne smrtonosne (letalne) koncentracije (engl. *Minimum Lethal Concentration, MLC*) samih Ag<sup>+</sup>-jona (0,025 mg/l) pri istim eksperimentalnim uslovima (Xiu et al., 2011, 2012). Sa druge strane, pod aerobnim uslovima pokazana je poboljšana toksičnost, što ukazuje da oslobođeni Ag<sup>+</sup>-joni imaju značajan antimikrobni efekat i pri veoma malim koncentracijama (µg/l), obzirom da oksidativno rastvaranje nanočestica pod aerobnim uslovima povećava koncentraciju rastvornih Ag<sup>+</sup>-jona.

Studija Feng i saradnika ispitivala je antibakterijski efekat Ag<sup>+</sup>-jona na *E. coli* i *S. aureus*, pri čemu je ustanovljeno da dolazi do inhibicije rasta obe vrste bakterije (Feng et al., 2000). U oba slučaja, primećeni su isti fenomeni pod uticajem Ag<sup>+</sup>-jona: došlo je do skupljanja citoplazmatične membrane i njenog odvajanja od ćelijskog zida, kao i do kondenzacije molekula DNK i lokalizacije oblasti male molekulske mase u sredini ćelije, pri čemu su Ag<sup>+</sup>-joni detektovani unutar ćelija. Formiranje regije male molekulske mase u centru bakterije predstavlja mehanizam odbrane kojim bakterija aglomeriše DNK lance, štiteći ih na taj način od Ag<sup>+</sup>-jona (Feng et al., 2000). Sa druge strane, stvaranje ove oblasti nije zabeleženo u slučaju nanočestica Ag (Morones et al., 2005). Pored navedenih fenomena, primećene su razlike u inhibitornom dejstvu Ag<sup>+</sup>-jona na ove dve vrste bakterija, ukazujući na veću otpornost *S. aureus* u poređenju sa *E. coli*. Isti autori predložili su mogući mehanizam aktivnosti Ag<sup>+</sup>-jona na *E. coli* i *S. aureus*. Naime, Ag<sup>+</sup>-joni prodiru kroz ćelijski zid bakterije i ulaze u ćelije. Međutim, neke ćelije prirodno štite molekule DNK od oštećenja prevodeći ih iz relaksirane (sposobnost replikacije DNK) u kondenzovanu formu, zbog čega oni gube sposobnost replikacije (usled veoma niske metaboličke aktivnosti, bakterije su „žive” ali nisu sposobne da rastu i da se dele) (Feng et al., 2000).

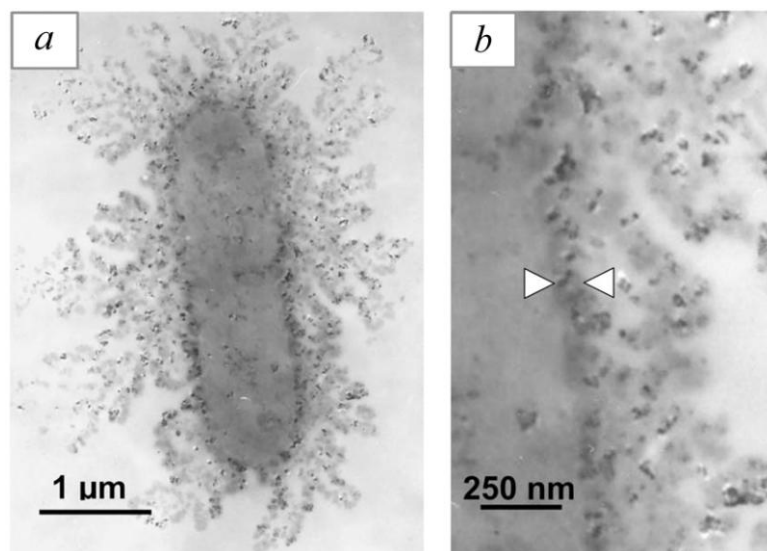
*Direktan uticaj nanočestica Ag na ćelijsku membranu*

Nanočestice Ag imaju mogućnost da se vežu za ćelijski zid bakterija, nakon čega prodiru kroz njega, što dovodi do strukturnih promena u ćelijskoj membrani i njenoj destabilizaciji, koja se ogleda u promeni permeabilnosti ćelijske membrane i konačno odumiranju ćelije (Rai & Bai, 2011; Prabhu & Poulouse, 2012). Naime, ukazano je da nanočestice Ag dimenzija manjih od 10 nm stvaraju pore na bakterijskom ćelijskom zidu (Rai & Bai, 2011). Takođe je istaknuto da nanočestice Ag reaguju sa ćelijskom membranom bakterija i sposobne su da prodru u unutrašnjost ćelije (Marambio-Jones & Hoek, 2010). U slučaju *V. cholerae*, *P. aeruginosa* i *S. typhi*, nađeno je da se samo nanočestice dimenzija manjih od 10 nm vezuju za membranu bakterijskih ćelija, ili su zapažene unutar ćelija (Morones et al., 2005). TEM analizom je pokazano da se nanočestice Ag vezuju za ćelije *E. coli* i prodiru u njih i takođe su sposobne da izazovu formiranje pora u ćelijskoj membrani (Sondi & Salopek-Sondi, 2004; Choi et al., 2008).

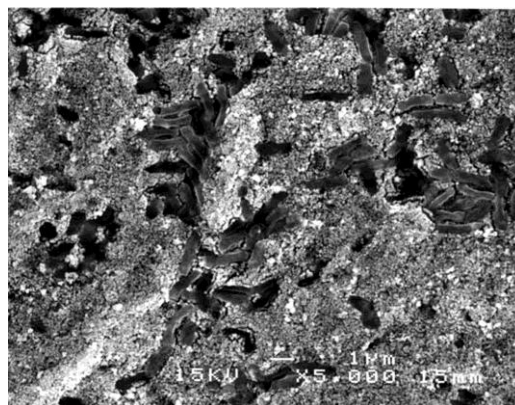
U okviru studije Sondi & Salopek-Sondi dokazan je direktan uticaj nanočestica Ag na ćelije *E. coli* (Sondi & Salopek-Sondi, 2004). Naime, SEM mikrofotografije tretiranih ćelija *E. coli* ukazale su na značajne promene u njihovoj morfologiji, obzirom da je došlo do ozbiljnog oštećenja koje se ogledalo u formiranju pora u ćelijskom zidu bakterije (Slika 18). S tim u vezi, EDAX analiza je potvrdila inkorporaciju nanočestica Ag u membrane tretiranih bakterijskih ćelija. TEM analiza je jasno pokazala da su nanočestice Ag akumulirane u membrani, pri čemu su neke od njih uspešno prodrle u ćelije, a takođe je uočeno propuštanje intraćelijskih supstanci i aglomeracija nanočestica na površini bakterije (Slika 19). Pored toga, SEM analiza je pokazala makroskopske agregate nanočestica Ag, kao i odumrle bakterijske ćelije (Slika 20). Navedene strukturne promene vode povećanju permeabilnosti membrane, što za posledicu ima nesposobnost bakterijskih ćelija da pravilno regulišu transport kroz membranu i finalno vodi odumiranju ćelija (Klabunde et al., 1996).



**Slika 18.** SEM mikrofotografije (a) netretiranih ćelija *E. coli* i (b) ćelija *E. coli* tretiranih nanočesticama Ag ( $c = 50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ). Slika preuzeta sa dozvolom iz ref. Sondi & Salopek-Sondi, 2004. Copyright © 2004 Elsevier Inc. All rights reserved.

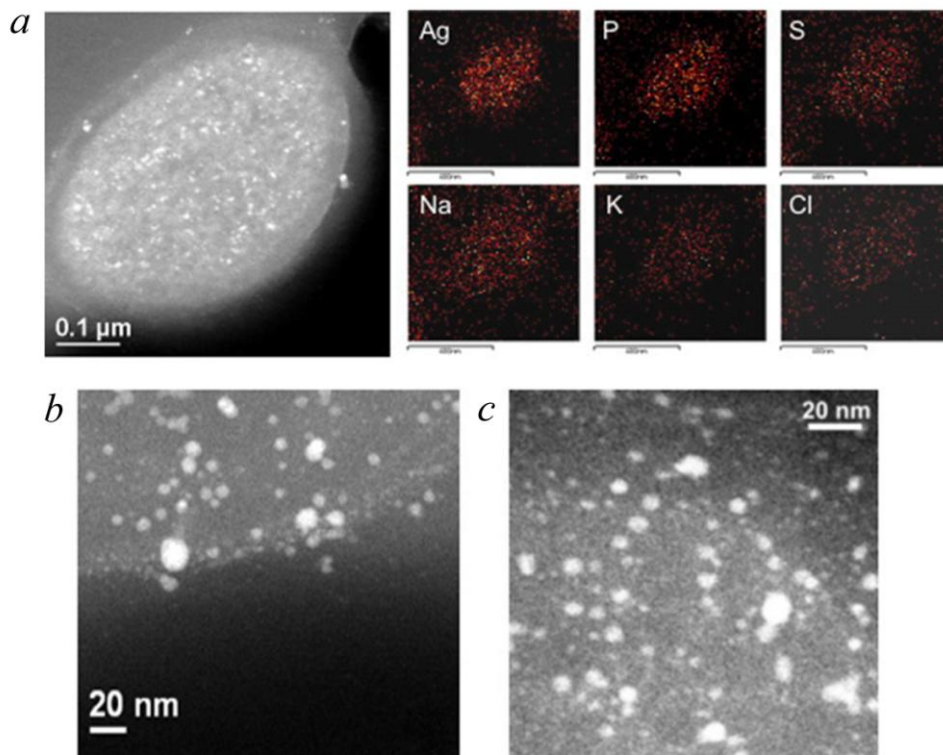


**Slika 19.** (a) TEM mikrofotografija ćelije *E. coli* tretirane nanočesticama Ag ( $c = 50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) i (b) uvećan prikaz membrane ove ćelije. Slika preuzeta sa dozvolom iz ref. Sondi & Salopek-Sondi, 2004. Copyright © 2004 Elsevier Inc. All rights reserved.



**Slika 20.** SEM mikrofotografija bakterija i agregata nanočestica. Slika preuzeta sa dozvolom iz ref. Sondi & Salopek-Sondi, 2004. Copyright © 2004 Elsevier Inc. All rights reserved.

U okviru istraživanja Morones i saradnika ispitan je uticaj nanočestica Ag u opsegu veličina 1 - 100 nm na Gram-negativne bakterije, uključujući *E. coli*, pomoću elektronske mikroskopije (STEM, HAADF) (Morones *et al.*, 2005). STEM analizom je potvrđeno prisustvo nanočestica Ag u ćelijskoj membrani, kao i u unutrašnjosti bakterije, dok je EDS metodom u okviru TEM analize ustanovljena dobra distribucija nanočestica Ag u ćeliji (Slika 21a-c). Autori su istakli da su za membranu vezane samo individualne čestice, dok jasna interakcija aglomerata čestica sa ćelijskom membranom nije zabeležena. Dodatno, obzirom da su nanočestice koje su nađene u unutrašnjosti ćelija bile slične veličine nanočesticama vezanim za membranu, može se zaključiti da samo čestice koje reaguju sa membranom mogu da prodru u unutrašnjost bakterije. Promene u morfologiji membrane bakterija, kao i mogućeg oštećenja izazvanog interakcijom nanočestica sa DNK, uticaće na vitalne procese samih bakterija: respiratorni lanac i deobu ćelija, što na kraju vodi odumiranju ćelije (Morones *et al.*, 2005).



**Slika 21.** a) Levo: prisustvo nanočestica Ag u membrani i unutrašnjosti ćelije *E. coli*; Desno: elementarno mapiranje EDS analizom, b) nanočestice Ag u membrani *E. coli*, c) nanočestice Ag u unutrašnjosti *E. coli*. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. Morones *et al.*, 2005.

Copyright © 2005 IOP Publishing



### Interakcije Ag sa fosforom i sumporom

Pretpostavlja se da je veliki afinitet Ag prema sumporu i fosforu ključni element njegove antibakterijske aktivnosti (Rai & Bai, 2011). Naime, Ag (slaba kiselina) ima veliku tendenciju da reaguje sa sumporom ili fosforom (slabe baze) (R-S-R, R-SH, RS<sup>-</sup>, PR<sub>3</sub>) od kojih se najvećim delom sastoje ćelije (Morones et al., 2005; Pal et al., 2007; Prabhu & Poulouse, 2012). Generalno, smatra se da se nanočestice prečnika manjeg od 20 nm vezuju za proteine koji sadrže sumpor u membrani ćelijskog zida, što vodi većoj permeabilnosti membrane i odumiranju ćelije (Pal et al., 2007; Rai & Bai, 2011).

Takođe je predloženo da oslobođeni Ag<sup>+</sup>-joni sa površine nanočestica Ag mogu da reaguju sa fosforim grupama u DNK, što rezultuje deaktivacijom replikacije DNK, ili sa tiolnim grupama respiratornih i transportnih proteina, što vodi inhibiciji funkcije enzima (Gupta & Silver, 1998; Matsumura et al., 2003; Marambio-Jones & Hoek, 2010). Interakcijom Ag<sup>+</sup>-jona sa enzimima koji učestvuju u respiratornim lančanim reakcijama (npr. dehidrogenaza, DHA), dolazi do razdvajanja respiracije od sinteze adenozin-trifosfata (ATP) (Marambio-Jones & Hoek, 2010). Dodatno, zabeleženo je da Ag<sup>+</sup>-joni povećavaju učestalost mutacija DNK tokom lančanih reakcija polimerizacije (Yang et al., 2009; Marambio-Jones & Hoek, 2010).

### Elektrostatičke interakcije

Postoje podaci u literaturi koji ističu da su elektrostatičke interakcije između negativno naelektrisanih bakterijskih ćelija i pozitivno naelektrisanih nanočestica ključne za antibakterijsku aktivnost nanočestica (Hamouda & Baker, 2000; Stoimenov et al., 2002; Dibrov et al., 2002; Raffi et al., 2008). Naime, pri biološkim pH-vrednostima, celokupna površina bakterija je negativno naelektrisana usled disocijacije karboksilnih i drugih grupa u membrani (Stoimenov et al., 2002; Morones et al., 2005). Međutim, ovaj mehanizam ne objašnjava interakciju bakterija sa negativno naelektrisanim nanočesticama Ag<sup>+</sup>, usled čega se smatra da je ovaj mehanizam manje verovatan od recimo mehanizma koji se zasniva na interakciji Ag sa tiolnim grupama proteina (Marambio-Jones & Hoek, 2010).

<sup>1</sup> Negativno naelektrisanje nanočestica Ag je moguće ostvariti uz odgovarajuće modifikacije njihove površine (Sharonova et al., 2015; Abbaszadegan et al., 2015).

### Proizvodnja reaktivnih kiseoničnih vrsta

Jedan od mogućih mehanizama antibakterijske aktivnosti nanočestica Ag naveden je u istraživanju Kim i saradnika, gde je istaknuto da je inhibicija *E. coli* i *S. aureus* posledica nastajanja slobodnih radikala od strane nanočestica Ag (Kim et al., 2007). Prisustvo slobodnih radikala na površini nanočestica Ag potvrđeno je ESR (engl. *Electron Spin Resonance*) analizom. Naime, metali mogu imati ulogu katalizatora i proizvoditi reaktivne kiseonične vrste u prisustvu rastvorenog O<sub>2</sub> (Stohs & Bagchi, 1995). U ovom kontekstu, nanočestice Ag mogu da katalizuju reakcije sa O<sub>2</sub> i na taj način doprinesu proizvodnji viška slobodnih radikala (Marambio-Jones & Hoek, 2010). Reaktivne kiseonične vrste predstavljaju prirodne sporedne proizvode metabolizma, međutim višak njihove proizvodnje ili nekontrolisano stvaranje može izazvati oksidativni stres i uticaj na lipide membrane, usled čega dolazi do oštećenja membrane i narušavanja njenog pravilnog funkcionisanja, oštećenja mitohondrija i DNK i konačno odumiranja ćelije (Kim et al., 2007; Marambio-Jones & Hoek, 2010).

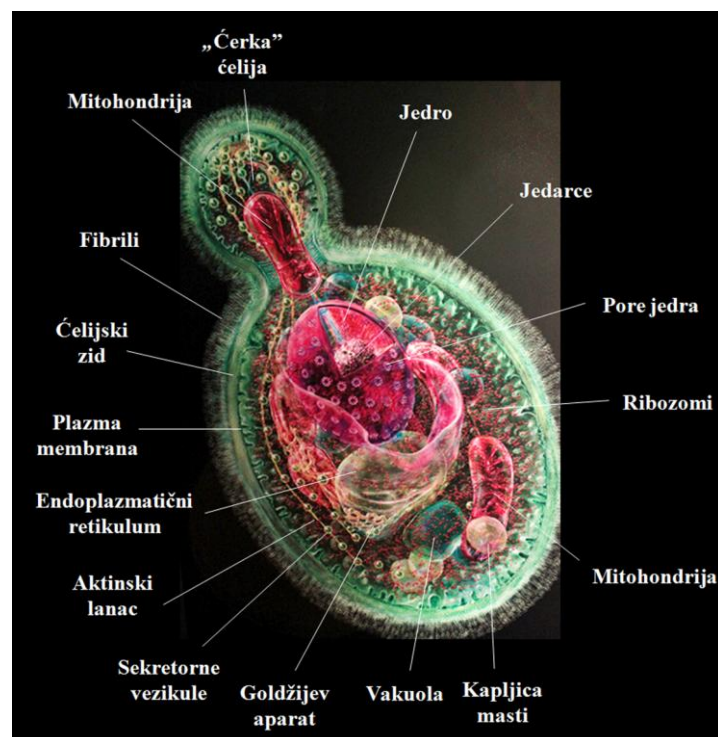
Dodatno, oslobođeni Ag<sup>+</sup>-joni sa površine nanočestica Ag ili, Ag<sup>+</sup>-joni hemisorbovani na njihovoj površini, mogu takođe biti odgovorni za proizvodnju reaktivnih kiseoničnih vrsta, služeći kao akceptori elektrona (Marambio-Jones & Hoek, 2010). U skladu sa tim, smatra se da će u bakterijskim ćelijama Ag<sup>+</sup>-joni verovatno pospešiti proizvodnju slobodnih reaktivnih kiseoničnih vrsta ometanjem enzima respiratornog lanca, usled direktnih interakcija sa tiolnim grupama ovih enzima (Park et al., 2009; Marambio-Jones & Hoek, 2010).

#### 3.3.3. Antifungalna aktivnost nanočestica Ag

Obzirom da je tokom izrade ove disertacije antifungalna aktivnost nanočestica Ag testirana prema gljivici *C. albicans*, više reči u narednom tekstu biće o strukturnim karakteristikama ovog mikroorganizma i potencijalnim mehanizmima antifungalne aktivnosti nanočestica Ag.

### 3.3.3.1. Strukturne karakteristike gljivica

Za razliku od *E. coli* i *S. aureus*, koje se svrstavaju u bakterije, *C. albicans* pripada gljivicama - eukariotskim mikroorganizmima. Prema tome, struktura *C. albicans* je složenija, u poređenju sa strukturom bakterija, i mnogo je sličnija humanim ćelijama (Slika 22). Naime, jasno oblikovano jedro je okruženo membranom, a pored toga uočljive su i druge ćelijske organele obuhvaćene membranom: mitohondrije, Goldžijev aparat, endoplazmatski retikulum itd. (Schaechter, 2009). Dodatno, prisutan je veliki broj ribozoma, zatim vakuole, vezikule, kapljice masti, aktinski lanac sa sekretornim vezikulama i dr. Unutar ćelijskog zida nalazi se fosfolipidni dvojni sloj sa povezanim proteinima koji okružuje ćeliju (plazma membrana). Ćelijski zid *C. albicans* je koherentne strukture, čije su glavne komponente polisaharidi (do 80% - mahom glukan i hitin), proteini (6 - 10%), kao i lipidi (3 - 10%) (Ruiz-Herrera et al., 1994; Chaffin et al., 1998; de Groot et al., 2004; Lazić, 2010). Naelektrisanje ćelija *C. albicans* je negativno, zahvaljujući prisustvu fosfornih ostataka vezanih za polisaharide, kao i karboksilnih grupa proteina (Cole & Hoch, 1991).



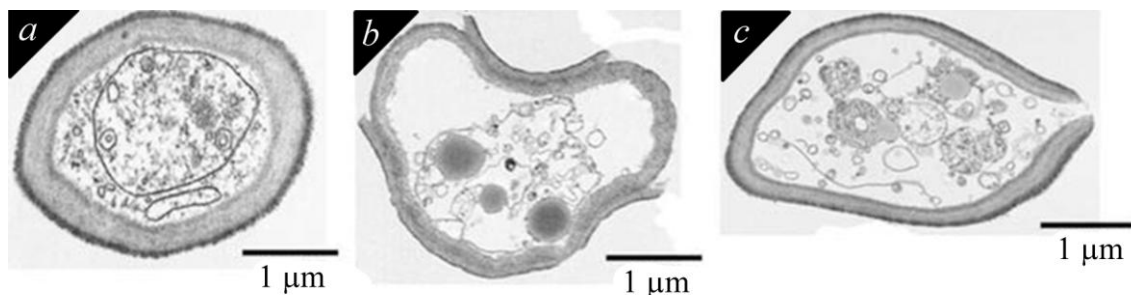
Slika 22. Struktura ćelije *C. albicans*

(modifikovano sa web sajtova: <http://www.rkm.com.au/FUNGI/Candida.html> i <http://www.futurity.org/yeast-reveals-secret-of-hitchhiker-mutations/>)

### 3.3.3.2. Mehanizam antifungalne aktivnosti nanočestica Ag

Za razliku od mnoštva predloženih mehanizama antibakterijske aktivnosti nanočestica Ag prema *E. coli* i *S. aureus*, antifungalni mehanizam ovih nanočestica je uglavnom nepoznat. Naime, pregledom dostupne literature je tek u nekolicini radova ukazano na potencijalne mehanizme delovanja nanočestica Ag prema *C. albicans* (Kim *et al.*, 2009; Hwang *et al.*, 2012; Vazquez-Muñoz *et al.*, 2014).

U okviru istraživanja Kim i saradnika TEM analizom je potvrđen uticaj nanočestica Ag na ćelije *C. albicans*, obzirom da je došlo do destrukcije integriteta membrane (Kim *et al.*, 2009). Naime, uočene su promene u strukturi membrane ovih ćelija, što je okarakterisano pojavom rupa u njihovom ćelijskom zidu, kao i pora u plazma membrani (Slika 23a-c). Kao posledica navedenih strukturnih promena u membrani *C. albicans*, inhibirana je reprodukcija ovih ćelija pupljenjem (engl. *budding*), što konačno vodi odumiranju ćelije (Kim *et al.*, 2009). Međutim, usled malog uveličanja, lociranje nanočestica izvan i unutar ćelija ove gljivice nije omogućeno (Vazquez-Muñoz *et al.*, 2014).



**Slika 23.** TEM mikrofotografije ćelija *C. albicans* (a) kontrolna netretirana ćelija, (b) ćelija tretirana rastvorom nanočestica Ag ( $c = 170 \mu\text{g/ml}$ ) i (c) ćelija tretirana rastvorom nanočestica Ag ( $c = 400 \mu\text{g/ml}$ ). Slika preuzeta sa dozvolom iz ref. Kim *et al.*, 2009.

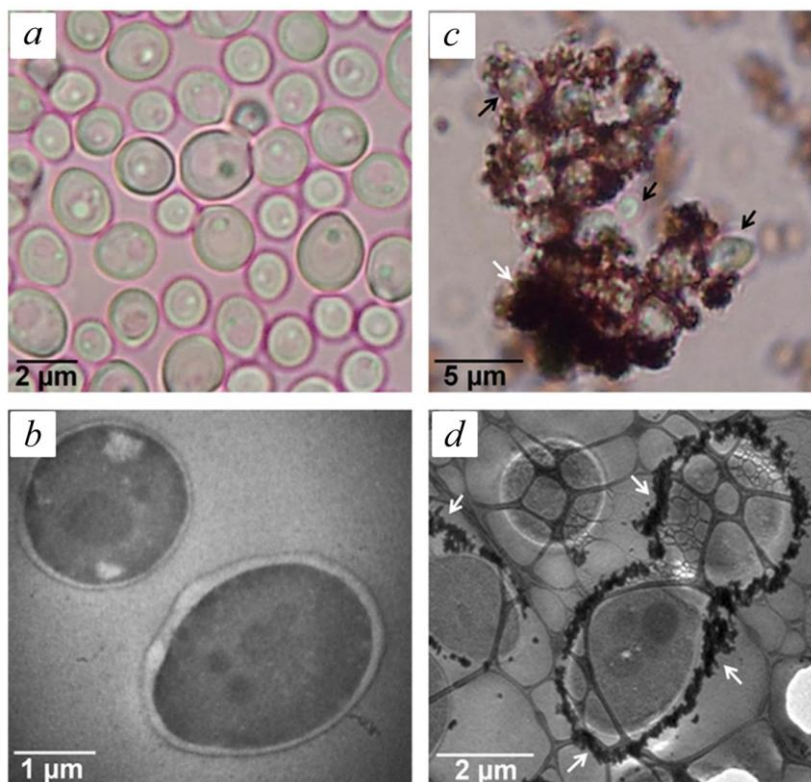
Copyright © 2008 Springer Science+Business Media, LLC

U cilju dobijanja informacija o potencijalnom mehanizmu antifungalne aktivnosti nanočestica Ag, isti autori su pratili promene u potencijalu membrane *C. albicans* (Kim *et al.*, 2009). Na osnovu dobijenih rezultata ustanovljeno je da nanočestice Ag utiču na ćelije gljivice tako što, usled vezivanja za membranu ćelije, narušavaju njen potencijal. Dodatno, utvrđeno je da nanočestice Ag utiču na citoplazmatičnu membranu, a ispitivanjem dinamike membrane utvrđeno je da dolazi do formiranja pora u membrani usled čega nastupa propuštanje ćelijskog sadržaja i

konačno odumiranje ćelije. Imajući u vidu da je pravilan balans intraćelijskih komponenti važan element za vitalnost gljiva, u okviru istog istraživanja je mereno otpuštanje glukoze i trehaloze tokom izloženosti ćelija *C. albicans* nanočesticama Ag. Naime, jedna od uloga trehaloze je zaštita proteina i membrana od deaktivacije i denaturacije, koje mogu biti izazvane različitim „stresnim” uslovima: sušenjem, dehidratacijom, toplotom, hladnoćom, oksidacijom, kao i toksičnim materijama (Alvarez-Peral *et al.*, 2002). Dobijeni rezultati su pokazali da dolazi do porasta količine glukoze i trehaloze u samoj ćeliji, obzirom da se na taj način ćelija brani od negativnih spoljašnjih uticaja. Kao potencijalni mehanizam kojim nanočestice Ag povećavaju permeabilnost membrane *C. albicans*, prema istim autorima, navodi se mogućnost narušavanja dvojnog lipidnog sloja, što vodi propuštanju jona i drugih materija, kao i mogućnost formiranja pora i narušavanja električnog potencijala membrane (Kim *et al.*, 2009).

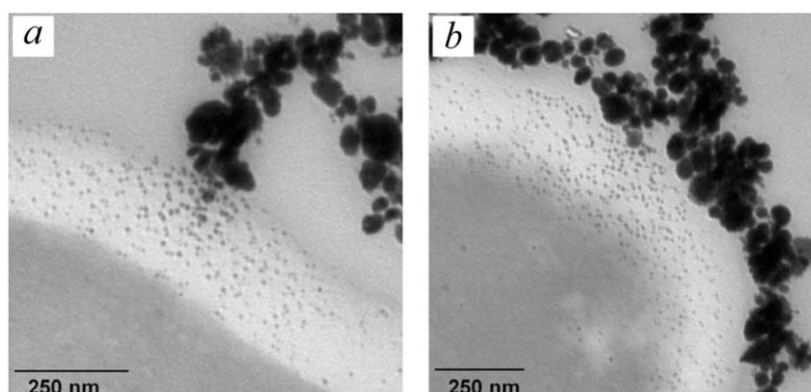
Sa druge strane, Vazquez-Muñoz i saradnici su ispitivali morfologiju ćelija *C. albicans* izloženih nanočesticama Ag TEM analizom (Vazquez-Muñoz *et al.*, 2014). Naime, zaključeno je da dolazi do akumulacije velike količine nanočestica Ag izvan ćelija *C. albicans* (Slika 24), kao i da u neposrednoj blizini ovih nanočestica dolazi i do akumulacije veoma sitnih nanočestica Ag (6 - 12 nm) unutar ćelijskog zida i dela citoplazme (Slika 25). Međutim, značajno oštećenje ćelijske strukture nije zabeleženo, kao što je to bio slučaj u istraživanju Kim i saradnika, kada je ustanovljeno formiranje rupa u ćelijskom zidu *C. albicans* (Kim *et al.*, 2009). Obzirom na jasno poklapanje akumuliranih zona, kao i da je EDS analizom potvrđeno prisustvo Ag unutar ćelija, isti autori su ukazali da dolazi do oslobađanja Ag<sup>+</sup>-jona od strane nanočestica Ag i njihovog aktivnog prodiranja u ćelije, gde potom vode intraćelijskoj biosintezi nanočestica Ag (kroz reakcije redukcije, zahvaljujući organskim materijama prisutnim u ćelijskom zidu u citoplazmi) (Vazquez-Muñoz *et al.*, 2014). Integracija Ag<sup>+</sup>-jona unutar ćelija može imati posebnu prednost, imajući u vidu da ovi joni mogu delovati kao rezervoari koji povećavaju trajanje antimikrobnih efekata (Vazquez-Muñoz *et al.*, 2014). To je u skladu sa istraživanjem Panáček i saradnika, gde je istaknuto na više izraženu citotoksičnost Ag<sup>+</sup>-jona prema eukariotskim ćelijama (npr. *Candida* spp.), u poređenju sa nanočesticama Ag (Panáček *et al.*, 2009). U skladu sa prethodnim, predložen je potencijalni mehanizam antifungalne aktivnosti nanočestica Ag na ćelije *C. albicans*: 1) agregacija nanočestica

Ag izvan ćelija, 2) oslobađanje  $\text{Ag}^+$ -jona od strane nanočestica Ag i 3) odumiranje ćelije kroz procese redukcije, kao posledica interakcije ćelijskih komponenti sa  $\text{Ag}^+$ -jonima (Vazquez-Muñoz *et al.*, 2014).



**Slika 24.** Mikroskopska analiza *C. albicans* iz tečne kulture a, b) Kontrolne ćelije, redom, pod optičkim mikroskopom i TEM-om; c, d) Ćelije izložene nanočesticama Ag pod optičkim mikroskopom i TEM-om (bele strelice - ćelije *C. albicans*; crne strelice - agregacija nanočestica Ag). Slika preuzeta sa dozvolom iz ref. Vazquez-Muñoz *et al.*, 2014.

Copyright © 2014 Vazquez-Muñoz *et al.*



**Slika 25.** TEM mikrografije koje potvrđuju interakciju nanočestica Ag i *C. albicans* a, b) Oblasti ćelija u kojima se akumulacija nanočestica Ag izvan ćelija poklapa sa akumulacijom manjih nanočestica Ag u ćelijskom zidu i citoplazmi. Slika preuzeta sa dozvolom iz ref. Vazquez-Muñoz *et al.*, 2014. Copyright © 2014 Vazquez-Muñoz *et al.*

Još jedan mehanizam antifungalne aktivnosti nanočestica Ag na *C. albicans* predložen je u istraživanju Hwang i saradnika, obzirom da su ćelije izložene nanočesticama Ag pokazale povećanu proizvodnju intraćelijskih reaktivnih kiseoničnih vrsta (Hwang et al., 2012). Naime, ova studija po prvi put demonstrira da nanočestice Ag uzrokuju programirano odumiranje ćelija (apoptozu) akumulacijom reaktivnih kiseoničnih vrsta, a posebno OH<sup>•</sup> radikala, kako je potvrđeno da ove nanočestice imaju sposobnost da katalizuju proizvodnju OH<sup>•</sup> radikala. Apoptoza predstavlja proces „programiranog samoubistva ćelija” koji je važan za eukariotske organizme, obzirom da rezultuje uklanjanjem neželjenih, mutiranih, oštećenih ćelija, kao i ćelija manje važnosti, ali može dovesti i do odumiranja ćelija (stanje nekroze). U tom smislu, akumulacija reaktivnih kiseoničnih vrsta (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH<sup>•</sup>) ima ključnu ulogu u procesu apoptoze. Jedna od mogućih reakcija u ćelijama, koja može biti izvor oksidativnog stresa, je reakcija proizvodnje OH<sup>•</sup> radikala iz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Ova reakcija je veoma spora, usled čega je generalno katalizovana sa Fe (prisutnim u ćelijama). Shodno tome, smatra se da su nanočestice Ag takođe sposobne da katalizuju proizvodnju OH<sup>•</sup> radikala iz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kao u slučaju Fe, što je i potvrđeno rezultatima ovog istraživanja. Kao posledica toga, pokazano je da dolazi do fragmenatcije i oštećenja DNK, kao i do ometanja integriteta i disfunkcije mitohondrija, što konačno vodi odumiranju ćelija *C. albicans* (Hwang et al., 2012).

Iako je mnogo truda uloženo u razumevanje mehanizama antimikrobne aktivnosti nanočestica Ag, potrebna su dodatna istraživanja za potpuno razumevanje i rasvetljavanje načina delovanja ovih nanočestica u ulozi antimikrobnog agensa. Pored toga, važno je napomenuti da su u literaturi prijavljeni slučajevi razvijanja rezistencije pojedinih mikroorganizama prema Ag, kao što su npr. *Salmonella* i *Pseudomonas stutzeri* (Klaus et al., 1999; Gupta et al., 1999; Silver, 2003; Lok et al., 2007).

Pored očiglednog niza prednosti koju pružaju nanočestice Ag, važno je ukazati i na potencijalnu toksičnost ovih nanočestica po ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Tome u prilog govore mnogobrojne nanotoksikološke studije (Buzea et al., 2007; Larese et al., 2009, 2015; Rai et al., 2009; Marambio-Jones & Hoek, 2010; Kulthong et al., 2010; Yang et al., 2010b; Nowack et al., 2011; Hajipour et al., 2012; Prabhu & Poulouse, 2012; Liu et al., 2012; Quadros et al., 2013; von Goetz et al., 2013; SCENIHR, 2014; Korani et al., 2015;

Mitrano et al., 2015). Naime, dobro je poznato da dugoročna izloženost jedinjenjima Ag kod ljudi može da izazove nepovratno obojenje kože i sluzokože - argiriju (plavičast ten kože) (SCENIHR, 2014). Granica dozvoljene izloženosti koju preporučuje Nacionalni institut za bezbednost i zdravlje SAD-a iznosi  $0,01 \text{ mg/m}^3$  za sve forme Ag (National Institute for Occupational Safety and Health, U.S. Department of Health, Education and Welfare, 1992; Kulthong et al., 2010). Agencija za zaštitu životne sredine SAD-a (U.S. Environmental Protection Agency, EPA) preporučuje da referentna doza za Ag iznosi  $0,005 \text{ mg/kg/dnevno}$ , koja je bazirana na osnovu procene rizika po argiriju (Leavens et al., 2012; Stefaniak et al., 2014). Međutim, istaknuto je da toksičnost u vidu argirije nastupa samo u slučaju velikih otvorenih rana i u slučaju velike količine Ag koja se koristi za tretiranje rane (Rai et al., 2009; Nowack et al., 2011). Suprotno tome, navedeno je da se kod nekih osoba, čije su opekotine na koži tretirane zavojima koji sadrže Ag, razvila hepatoksičnost (toksično oboljenje jetre) (Trop et al., 2006). In vivo i in vitro studije ukazuju da izloženost nanočesticama Ag vodi mogućoj genotoksičnosti, iritaciji kože, očiju, respiratornog i crevnog trakta, promenama u pravilnom funkcionisanju imunog sistema, akumulaciji Ag u slezini, jetri, plućima, bubrezima i testisima, kao i negativnim promenama u krvnim ćelijama i ćelijama sperme (Prabhu & Poulose, 2012; SCENIHR, 2014). Obzirom na potencijal oslobađanja  $\text{Ag}^+$ -jona tokom perioda čuvanja nanočestica Ag, smatra se da nanočestice Ag nakon stajanja pokazuju veću toksičnost, u poređenju sa sveže sintetisanim nanočesticama Ag (Prabhu & Poulose, 2012). Prema tome, u budućnosti posebnu pažnju treba posvetiti i potencijalnim toksičnim efektima nanočestica Ag po ljudsko zdravlje i celokupni ekološki sistem. S tim u vezi, deo istraživanja tokom izrade ove doktorske disertacije posvećen je otpuštanju nanočestica Ag sa tekstilnih materijala u veštačkom znoju, kao i prilikom pranja, o čemu će biti više reči u Eksperimentalnom delu disertacije.

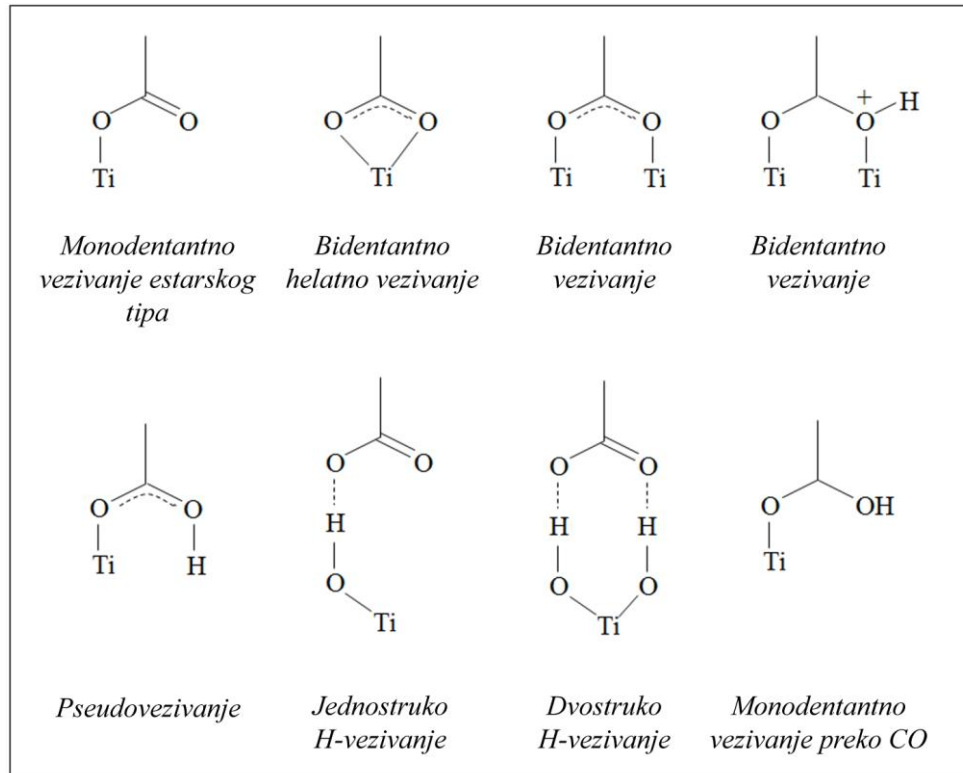


#### 4. Nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanokristala $TiO_2$ i Ag

U ovom poglavlju će biti prikazan pregled najnovijih istraživanja vezanih za nanokompozitne tekstilne materijale na bazi nanokristala  $TiO_2$  i/ili Ag, koja su bila od značaja prilikom izrade ove doktorske disertacije.

Nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanokristala  $TiO_2$  i/ili Ag nalaze se u žiži interesovanja mnogih istraživanja (Yuranova *et al.*, 2003, 2006; Daoud & Xin, 2004; Bozzi *et al.*, 2005a, 2005b; Dubas *et al.*, 2006; Durán *et al.*, 2007; Uddin *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2009; Kiwi & Pulgarin, 2010; Gowri *et al.*, 2010; Dastjerdi & Montazer, 2010; Messaoud *et al.*, 2010; Dastjerdi *et al.*, 2010; Lazić, 2010; Montazer *et al.*, 2011; Mejía *et al.*, 2011; Pant *et al.*, 2011; Marković, 2011; Pant *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2011; Radetić *et al.*, 2013a, 2013b; Rivero *et al.*, 2015). Efikasnost vezivanja nanokristala  $TiO_2$  i Ag za tekstilna vlakna predstavlja osnovnu normu za postizanje stabilnosti sintetisanih nanokompozitnih sistema i ostvarivanje postojanosti dobijenih efekata koje ovakvi sistemi pružaju. Međutim, najveći broj istraživanja je usmeren ka postizanju multifunkcionalnih efekata tekstilnih materijala, omogućenih prisustvom nanokristala  $TiO_2/Ag$ , zanemarujući potrebe za razjašnjenjem mehanizama interakcije između nanokristala  $TiO_2/Ag$  i tekstilnih vlakana.

Detaljnim pregledom literature ustanovljeno je da je većina istraživanja koja se bave ovom tematikom usmerena prema kontrolisanoj modifikaciji površine tekstilnih vlakana, u smislu uvođenja odgovarajućih funkcionalnih grupa na njihovu površinu, koje bi pospešile vezivanje hidrofилnih nanokristala  $TiO_2$  i Ag. Naime, ustanovljeno je da -OH, -CO, a posebno -COOH grupe predstavljaju potencijalna mesta za vezivanje nanokristala  $TiO_2$  (Wu *et al.*, 2009). Shodno tome, mogući načini vezivanja  $TiO_2$  za COOH grupe predstavljeni su na Slici 26 (Vittadini *et al.*, 2000; Galoppini, 2004; Lee *et al.*, 2010). Interakcija se može ostvariti monodentantnim vezivanjem estarskog tipa, bidentantnim helatnim vezivanjem (jedan atom Ti se vezuje za oba atoma O -COOH grupe) ili bidentantnim vezivanjem (dva atoma Ti se vezuju za oba atoma O -COOH grupe). Pored toga, interakcija -COOH grupe sa  $TiO_2$  je omogućena i kroz jednostruko i dvostruko H-vezivanje ili sa površinski vezanom OH grupom i/ili atomom O iz kristalne rešetke (Lee *et al.*, 2010; Kesse, 2012; Radetić, 2013a).



**Slika 26.** Mogući načini vezivanja  $\text{TiO}_2$  za  $-\text{COOH}$  grupe. Slika adaptirana sa dozvolom iz ref. Galoppini, 2004 (Copyright © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.) i Lee et al., 2010 (Copyright © 2010 American Chemical Society)

U cilju modifikacije površine tekstilnih vlakana primenjuju se i fizičko-hemijski tretmani (radiofrekventna plazma, mikrotalasna plazma, korona pražnjenje, vakuum UV zračenje, laser, elektronski snop, zračenje neutronima, jonski snop itd.), kao i hemijske modifikacije površine vlakana (enzimski tretman, tretman ozonom, površinsko štampanje, alkalna hidroliza i tretiranje različitim reagensima kao što su: poli(etilenimin), biopolimeri alginat i hitozan, polikarboksilne kiseline,  $\text{SiO}_2$ , silani, polisiloksani, urea itd.). Pregled najznačajnije literature koja se odnosi na ovu problematiku prikazan je u Tabeli 4. Najčešće korišćena metoda za modifikaciju tekstilnih vlakana je aktivacija njihove površine plazmom ili korona pražnjenjem, obzirom da je ovaj tretman zasnovan na oksidaciji vlakana i uvođenju novih polarnih funkcionalnih grupa na njihovu površinu ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $\text{C-O}$ ,  $\text{C=O}$ ,  $-\text{O-C=O}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{O-O-}$ ), a da se pri tome svojstva u unutrašnjosti vlakana ne menjaju. Površinska modifikacija je posebno važna u slučaju sintetskih poliestarskih i poliamidnih tekstilnih vlakana, obzirom da ova vlakna generalno karakteriše hidrofobno ponašanje i niska površinska energija (Hossain et al., 2006; Radetić et al., 2008; Lazić, 2010).

**Tabela 4.** Pregled literature o površinskoj modifikaciji pamučnih i poliestarskih tekstilnih vlakana koja prethodi depoziciji nanokristala TiO<sub>2</sub> i/ili Ag

Modifikacija površine tekstilnih vlakana	Reference
<b>Fizičko-hemijska modifikacija</b>	Yuranova et al., 2003, 2007; Bozzi et al., 2005a, 2005b; Hossain et al., 2006; Qi et al., 2007; Radetić et al., 2008; Mejía et al., 2009; Ilić et al., 2010; Mihailović et al., 2010a, 2011a; Gorenšek et al., 2010; Lazić, 2010; Kiwi & Pulgarin, 2010; Marković, 2011; Gorjanc et al., 2013; Radetić, 2013a, 2013b
<b>Hemijska modifikacija</b>	Ateiza et al., 1997; Dubas et al., 2006; Dastjerdi & Montazer, 2010; Mihailović et al., 2010b; Marković, 2011; Grandcolas et al., 2009, 2011; Radetić, 2013a, 2013b; Boufi et al., 2013; Hassabo et al., 2014

U cilju sinteze nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanokristala TiO<sub>2</sub> i/ili Ag, najčešće korišćena metoda za sintezu koloidnih nanokristala TiO<sub>2</sub> je sol-gel metoda, polazeći od različitih prekursora kao što su titan(IV)-hlorid (TiCl<sub>4</sub>), titan(IV)-izopropoksid (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti), titan(IV)-butoksid (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti) itd. Često se koriste i komercijalne nanočestice Degussa P25 TiO<sub>2</sub>. Sintezu nanočestica Ag je moguće ostvariti laserskom ablacijom, hemijskom redukcijom, radijaciono-hemijskom redukcijom, fotoredukcijom, fotokatalitičkom redukcijom, sonohemijski, elektrohemijski, metodama baziranim na reverznim micelama, kao i biološkim sintezama (Xie et al., 2006; Sharma et al., 2009; El-Nour et al., 2010; Iravani et al., 2014). Međutim, većina istraživanja iz ove oblasti podrazumeva primenu koloidnih nanočestica Ag sintetisanih hemijskom redukcijom AgNO<sub>3</sub> pomoću odgovarajućeg redukcionog sredstva (NaBH<sub>4</sub>, hidrazin, parafin) i odgovarajućih stabilizatora nanočestica (PVA, PVP, PEG, PMA, PMMA, polisiloksani itd.). Interesantan pristup sintezi nanočestica Ag nađen je u studiji Durán i saradnika, kada su Ag<sup>+</sup>-joni redukovani ekstracelularno uz upotrebu gljivice *F.oxysporum*, gde je pretpostavljeno da protein ove gljive ima ulogu stabilizatora nanočestica (Durán et al., 2007). U pomenutom istraživanju nanočestice Ag su uspešno deponovane na pamučni tekstilni materijal, obezbeđujući odličnu antibakterijsku aktivnost prema bakteriji *S. aureus*.

Deponovanje nanokristala TiO<sub>2</sub> na tekstilne materijale se najčešće ostvaruje metodom iscrpljenja (engl. *dip-coating method*), odnosno potapanjem odgovarajuće

tkanine u disperziju nanokristala TiO<sub>2</sub>, nakon čega sledi fulardovanje, termički tretman, ispiranje i sušenje uzoraka (Radetić, 2013a). U jednostavne metode depozicije spada i sonohemijska metoda (Perelshtein et al., 2012; Sadr & Montazer). Pored toga, česta je i metoda deponovanja nanokristala TiO<sub>2</sub> bazirana na depoziciji sloj-po-sloj (engl. *layer by layer*), primenom različitih anjonskih polimera (Grandcolas et al., 2009, 2011; Urğur et al., 2011).

Impregnaciju tekstilnih materijala nanočesticama Ag je moguće izvoditi na dva različita načina: tokom procesa pređenja (engl. *spinning process*) ili deponovanjem na tekstilna vlakna, prediva ili tkanine tokom same dorade (Radetić, 2013b). Najčešća metoda depozicije koloidnih nanočestica Ag na tekstilne materijale je metoda iscrpljenja, koja podrazumeva potapanje tkanine u koloidnu disperziju ovih nanočestica. Impregnaciju tekstilnih materijala nanočesticama Ag je moguće ostvariti i magnetnim raspršivanjem (engl. *magnetic sputtering*) (Kiwi & Pulgarin, 2010; Jiang et al., 2010). Pored navedenih, u metode depozicije nanokristala TiO<sub>2</sub> i Ag na tekstilne materijale spada sprej tehnika, kao i štampanje.

Izvestan broj istraživanja usmeren je ka sintezi nanočestica Ag *in situ* redukcijom Ag<sup>+</sup>-jona (hemijskom redukcijom ili fotoredukcijom). Interesantan način *in situ* sinteze nanočestica Ag predstavljen je u istraživanju Montazer i saradnika, kada su polimerni lanci PA tkanine poslužili kao redukciono sredstvo srebro/amonijak kompleksa Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (Montazer et al., 2014). Naime, kompleks Ag je redukovan direktno funkcionalnim grupama poliamidnih lanaca bez upotrebe dodatnih redukcionih agenasa, što je rezultiralo sintezom nanočestica Ag. U pomenutom istraživanju je pokazano da polimerni lanci PA imaju i ulogu stabilizatora nanočestica tokom *in situ* sinteze, obzirom da atomi N prisutni na poliamidnim lancima mogu da stabilizuju nanočestice Ag kroz koordinaciju. Drugi interesantan pristup *in situ* sinteze nanočestica Ag ostvaren je potapanjem pamučnog tekstilnog materijala u rastvor AgNO<sub>3</sub> pri čemu je sinteza izvedena u autoklavu (121 °C, 15 min) (Vigneshwaran et al., 2007). Istaknuto je da su aldehidne terminalne grupe skroba, koje su preostale nakon odskrobljavanja, iskorišćene za redukciju Ag<sup>+</sup>-jona i *in situ* formiranje nanočestica Ag na površini pamučne tkanine.

Brojna istraživanja su zabeležila uspešno deponovanje Ag na površinu TiO<sub>2</sub> redukcijom Ag<sup>+</sup>-jona. Ohtani sa saradnicima je još 1986. godine ispitivao proces fotokatalitičke aktivnosti TiO<sub>2</sub> u rastvoru AgNO<sub>3</sub> (Ohtani et al., 1987). Kim sa

saradnicima je upotrebio hidrazin hidrat kao redukciono sredstvo za deponovanje nanočestica Ag na površinu TiO<sub>2</sub> metodom hemijske redukcije (Kim et al., 2006), dok je u istraživanju Pipelzadeh i saradnika Ag uspešno deponovano na površinu TiO<sub>2</sub> uz upotrebu mravlje kiseline (Pipelzadeh et al., 2009).

U istraživanju Messaoud i saradnika, nanočestice Ag su sintetisane fotoredukcijom AgNO<sub>3</sub>, koji je rastvoren u suspenziji nanokristala TiO<sub>2</sub> i etanola i izložen UV zračenju, a pripremljena TiO<sub>2</sub>/Ag suspenzija je potom naneta na pamuk/poliestar tkaninu tehnikom fulardovanja (Messaoud et al., 2010). Uloga etanola, pored agensa za razblaživanje, bila je i trapovanje fotoekscitovanih šupljina u TiO<sub>2</sub>, čime je pospešena fotoredukcija Ag<sup>+</sup>-jona. Promena boje TiO<sub>2</sub>/Ag suspenzije od bezbojne do žute (ili tamno žute) tokom UV zračenja bio je prvi dokaz sinteze nanočestica Ag. Na osnovu dobijenih rezultata, istaknuto je da nanočestice TiO<sub>2</sub>, pored uloge fotoredukcionog sredstva, imaju i ulogu stabilizatora nanočestica Ag, kao i u slučaju primene organskih stabilizatora, koji se često koriste u istraživanjima tokom izvođenja hemijskih i fotohemijskih redukcionih procesa. Naime, rastvori sa visokom koncentracijom Ag ne pokazuju dobru stabilnost tokom starenja, međutim primećeno je da prisustvo nanočestica TiO<sub>2</sub> utiče na stabilnost ovih rastvora pri starenju. Obzirom da je poznato da koloidne disperzije nanočestica TiO<sub>2</sub> dugoročno poseduju visoku stabilnost, što se pripisuje efektima elektrostatičkog odbijanja između pozitivno naelektrisanih nanočestica TiO<sub>2</sub> u kiselim uslovima, pretpostavlja se da ovi efekti doprinose i stabilizaciji nanočestica Ag. Sintetisani nanokompozitni tekstilni materijal je pokazao antimikrobnu aktivnost prema bakterijama *E. coli* i *L. innocua*.

U istraživanju Pant i saradnika pominje se sinteza kompozitnih PA6/TiO<sub>2</sub>/Ag nanovlakana kombinovanim tehnikama koje uključuju metodu elektrospredenja (engl. *electrospinning method*) i fotoredukcionu metodu (Pant et al., 2011). U pomenutom radu, prvobitno su sintetisana PA6/TiO<sub>2</sub> nanovlakna u procesu elektrospredenja uz upotrebu mravlje i sirćetne kiseline kao rastvarača za PA. Fotodepozicija Ag je izvedena primenom UV zračenja na rastvor AgNO<sub>3</sub> sa kontrolnim PA6, odnosno PA6/TiO<sub>2</sub> nanovlaknima. Istaknuto je da povećanje vremena ozračivanja značajno pospešuje fotoredukciju Ag<sup>+</sup>-jona i vodi ka formiranju značajne količine nanočestica Ag na površini nanočestica TiO<sub>2</sub>, što je potvrđeno i intenzivnijim obojenjem tkanine. Dobijeni rezultati ovog istraživanja ukazali su da nanočestice TiO<sub>2</sub>, ne samo da imaju

ulogu katalizatora u redukciji  $\text{AgNO}_3$ , već takođe predstavljaju i aktivna mesta za vezivanje nanočestica Ag na površinu PA6 nanovlakana. Multifunkcionalna svojstva sintetisanih PA6/TiO<sub>2</sub>/Ag nanovlakana su se ogledala u antimikrobnoj aktivnosti prema bakteriji *E. coli* i postignutom efektu samočišćenja boje metilensko plavo.

U istraživanju Li i saradnika TiO<sub>2</sub>/Ag suspenzija je sintetisana fotohemijском metodom, odnosno rastvaranjem praha TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) i AgNO<sub>3</sub> u rastvoru etanola pod dejstvom UV zračenja (Li et al., 2011). Nanokompozitna suspenzija je deponovana na svilu metodom fulardovanja. U cilju postizanja efikasnog vezivanja, nanokristali TiO<sub>2</sub>/Ag i površina svilenih vlakana su modifikovani odgovarajućim organskim modifikatorima. Multifunkcionalna svojstva nanokompozitnog svilenog tekstilnog materijala su se ogledala u antimikrobnoj aktivnosti prema bakterijama *E. coli*, *S. aureus* i *P. aeruginosa*, izuzetnim UV zaštitnim svojstvima, kao i sposobnosti samočišćenja testirane na metil-oranž, kao posledica prisustva nanokristala TiO<sub>2</sub>/Ag.

Montazer i saradnici su sintetisali nanočestice Ag fotoredukcijom Ag<sup>+</sup>-jona u prisustvu nanočestica TiO<sub>2</sub> u ultrazvučnom kupatilu uz dejstvo UV zračenja (Montazer et al., 2011). Sintetisana suspenzija TiO<sub>2</sub>/Ag je ultrazvučno naneta na površinu vune uz upotrebu limunske kiseline kao sredstva za vezivanje. Rezultati ispitivanja pokazali su da nanokompozitni sistem pokazuje bolju antibakterijsku aktivnost prema *E. coli* i *S. aureus*, u poređenju sa rezultatima dobijenim kada je površina vune obrađena samo sa AgNO<sub>3</sub> ili nanočesticama TiO<sub>2</sub>. Takođe je zaključeno da se povećanjem koncentracije TiO<sub>2</sub>/Ag i limunske kiseline postiže maksimum redukcije bakterija *E. coli* i *S. aureus*, kao i bolja efikasnost samočišćenja vunениh tkanina koja je testirana na metilensko plavo i fleke od šafrana.

U istraživanju Mihailović i saradnika, multifunkcionalna svojstva poliestarskog tekstilnog materijala postignuta su deponovanjem koloidnih nanočestica TiO<sub>2</sub> i Ag metodom iscrpljenja (Mihailović et al., 2011b). Koloidne nanočestice TiO<sub>2</sub> anatas forme (d ~ 6 nm) sintetisane su postupkom kisele hidrolize TiCl<sub>4</sub>, dok je sinteza koloidnih nanočestica Ag približno sfernog oblika (d ~ 10 nm) ostvarena hemijском redukcijom Ag<sup>+</sup>-jona pomoću NaBH<sub>4</sub>. Rezultati ispitivanja pokazali su da redosled deponovanja nanočestica TiO<sub>2</sub> i Ag i koncentracija koloidne disperzije Ag utiču na antimikrobnу aktivnost, UV zaštitna svojstva, kao i na fotokatalitičku aktivnost sintetisanog nanokompozitnog sistema. Na osnovu dobijenih rezultata sugerisano je da obrada

poliestarskog tekstilnog materijala nanočesticama  $\text{TiO}_2$  treba da prethodi obradi nanočesticama Ag. Nanokompozitni tekstilni materijal, sintetisan na ovaj način, je pokazao odličnu antimikrobnu aktivnost u mraku prema bakterijama *E. coli* i *S. aureus* i gljivici *C. albicans*, poželjan nivo UV zaštite, kao i sposobnost samočišćenja koja je testirana na metilensko plavo. Takođe je istaknuto da poliestarska tkanina modifikovana nanočesticama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  pokazuje bolju antimikrobnu aktivnost, u poređenju sa poliestarskom tkaninom modifikovanom samo nanočesticama Ag (Radetić et al., 2008), kao i da poliestarska tkanina modifikovana samo nanočesticama  $\text{TiO}_2$  ne pokazuje zadovoljavajući stepen antimikrobne aktivnosti, čak ni pod dejstvom UV zračenja (Mihailović et al., 2010b).

Upotreba različitih redukcionih sredstava i organskih supstanci koje kontrolišu veličinu, oblik i stabilnost nanočestica Ag predstavlja značajno ograničenje u metodama koje koriste koloidne nanočestice Ag kao prekursore za sintezu nanokompozitnih tekstilnih materijala. Ove organske supstance mogu da umanje, ili čak inhibiraju, antimikrobnu aktivnost nanočestica Ag i često imaju negativan uticaj po životnu sredinu. Pored toga, većina istraživanja podrazumeva prethodnu modifikaciju tkanina plazmom, korona pražnjenjem i drugim fizičko-hemijskim metodama, što zahteva upotrebu kompleksnih uređaja pri sintezama tekstilnih nanokompozita, a samim tim utiče i na ekonomičnost procesa. Dodatno, za depoziciju nanokristala  $\text{TiO}_2$  i Ag na tekstilne materijale se često koriste metoda elektropredenja i magnetno raspršivanje koje su, pored niza prednosti koje poseduju, veoma kompleksne metode (Kiwi & Pulgarin, 2010; Jiang et al., 2010; Pant et al., 2011; Haider et al., 2015).

Problem upotrebe jakih redukcionih sredstava i stabilizatora, kao i komplikovanih metoda za sintezu nanočestica i nanokompozitnih tekstilnih materijala može se prevazići sintezom nanočestica Ag ekonomičnim postupkom *in situ* fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanokristala  $\text{TiO}_2$  deponovanih na tekstilnom materijalu. Specifičnost ove metode je istovremena sinteza nanočestica Ag i njihovo deponovanje na tekstilna vlakna, čime se postupak obrade tekstilnih materijala značajno ubrzava. Pored toga, dvostruka uloga nanokristala  $\text{TiO}_2$  čini ovu metodu još atraktivnijom - pored uloge fotoredukcionog sredstva, ovi nanokristali obezbeđuju i UV zaštitu tekstilnim materijalima. Sinteza nanokompozitnih tekstilnih materijala u okviru ove doktorske disertacije izvedena je navedenom metodom.

## 5. Biodegradacija tekstilnih materijala

Nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanočestica  $\text{TiO}_2$  i Ag nesumnjivo poseduju veliki potencijal (Yuranova et al., 2003, 2006; Daoud et al., 2005; Bozzi et al., 2005a, 2005b; Durán et al., 2007; Vigneshwaran et al., 2007; Uddin et al., 2007; Radetić et al., 2008; Wu et al., 2009; Mihailović et al., 2011; Messaoud et al., 2010; Kiwi & Pulgarin, 2010; Dastjerdi & Montazer, 2010; Pant et al., 2011; Mejía et al., 2011; Li et al., 2011; Montazer et al., 2011, 2014; Radetić et al., 2013a, 2013b; Rivero et al., 2015), međutim mogući negativni uticaji ovih nanočestica moraju biti uzeti u obzir kako bi se ispunili zahtevi neophodni za očuvanje životne okoline i zdravlja. Sve veća potrošnja proizvoda koji uključuju nanočestice, kao i nedostatak pouzdanih činjenica o njihovom uticaju na životnu okolinu i zdravlje u toku eksploatacije postale su izazov i problem globalnih razmera (Navarro et al., 2008). Generalno, procena rizika po životnu okolinu nije jednostavan zadatak, obzirom da je nemoguće izvući univerzalne zaključke primenjive na sve proizvode koji sadrže nanočestice. Naime, karakteristike nanočestica, kao što su veličina, oblik, površina, hemijski sastav, struktura površine, naelektrisanje, kao i rastvorljivost, relevantne su za procenjivanje njihovog potencijalno negativnog uticaja po životnu sredinu (Navarro et al., 2008; Lazić et al., 2015). S tim u vezi, sudbina otpadnog tekstila ne sme biti zanemarena.

Uprkos neophodnosti procene rizika po životnu sredinu, u većini istraživanja o biodegradaciji tekstilnih materijala modifikovanih nanočesticama  $\text{TiO}_2$  i Ag proces biodegradacije je ispitivan sa higijenskog i/ili estetskog aspekta. Takođe treba pomenuti i istraživanja u cilju očuvanja tkanina istorijskog značaja koje tokom vremena podležu procesu biodegradacije (Hamlyn, 1990, 1998; Szostak-Kotowa, 2004; Tomšič et al., 2011; Gutarowska & Michalski, 2012; Boryo, 2013). Tek veoma mali broj studija daje kritički osvrt na usporavanje procesa biodegradacije tekstilnih materijala u zemlji pod uticajem nanočestica  $\text{TiO}_2$  ili Ag (Klemenčič et al., 2010; Lazić et al., 2015). Nedavna studija o proceni biodegradacije pamučne tkanine impregnirane nanočesticama  $\text{TiO}_2$  ili Ag u zemlji ističe da oba tipa nanočestica, a posebno nanočestice  $\text{TiO}_2$ , usporavaju biodegradaciju ove tkanine u zemlji (Lazić et al., 2015). Isti autori istakli su da je obim biodegradacije veoma uslovljen temperaturom, kao i količinom deponovanih nanočestica (Lazić et al., 2015).



Ispitivanje stepena biodegradacije tekstilnih materijala često predstavlja standardnu meru za procenjivanje ekološke prihvatljivosti tekstilnih proizvoda (*Park et al., 2004*). Kritička procena uticaja nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na biodegradaciju tekstilnih materijala u zemlji obrađena je u okviru ove disertacije.

### 5.1. Osnovni pojmovi o biodegradaciji

Pod pojmom degradacije podrazumeva se proces razlaganja materijala na konstitutivne elemente usled dejstva fizičkih, hemijskih ili biohemijskih procesa, koji su najčešće ireverzibilni (*Arshad & Mujahid, 2011*), što posledično vodi razaranju funkcionalnosti materijala.

Biodegradacija predstavlja proces degradacije materijala koji vodi bilo kojoj promeni u svojstvima materijala ili razlaganju na jednostavnije komponente usled dejstva mikroorganizama, što za posledicu ima, ili potpunu mineralizaciju materijala do vode i ugljen(IV)-oksida (ređe), ili stvaranje biomase koja ne predstavlja ekotoksikološki rizik (*Hamlyn, 1990, 1998; Arshad & Mujahid, 2011; Park et al., 2004*).

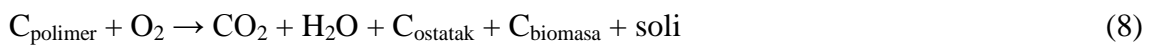
Biodegradacija polimernih materijala se odvija kroz sledeće korake (*Lucas et al., 2008; Arshad et al., 2014*):

1. *Biodeterioracija* – nastaje kao rezultat kombinovanog dejstva mikroorganizama i drugih faktora (mehanička degradacija, termička degradacija, degradacija koja nastupa usled prisustva vlage, kiseonika, UV zračenja ili nečistoća). Kao posledica dejstva pomenutih faktora, dolazi do akumulacije velike količine mikroorganizama na površini materijala. Tokom ove faze nastupa površinska degradacija, usled čega se menjaju hemijske, fizičke i mehaničke karakteristike materijala. Mikroorganizmi koji učestvuju u procesu biodeterioracije su različiti, a pripadaju bakterijama, protozoama, algama i gljivicama.
2. *Biofragmentacija* – podrazumeva proces tokom kojeg raste populacija mikroorganizama koji počinju da luče katalitičke agense (enzime i slobodne radikale), sposobne da razgrade polimerne molekule smanjujući progresivno njihovu molarnu masu. Tokom ove faze dolazi do razgradnje makromolekula na oligomere, dimere i monomere.

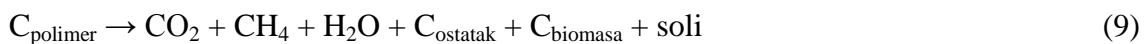
3. *Asimilacija* - proces tokom koga dolazi do integracije fragmenata polimernog materijala u ćelije mikroorganizama, usled čega se mikroorganizmima obezbeđuju izvori energije i elemenata (C, N, O, P, S itd.) koji su neophodni za formiranje ćelijske strukture. Asimilacija dozvoljava mikroorganizmima da rastu i da se reprodukuju dok koriste hranljive substrate (polimerne materijale) iz okruženja. Molekuli gasa, kao što su CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>, zatim različite mineralne soli, kao i H<sub>2</sub>O se tokom ove faze otpuštaju u okruženje (mineralizacija polimera). Ovim korakom proces biodegradacije se može smatrati kompletnim.

Razlikuju se dva tipa biodegradacije - aerobna i anaerobna. Pod aerobnom biodegradacijom se podrazumeva biorazgradnja polimera u prisustvu kiseonika, pri čemu su krajnji proizvodi CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O (jednačina 8), dok se anaerobna biodegradacija odigrava bez prisustva kiseonika, a krajnji proizvodi su CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i H<sub>2</sub>O (jednačina 9) (Arshad & Mujahid, 2011).

- *Aerobna biodegradacija*



- *Anaerobna biodegradacija*



gde se C<sub>polimer</sub> odnosi na polimerni materijal pre početka procesa biodegradacije, C<sub>ostatak</sub> na polimerni materijal koji je preostao nakon biodegradacije, dok se C<sub>biomasa</sub> odnosi na stvorenu biomasu. Proces biodegradacije se može smatrati kompletnim kada je polimerni materijal (C<sub>polimer</sub>) potpuno preveden u CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, mineralne soli i biomasu (Arshad & Mujahid, 2011).

## 5.2. Biodegradacija tekstilnih materijala u zemlji

### 5.2.1. Metode za procenu biodegradacije tekstilnih materijala u zemlji

Biodegradacija tekstilnih materijala u zemlji se obično procenjuje standardnom metodom zasnovanoj na prevođenju ugljenika u ugljen(IV)-oksid (ASTM D 5988-03, 2003; Li et al., 2010; Lazić et al., 2015), standardnom metodom zakopavanja (engl. *soil burial test*) (Park et al., 2004; Tomšič et al., 2007; Arshad et al., 2014; Lazić et al., 2015; Nam et al., 2016), postupkom aktivnog mulja (Park et al., 2004), kao i enzimskom hidrolizom (Park et al., 2004; Tomšič et al., 2007; Lazić et al., 2015). Stepen biodegradacije tekstilnih materijala se najčešće prati merenjem gubitka mase, merenjem aktivnosti enzima dehidrogenaza (DHA) (Lazić et al., 2015), merenjem jačine vlakana (Tomšič et al., 2007, 2011), merenjem stepena polimerizacije (Tomšič et al., 2007), kao i fitovanim kinetičkim modelom biodegradacije (Nam et al., 2016).

U okviru ove disertacije biodegradacija pamučne i pamuk/poliestar tkanine ispitivana je standardnom metodom zakopavanja u zemlji (engl. *soil burial test*). Standardna metoda zakopavanja predstavlja laboratorijski test koji simulira proces prirodne biodegradacije tekstilnih materijala. Obim biodegradacije se izražava preko gubitka jačine ili, u slučaju malih uzoraka, mase tekstilnih materijala u funkciji vremena (ISO 11721-1, 2001).

### 5.2.2. Faktori koji utiču na biodegradaciju tekstilnih materijala u zemlji

Stepen biodegradacije tekstilnih materijala direktno zavisi od hemijskih i fizičkih karakteristika vlakana, odnosno njihove hemijske strukture, površinske energije tj. hidrofилности/hidrofobnosti, molarne mase, stepena orijentacije, stepena kristaliničnosti, prisustva kiseonika, vrste mikroorganizama, njihove sposobnosti adhezije i uzajamne interakcije, kao i uslova sredine (relativna vlažnost, temperatura, pH-vrednost, prisustvo elektrolita i svetlosti itd.) (Park et al., 2004; Szostak-Kotowa, 2004; Li et al., 2010; Tomšič et al., 2011; Arshad & Mujahid, 2011; Gutarowska & Michalski, 2012; Arshad et al., 2014; Lazić et al., 2015; Nam et al., 2016).

Mehanizam biodegradacije je različit za svaki tip vlakna (Szostak-Kotowa, 2004), međutim neki univerzalni zaključci se ipak mogu izvući. Tekstilni materijali na bazi prirodnih vlakana su generalno više podložni biodegradaciji, u poređenju sa sintetskim vlaknima (Hamlyn, 1990, 1998; Szostak-Kotowa, 2004; Lucas et al., 2008; Tomišić et al., 2011; Arshad & Mujahid, 2011; Gutarowska & Michalski, 2012; Boryo, 2013; Lazić et al., 2015). Naime, većinu sintetskih vlakana odlikuje velika otpornost na proces biodegradacije, kao posledica njihove hidrofobne prirode i velike molarne mase (Nam et al., 2016). Za polimere koji sadrže funkcionalne grupe podložne hidrolizi može se reći da su biodegradabilni, međutim i struktura polimera ima uticaja na biodegradaciju, tako npr. aromatski poliestri, kao i poliamidi predstavljaju biootporne polimere.

Generalno, veću biodegradabilnost pokazuju polimeri manjeg stepena polimerizacije, odnosno manje molarne mase, manje kristaliničnosti i orijentacije, kao i veće hidrofilitnosti (Park et al., 2004; Gutarowska & Michalski, 2012).

Aerobni uslovi, prisustvo vlage i povišena temperatura predstavljaju pogodne uslove za proces biodegradacije, obzirom da povećavaju aktivnost mikroorganizama koji su prisutni u zemlji (Park et al., 2004; Lazić et al., 2015). Naime, smatra se da su uslovi visoke vlažnosti najznačajniji faktor koji utiče na razvoj mikroorganizama (Hamlyn, 1990, 1998; Park et al., 2004; Gutarowska & Michalski, 2012; Lazić et al., 2015). Apsorpcija vode od strane tkanine zavisi od njene higroskopnosti, kao i poroznosti (Gutarowska & Michalski, 2012). Nivo relativne vlažnosti iznad 65% povećava bubrenje vlakana i favorizuje razvoj mikroorganizama na vlaknima, posebno plesni. Međutim, razvoj bakterija zahteva uslove veće relativne vlažnosti - iznad 95% (Gutarowska & Michalski, 2012). Temperature pri kojima se obično skladište tkanine (4 - 50 °C) su pogodne za razvoj mnogih mikroorganizama, pri čemu su pogodniji uslovi za njihov razvoj u opsegu temperatura 20 - 35 °C (Gutarowska & Michalski, 2012).

Na stepen biodegradacije tekstilnih materijala utiče i struktura same tkanine, njeno tkanje, gustina, kao i debljina. Ovi faktori određuju površinu tkanine koju „napadaju” mikroorganizmi. Veća specifična površina je usko povezana sa većim stepenom biodegradacije, obzirom da se bakterije vezuju za spoljašnju površinu tkanine adhezijom (Szostak-Kotowa, 2004; Arshad et al., 2014; Nam et al., 2016).

Biodegradacija tkanina i drugih tekstilnih proizvoda postaje očigledna pojavom promena na površini, u smislu promene boje, i često je praćena neprijatnim mirisom (Szostak-Kotowa, 2004). Ovo se dešava kao posledica hemijskih reakcija (npr. nastajanje sporednih proizvoda metabolizma mikroorganizma usled interakcije sa bojom) ili kao rezultat pigmentisanih supstanci izlučenih od strane mikroorganizama (Hamlyn, 1990, 1998; Szostak-Kotowa, 2004). Visoki stepen biodegradacije tkanina podrazumeva truljenje i razgradnju vlakana, što posledično vodi promenama u fizičkim svojstvima vlakana - vlakna gube svoju jačinu i fleksibilnost (Hamlyn, 1990, 1998; Arshad et al., 2014).

### 5.2.3. Aktivnost i uloga mikroorganizama iz zemlje u biodegradaciji tekstilnih materijala

Stanište mikroorganizama je kompletno okruženje u kojem živimo, uključujući zemlju, vodu i vazduh, zbog čega mikroorganizmi predstavljaju najbrojnije „stanovnike” naše planete. Zemlja predstavlja porozni sistem koji se sastoji od kompleksnih strukturnih skupova mineralnih i organskih čestica, kombinovanih sa tečnom i gasovitom fazom (Simonin et al., 2015). Zemlja je veoma bogata mikroorganizmima, obzirom da je sloj zemlje dubine od 5 do 15 cm najviše zasićen mikroorganizmima i 1g zemlje sadrži do  $10^8$  mikroorganizama (Zaikov et al., 2003; Arshad et al., 2014). Metabolizam mikroorganizama je važan u uspostavljanju ravnoteže važnih elemenata, kao što su C, N, S i P (Dalai et al., 2012). Bakterije prisutne u zemlji igraju glavnu ulogu u fiksiranju azota i razgradnji organskih materija (Anjum et al., 2013).

Mikroorganizmi iz zemlje predstavljaju krucijalni faktor tokom odigravanja biohemijskog ciklusa, rasta biljaka i klimatskih uslova (Simonin et al., 2015). Mikroorganizmi proizvode enzime koji „napadaju” veze u polimerima usled čega dolazi do oslobađanja monomera, koji služe kao izvor ugljenika i energije neophodnih za rast mikroorganizama (Bisaria & Ghose, 1981; Cappitelli & Sorlini, 2008; Lazić et al., 2015). Glavna uloga enzima jeste smanjenje stepena polimerizacije, što vodi oštećenju strukture vlakana i smanjenju snage vlakana (Arshad et al., 2014).

Raznovrsne bakterije i gljive sposobne su da fragmentišu makromolekule korišćenjem baterije različitih hidrolitičkih ili oksidativnih enzima koji sinergetski deluju (Pérez et al., 2002; Lucas et al., 2008). Enzimi koji se mogu naći u zemlji mogu

biti intracelularni - nalaze se u živim organizmima, ili ekstracelularni - ćelija ih ispušta u okolinu (Peyrot et al., 2014). Ekstracelularni enzimi se mogu naći kao slobodni katalizatori (rastvoreni u vodenom ili lipofilnom medijumu zemlje), ili fiksirani za komponente zemlje (organske materije, glina, pesak) (Lucas et al., 2008; Peyrot et al., 2014). Fiksirani enzimi su stabilizovani i njihova katalitička aktivnost je često povećana (Lucas et al., 2008). Tekstilni materijali tokom procesa biodegradacije podležu hemijskoj aktivnosti ekstracelularnih enzima proizvedenih od strane mikroorganizama u cilju dobijanja hrane (Hamlyn, 1990, 1998).

Obzirom da je u okviru ovog istraživanja ispitana biodegradacija pamučne i pamuk/poliestar tkanine, od posebnog je značaja prevashodno razumeti različito ponašanje pamučnih i poliestarskih vlakana tokom procesa biorazgradnje.

#### 5.2.4. Biodegradacija pamučnih vlakana

Pamučna vlakna, kao prirodna vlakna, su veoma biodegradabilna, kako se u najvećoj meri sastoje od celuloze (Tomšič et al., 2007, 2011). Pamučno vlakno ima visok stepen polimerizacije (približno 20000 jedinica glukoze) i sastoji se od koncentričnih slojeva: sloj kutikule, primarni zid, sekundarni zid i lumen (Nam et al., 2016). Sloj kutikule sadrži prirodnu zaštitu u vidu voskova, koji čuvaju vlakno od patogenih mikroorganizama prisutnih u zemlji (Nam et al., 2016). Hidrofobne komponente, kao što su voskovi i pektin, čine pamučno vlakno otpornijim na apsorpciju vlage, smanjujući na taj način stepen biodegradacije (Nam et al., 2016).

Pamučna vlakna predstavljaju dobru podlogu za rast bakterija, gljivica i algi (Tomšič et al., 2011). Tokom biodegradacije, mikroorganizmi prvo koriste necelulozne ugljene hidrate, kao što su skrob i pektin. Zatim, biodegradacija celuloze napreduje kao rezultat aktivnosti enzima iz grupe celulaza, što vodi proizvodnji nižih oligosaharida, celobioze i glukoze kroz reakcije hidrolize i oksidacije celuloze (Tomšič et al., 2011).

Celulozna vlakna generalno lako podležu biorazgradnji u zemlji u aerobnim uslovima u kojima je prisutan veliki broj mikroorganizama. Međutim, celulozna vlakna kao što su pamuk, lan, viskoza, rajon, ramija, acetatna celulozna vlakna itd., nemaju isto biodegradabilno ponašanje. Razlog tome su razlike u strukturnim i morfološkim

karakteristikama vlakana, hemijskom sastavu, stepenu kristaliničnosti, stepenu polimerizacije i orijentacije, međusobnom povezivanju konstitutivnih jedinica u hemicelulozi, ligninu, kao i udelu neceluloznih komponenti (lignin, pektini, voskovi) (Szostak-Kotowa, 2004; Park et al., 2004; Arshad et al., 2014; Nam et al., 2016).

Biodegradacija celuloze se ogleda u depolimerizaciji makromolekula celuloze, kao posledica dejstva celulolitičkih enzima (npr. celulaza), što dovodi do oštećenja strukture vlakana i promena u kristaliničnosti (Hamlyn, 1990, 1998; Szostak-Kotowa, 2004; Tomšič et al., 2007). Celulaze (razgrađuju celulozu), amilaze (razgrađuju skrob) i kutinaze (razgrađuju kutin iz kutikule) su hidrolaze koje se često sintetišu od strane mikroorganizama prisutnih u zemlji tokom hidrolize celuloznih vlakana (Lucas et al., 2008). Biodegradacija pamučne tkanine nije uniformna, obzirom na nehomogenost tekstilnih vlakana (amorfne/kristaline regije, površinska poroznost, prečnik vlakana, oštećenja itd.) (Arshad et al., 2014).

Sadržaj celuloze u pamuku dostiže do 94%, međutim ova vlakna takođe sadrže male količine hemiceluloze, koja daje vlaknima krutost, kao i pektine, koji deluje kao lepak. Mnogi mikroorganizmi su sposobni da proizvode enzime koji razlažu hemicelulozu i pektinske supstance (Gutarowska & Michalski, 2012). Stepenu degradacije celuloznih vlakana u velikoj meri zavisi od stepena kristaliničnosti celuloze, obzirom da su amorfni delovi podložniji „napadu” mikroorganizama i enzima, u poređenju sa kristalnim regijama (Pérez et al., 2002; Park et al., 2004; Szostak-Kotowa, 2004; Arshad et al., 2014). Drugim rečima, prva meta mikroorganizama iz zemlje je amorfna regija celuloznih vlakana, usled čega raste stepen kristaliničnosti; tek nakon degradacije amornih delova, mikroorganizmi „napadaju” kristalne zone (Park et al., 2004). Pamučna vlakna karakteriše visok stepen kristaliničnosti (Park et al., 2004; Arshad & Mujahid, 2011; Arshad et al., 2014), međutim kristalni delovi su pod određenim uglom u odnosu na osu vlakna, zbog čega ovi delovi ometaju proces mikrobne degradacije (Arshad & Mujahid, 2011). Usled toga, pamučna vlakna su sklona brznoj degradaciji pod dejstvom mikroorganizama kada su zakopana u zemlji, zbog čega se smatraju ekološki prihvatljivim vlaknima (Park et al., 2004). Pored toga, stepen biodegradacije takođe zavisi od stepena orijentacije i stepena supstitucije pamučnih vlakana, kao i od prisustva neceluloznih komponenti (Arshad et al., 2014). Pod stepenom orijentacije se podrazumeva ugao na kom su fibrile postavljene u odnosu

na dugu osu vlakna, te su celulozna vlakna većeg stepena orijentisanosti manje podložna dejstvu mikroorganizama (Szostak-Kotowa, 2004). Većina gljiva koje dovode do razgradnje celuloznih vlakana su aktivne u opsegu pH-vrednosti zemlje od 4,0 do 6,5, međutim smatra se da na biodegradaciju celuloznih vlakana veći uticaj ima vlažnost zemlje u poređenju sa temperaturom i pH-vrednošću zemlje (Nam et al., 2016). Naime, važna uloga vlažnosti u procesu biodegradacije istaknuta je u radu Park i saradnika, gde je uočeno da acetatna celulozna vlakna, uprkos nižem stepenu kristaliničnosti u poređenju sa pamučnim vlaknima, pokazuju manju sklonost ka biodegradaciji, obzirom da poseduju više hidrofobnih grupa, što ih čini otpornijim na mikrobiološku dekompoziciju (Park et al., 2004).

Biodegradacija celuloznih vlakana je praćena pojavom neželjenog obojenja tkanine, kao posledica izlučivanja karotena i antrahinona od strane mikroorganizama (Gutarowska & Michalski, 2012). U ekstremnim slučajevima, celuloza može biti kompletno degradirana (Gutarowska & Michalski, 2012). Kompletnom degradacijom celuloze dolazi do oslobađanja ugljen(IV)-oksida i vode pod aerobnim uslovima, odnosno metana i vode pod anaerobnim uslovima (Pérez et al., 2002).

Samo oko 5 - 10% celuloze se degradira u prirodi pod anaerobnim uslovima (Pérez et al., 2002). Mehanizam biodegradacije u aerobnim uslovima se razlikuje od onog u anaerobnim uslovima (Pérez et al., 2002), međutim mehanizam degradacije u anaerobnim uslovima nije razmatran u okviru ove disertacije.

### *Mehanizam biodegradacije*

Degradacija (1→4)-β-D-glukana, celuloze, se ogleda u aktivnosti celulolitičkih enzima koje proizvodi veliki broj bakterija, a posebno gljiva (Szostak-Kotowa, 2004; Gutarowska & Michalski, 2012). Hidrolitička razgradnja celuloze u pamuku zavisi od destrukcije površinskog sloja vlakana, kutikule, koji je zaštićen prirodnim voskovima. (Szostak-Kotowa, 2004). Kada je sloj kutikule jednom razoren, bakterije i gljive svojim enzimskim sistemom razaraju celulozu prisutnu u pamučnom vlaknu kroz reakcije hidrolize i oksidacije. Mikroorganizmi imaju dva tipa ekstracelularnih sistema enzima: hidrolitički sistem, koji proizvodi hidrolaze i odgovoran je za degradaciju hemiceluloze i celuloze, kao i jedinstveni oksidativni i ekstracelularni lignolitički sistem, koji



depolimerizuje lignin (Pérez *et al.*, 2002). Prilikom mikrobiološkog delovanja, tri tipa hidrolitičkih enzima (eksoglukanaza, endoglukanaza i  $\beta$ -D-glukozidaza) deluju sinergetski, kako bi iz celuloze oslobodili glukozu, koju mikroorganizmi koriste kao izvor ugljenika neophodnog za njihov rast i razvoj. Naime, ova enzimska aktivnost podrazumeva kidanje ostataka disaharida (celobioze) egzoglukanazom u kristalnim regijama celuloze, kidanje celulo-oligosaharida endoglukanazom u amorfim delovima celuloze, kao i hidrolizu celobioze i nižih oligosaharida do glukozu pomoću  $\beta$ -D-glukozidaze (Pérez *et al.*, 2002; Szostak-Kotowa, 2004; Tomišić *et al.*, 2011; Gutarowska & Michalski, 2012; Nam *et al.*, 2016). Proizvodi hidrolize celuloze su dostupni kao izvori ugljenika i energije za celulolitičke mikroorganizme, ili druge mikroorganizme prisutne u okruženju (Pérez *et al.*, 2002). Optimalni uslovi aktivnosti endoglukanaza su pri kiselim uslovima (Pérez *et al.*, 2002).

Smatra se da ključnu ulogu u procesu biodegradacije celuloznih vlakana imaju gljive koje rastu u vidu vlakana – formiraju micelijum, odnosno, hife (npr. *Glomus fasciculatum*, *Gigaspora calospora*, *Glomus tenue*, *Acaulospora laevis*), obzirom da bakterije zahtevaju uslove povišene vlažnosti, što zahteva da tkanina bude zasićena vlagom tokom čitavog procesa degradacije (Abbott & Robson, 1985; Szostak-Kotowa, 2004; Tomišić *et al.*, 2007; Gutarowska & Michalski, 2012; Lazić *et al.*, 2015). Međutim, mehanizam biodegradacije se razlikuje u slučaju gljiva i bakterija. U slučaju gljiva, nakon uklanjanja sloja kutikule, gljive prodiru kroz sekundarni zid dok ne stignu do lumena gde nastavljaju da rastu. Kontaminacija vlakana počinje od prisutnih površinskih naprslina na vlaknima ili od krajeva vlakana. Kroz pukotine u zidu vlakna, spore gljiva prodiru do lumena, gde hife počinju da rastu i formiraju micelijum unutar lumena. Nakon toga, micelijum raste iz unutrašnjosti prema zidu vlakna, lučeći enzime koji izazivaju degradaciju, i počinje da proizvodi spore na površini pamučnih vlakna. Za razliku od gljiva, aktivnost bakterija je orijentisana od spoljašnosti prema unutrašnjosti vlakana (Szostak-Kotowa, 2004; Tomišić *et al.*, 2007; Lazić *et al.*, 2015).

Najaktivnije gljive prilikom degradacije celuloznih vlakana pripadaju rodu *Chaetomium*, *Fusarium*, *Trichoderma*, *Penicillium*, *Myrothecium*, *Memnoniella*, *Stachybotrys*, *Verticillium*, *Alternaria*, *Aspergillus*, dok su najaktivnije bakterijske vrste *Bacillus*, *Clostridium*, *Cytophaga*, *Cellulomonas*, *Cellvibrio* i *Sporocytophaga* (Szostak-Kotowa, 2004; Tomišić *et al.*, 2007).

Najveća aktivnost je uočena u zajedničkom delovanju bakterija i gljiva, koje se kao takve nalaze zajedno u zemljištu.

#### 5.2.5. Biodegradacija poliestarskih vlakana

Sintetska vlakna (poliestarska, poliamidna, poliakrilna, poliuretanska, polietilenska, polipropilenska) su po pravilu otporna na biodegradaciju (Hamlyn, 1990, 1998; Lukas et al., 2008), a ukoliko proces biorazgradnje počne, veoma je dugotrajan i prisutan je u malom, ili veoma malom, stepenu (Salerno-Kochan & Szotak-Kotowa, 1997; Szostak-Kotowa, 2004; Gutarowska & Michalski, 2012). Ovo je u suprotnosti sa činjenicom da su u polimernom lancu sintetskih vlakana, pored atoma C, često prisutni atomi N i O u estarskim, etarskim, amidnim i drugim grupama, koje predstavljaju pogodno mesto za enzimsku degradaciju (Szostak-Kotowa, 2004). Naime, smatra se da je hidrofobna priroda ovih polimera veoma važan faktor koji određuje njihovu otpornost na dejstvo mikroorganizama (Hamlyn, 1990, 1998; Nam et al., 2016). Pored toga, veruje se da je velika biološka otpornost sintetskih vlakana posledica njihovog hemijskog sastava, obzirom da sadrže hemijske grupe koje se regularno ne mogu naći (ili nisu uobičajene) u prirodi, usled čega mikroorganizmi „nisu imali vremena” da razviju odgovarajuće enzime neophodne za iniciranje njihove razgradnje (Hamlyn, 1990, 1998; Tomšič et al., 2011).

Poliestarska vlakna su sintetska vlakna veoma uniformne strukture, što otežava mikroorganizmima prodiranje u njihovu strukturu, a samim tim je i oštećenje vlakana otežano (Arshad & Mujahid, 2011). Poliestri koji sadrže aromatične prstene su generalno otporni na biodegradaciju (Szostak-Kotowa, 2004; Tomšič et al., 2011; Gutarowska & Michalski, 2012). Naime, PET je linearni aromatični poliestar specifične kristalne uređenosti, koji se sastoji od velikog broja ostataka teraftalne kiseline i etilen glikola međusobno povezanih estarskim vezama (Tomšič et al., 2011; Gutarowska & Michalski, 2012). Istraživanje Salerno-Kochan i Szotak-Kotowa pratilo je biodegradaciju poliestarske tkanine u zemlji tokom 6 meseci SEM analizom (Salerno-Kochan & Szotak-Kotowa, 1997; Szostak-Kotowa, 2004; Gutarowska & Michalski, 2012). Razlog veoma sporog procesa biodegradacije linearnih aromatičnih poliestara leži u sternim smetnjama benzenovog prstena, usled čega su hidrolitički enzimi sprečeni da „napadnu”

polimerni lanac (Marten *et al.*, 2005; Tomšič *et al.*, 2011). Za razliku od aromatičnih, alifatični poliestri lakše podležu biodegradaciji, kao rezultat hemijske i enzimske hidrolize (Szostak-Kotowa, 2004).

Biodegradacija poliestarskih vlakana počinje hidrolizom estarskih veza enzimima iz grupe hidrolaza, kao što su kutinaza ili lipaza (Tomšič *et al.*, 2011). Mehanizam biodegradacije uključuje fizičko oštećenje vlakana, kao i hemijsku razgradnju, usled dejstva mnogobrojnih metabolita proizvedenih od strane mikroorganizama (amonijak, nitrati, vodonik-sulfid, organske kiseline), ili enzimskim putem (aktivnost lipaza, esteraza, proteaza, ureaza) (Lucas *et al.*, 2008). Sintetska vlakna koja su zahvaćena procesom biodegradacije imaju manje izduženje pri kidanju (20 - 30%), podložnija su bubrenju (prečnik vlakna raste do 20%) i dolazi do promene boje usled dejstva mikroorganizama (Gutarowska & Michalski, 2012). Razgradnja sintetskih vlakana pod dejstvom mikroorganizama praćena je lošijim estetskim svojstvima, kao i smanjenjem kvaliteta proizvoda (Szostak-Kotowa, 2004).

U mešavini pamuk/PET, prisustvo hidrofobnih PET vlakana smanjuje procenat vlage na površini tkanine, što pogoršava uslove za rast mikroorganizama na ovim vlaknima. Posledično, brzina truljenja vlakana, u poređenju sa 100% celuloznim vlaknima, može opasti (Tomšič *et al.*, 2011).

*Eksperimentalni deo*

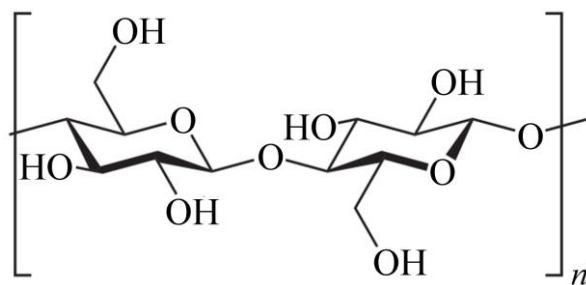
## 6. Materijal

### 6.1. Tekstilni materijal

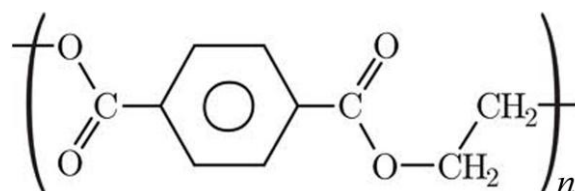
U radu su kao supstrati korišćeni sledeći materijali:

- 1) odskrobljena i beljena poliestarska tkanina (PET, 115 g/m<sup>2</sup>)
- 2) odskrobljena i beljena pamučna tkanina (CO, 168 g/m<sup>2</sup> i 123 g/m<sup>2</sup>)
- 3) odskrobljena i beljena tkanina na bazi mešavine pamuka i poliestra (CO/PET, 67/33, 196 g/m<sup>2</sup>)

CO vlakno spada u grupu celuloznih vlakana koje sadrži 88 - 96,5% celuloze, a ostatak čine hemiceluloza i necelulozne materije. Struktura celuloze prikazana je na *Slici 27*. Poliestarska vlakna pripadaju sintetskim tekstilnim vlaknima, a njihov glavni predstavnik je poli(etilen tereftalat) (PET). Lance PET čine ponavljajuće jedinice ostataka tereftalne kiseline i etilen-glikola. Ovaj polimer nastaje reakcijom polikondenzacije etilen-glikola i tereftalne kiseline ili nekog derivata ove kiseline. Strukturna formula poliestra PET prikazana je na *Slici 28*.



*Slika 27. Strukturna formula celuloze*



*Slika 28. Strukturna formula poliestra PET*

U procesu koji prethodi bilo kakvoj eksploataciji PET, CO i CO/PET tkanina, sa njih su uklanjane nečistoće u 0,5% rastvoru nejonskog sredstva za pranje Felosan RG-N, baziranom na masnom alkoholu etoksilatu, pri odnosu kupatila<sup>2</sup> 50:1. Nakon 15 min pranja na temperaturi od 50 °C, tkanine su isprane jednom u toploj destilovanoj vodi (50 °C) tokom 3 min i tri puta po 3 min u hladnoj destilovanoj vodi. Tkanine su nakon ispiranja osušene na sobnoj temperaturi.

## 6.2. Hemikalije

Sve hemikalije koje su korišćene za sinteze bile su komercijalni proizvodi analitičkog kvaliteta i korišćene su bez prethodnog prečišćavanja (*Tabela 5*). Za sintezu nanočestica i nanotuba TiO<sub>2</sub>, nanočestica Ag i njihovih nanokompozita kao rastvarač je korišćena destilovana voda procesuirana kroz četiri jonoizmenjavačke kolone *Milli-Q Water* sistema (*Milipore Corporations*), koja odgovara 4 puta destilovanoj vodi. Čistoća vode proveravana je merenjem provodljivosti, koja je iznosila  $4 - 6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>2</sup> Odnos kupatila se definiše kao odnos mase suve tkanine (g) i zapremine tečnosti za pranje (ml).

**Tabela 5.** Korišćene hemikalije prilikom sinteze nanokompozitnih tekstilnih materijala

<i>Hemikalija</i>	<i>Proizvođač</i>	<i>Upotreba</i>
Felosan RG-N	Bezema, Švajcarska	Pranje tkanina
Titan(IV)-hlorid, TiCl <sub>4</sub>	Fluka, Nemačka	Prekursor za sintezu koloidne disperzije nanočestica TiO <sub>2</sub>
Sumporna kiselina, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	J. T. Baker, Holandija	Određivanje koncentracije koloidne disperzije nanočestica TiO <sub>2</sub>
Vodonik-peroksid, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	J. T. Baker, Holandija	Određivanje koncentracije koloidne disperzije nanočestica TiO <sub>2</sub>
Nanočestice titan(IV)-oksida, TiO <sub>2</sub>	Fluka, Nemačka	Prekursor za sintezu nanotuba TiO <sub>2</sub>
Natrijum-hidroksid, NaOH	Aldrich, Nemačka	Sinteza nanotuba TiO <sub>2</sub>
Hlorovodinična kiselina, HCl	J. T. Baker, Holandija	Sinteza nanočestica i nanotuba TiO <sub>2</sub>
Poli(etilenimin) (PEI), (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>n</sub>	MP Biomedicals LLC, SAD (M = 50000 - 100000)	Linker za deponovanje nanotuba TiO <sub>2</sub> na tekstilne materijale
Srebro-nitrat, AgNO <sub>3</sub>	Kemika, Hrvatska	Prekursor za <i>in situ</i> sintezu nanočestica Ag
L-Alanin, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	Reanal, Mađarska	<i>In situ</i> sinteza nanočestica Ag
Azotna kiselina, HNO <sub>3</sub>	J. T. Baker, Holandija	Podešavanje pH-vrednosti rastvora pri <i>in situ</i> sintezi nanočestica Ag
Metanol, CH <sub>3</sub> OH	J. T. Baker, Holandija	<i>In situ</i> sinteza nanočestica Ag
SDC ECE standardni deterdžent	SDC Enterprises Limited, Engleska	Priprema rastvora za pranje tkanina u cilju ispitivanja postojanosti nanokristala TiO <sub>2</sub> /Ag na pranje
Natrijum-karbonat, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck, Nemačka	Priprema rastvora za pranje tkanina u cilju ispitivanja postojanosti nanokristala TiO <sub>2</sub> /Ag na pranje
Tripton soja bujon	Torlak, Srbija	Priprema hranljive podloge za rast mikroorganizama
Ekstrakt kvasca	Torlak, Srbija	Priprema hranljive podloge za rast mikroorganizama
Agar	Torlak, Srbija	Očvršćavanje hranljive podloge za rast mikroorganizama
Natrijum-hlorid, NaCl	Hemos, Srbija	Priprema fiziološkog rastvora pri određivanju antimikrobne aktivnosti; priprema kiselog i baznog rastvora veštačkog znoja
L-histidin monohidroklorid monohidrat, C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> · HCl · H <sub>2</sub> O	Merck, Nemačka	Priprema kiselog i baznog rastvora veštačkog znoja
Natrijum dihidrogen ortofosfat dihidrat, NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Centrohem, Srbija	Priprema kiselog rastvora veštačkog znoja
Dinatrijum hidrogen ortofosfat dodekahidrat, Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	Centrohem, Srbija	Priprema baznog rastvora veštačkog znoja
Kalijum-bromid, KBr	Sigma-Aldrich, Nemačka	Priprema KBr pastila pri FTIR analizi

### 6.3. Karakteristike zemlje korišćene pri ispitivanju biodegradacije

Za ispitivanje biodegradacije izabranih tkanina korišćena je zemlja (*Cvetral, Farma Lubrikum Radovanović, Srbija*) koja se sastojala od 40% glistenjaka, 30% gline i 30% dunavskog treseta. pH-vrednost zemlje iznosila je 7,5. Početni sadržaj vlage u zemlji od 96,5% održavan je na konstantnom nivou tokom izvođenja eksperimenata. Specifikacija korišćene zemlje (glistenjaka) data je u *Tabeli 6*.

**Tabela 6.** Specifikacija zemlje (glistenjaka)

<i>Elementi</i>	N, P, K
<i>Oligoelementi</i>	Mg, Se, Zn, B, Fe, Ca, S, Mn
<i>Enzimi</i>	Celulaza, amilaza, alkalna fosfataza
<i>Kiseline</i>	Humična kiselina, tiokarbamidna kiselina
<i>pH</i>	7,5

Tkanine koje su korišćene prilikom izvođenja testova biodegradacije bile su: 1) odskrobljena i beljena CO tkanina (117,5 g/m<sup>2</sup>, 52 osnova/cm, 27 potka/cm, debljine 0,26 mm) i 2) odskrobljena i beljena CO/PET tkanina (67/33, 195 g/m<sup>2</sup>, 36 osnova/cm, 23 potka/cm, debljine 0,41 mm).



## 7. Sinteza nanokompozita na bazi nanokristala $TiO_2/Ag$ i tekstilnih materijala

Nanokompoziti na bazi nanokristala  $TiO_2/Ag$  i tekstilnih materijala (PET, CO, CO/PET) sintetisani su *in situ* metodom fotoredukcije  $Ag^+$ -jona na površini nanokristala  $TiO_2$  različitih oblika, prethodno deponovanih na ispitivanim tkaninama. Tekstilni nanokompoziti na bazi nanokristala  $TiO_2/Ag$  podeljeni su u dve grupe:

1. Nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanočestica  $TiO_2/Ag$  i
2. Nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanotuba  $TiO_2/Ag$ .

Sinteza nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanočestica  $TiO_2/Ag$  sastojala se iz sledećih koraka:

- 1) Sinteza nanočestica  $TiO_2$  metodom kisele hidrolize  $TiCl_4$ .
- 2) Obrada PET, CO i CO/PET tkanina nanočesticama  $TiO_2$  metodom iscrpljenja.
- 3) *In situ* sinteza nanočestica Ag na površini nanočestica  $TiO_2$ , prethodno deponovanih na tekstilni materijal.

Sličan redosled navedenih koraka primenjen je i pri sintezi nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanotuba  $TiO_2/Ag$ :

- 1) Sinteza nanotuba  $TiO_2$  hidrotermalnom metodom.
- 2) Obrada CO i CO/PET tkanina rastvorom poli(etilenimina) metodom iscrpljenja.
- 3) Obrada impregniranih CO i CO/PET tkanina nanotubama  $TiO_2$  metodom iscrpljenja.
- 4) *In situ* sinteza nanočestica Ag na površini nanotuba  $TiO_2$ , prethodno deponovanih na tekstilni materijal.

Skraćenice sintetisanih nanokompozitnih tekstilnih materijala, kao i uporedni prikaz parametara njihove sinteze dati su u okviru *Tabele 7*.

**Tabela 7.** Uporedni prikaz parametara sinteze nanokompozitnih tekstilnih materijala

Nanokompozit	Vreme obrade nanokristalina TiO <sub>2</sub> (min)	Termički tretman na 100 °C	Vreme osvetljavanja prilikom sinteze nanočestica Ag (min)	Produvanje argonom i tokom osvetljavanja
<i>Nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag</i>				
PET+TiO <sub>2</sub> /Ag	30	✓	30	×
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag	30	✓	30	✓
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag <sup>m</sup>	5	×	10	✓
CO/PET+TiO <sub>2</sub> /Ag	5	×	10	✓
<i>Nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanotuba TiO<sub>2</sub>/Ag</i>				
CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag	20	✓	20	✓
CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag	20	✓	20	✓

### 7.1. Sinteza nanočestica TiO<sub>2</sub>

Koloidna disperzija nanočestica TiO<sub>2</sub> sintetisana je u procesu kisele hidrolize TiCl<sub>4</sub> (Rajh *et al.*, 1996). 6 ml TiCl<sub>4</sub>, ohlađenog na -20 °C, ukapavano je u 150 ml ohlađene destilovane vode (4 °C) pri konstantnom mešanju (1000 o/min). Dobijena transparentna koloidna disperzija je zatim održavana na ovoj temperaturi u ledenom kupatilu narednih 30 min, uz mešanje. Zavisno od koncentracije TiCl<sub>4</sub>, pH-vrednost koloidne disperzije se kretala između 0 i 1. Spori rast čestica postignut je tokom dijalize u odnosu na vodu na 4 °C, uz svakodnevno menjanje vode, sve do dostizanja pH-vrednosti 3.

Koncentracija koloidne disperzije TiO<sub>2</sub> određena je spektrofotometrijski na osnovu koncentracije peroksidnog kompleksa ( $\lambda = 410 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{410} = 710 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), koji se formira po dodavanju 2 ml 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u rastvor koji sadrži 20,9 ml destilovane vode, 2 ml 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 0,1 ml koloidne disperzije TiO<sub>2</sub> (Thompson, 1984). U cilju povećanja kristaliničnosti, a samim tim i fotoaktivnosti sintetisanih nanočestica TiO<sub>2</sub>, koloidna disperzija je tretirana termički korišćenjem refluksa na temperaturi od 60 °C tokom 16 h (Mihailović *et al.*, 2010).

## 7.2. Sinteza nanotuba $TiO_2$

Nanotube  $TiO_2$  (nt- $TiO_2$ ) sintetisane su hidrotermalnom metodom u baznim uslovima (Vranješ *et al.*, 2014). U odgovarajućoj teflonskoj posudi, 2 g komercijalnog praha nanočestica  $TiO_2$  dispergovano je u 50 ml 10 M rastvora NaOH. Teflonska posuda je smeštena u autoklav i hidrotermalni tretman je izvršen na 120 °C tokom 48h. Sintetisana disperzija nanotuba  $TiO_2$  je najpre ultrazvučnim tretmanom dispergovana u vodi, a zatim centrifugirana tokom 15 min brzinom od 18000 o/min, uz izdvajanje taloga. Nakon toga, talog je redispergovan u 50 ml 1 M rastvora HCl i dobijena disperzija je centrifugirana pri istim uslovima. Svako naredno redispergovanje, nakon ponovljenih postupaka centrifugiranja u istim uslovima, izvršeno je u novoj količini vode do dostizanja pH-vrednosti 7. Nakon ispiranja, nanotube  $TiO_2$  su sušene u peći na 70 °C tokom 20 h.

## 7.3. Obrada tekstilnog materijala nanočesticama $TiO_2$

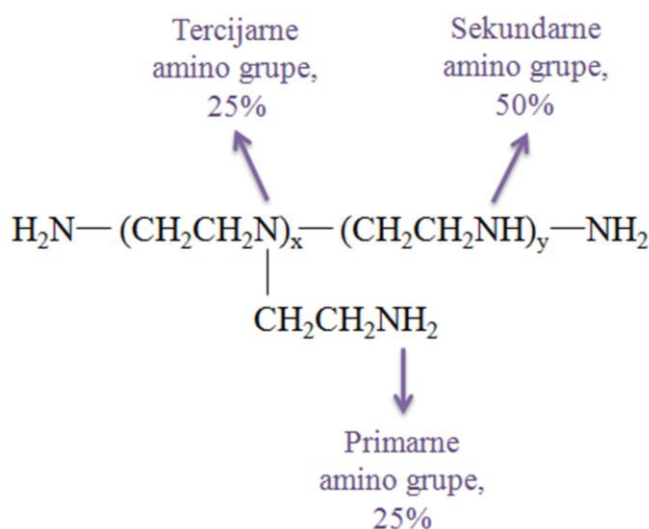
Za obradu odgovarajuće tkanine nanočesticama  $TiO_2$  korišćena je metoda iscrpljenja (engl. *dip-coating method*). Odgovarajuća tkanina (PET, CO ili CO/PET) mase 1,00 g potopljena je u 30 ml 0,1 M koloidne disperzije  $TiO_2$  tokom određenog vremenskog intervala (Tabela 7). Nakon ceđenja na laboratorijskom fulardu (*Mioelectric*) pri pritisku od 2 kg/cm<sup>2</sup>, tkanina je osušena na sobnoj temperaturi. Zavisno od vrste tekstilnog materijala, osušena tkanina je u jednom slučaju termički tretirana na 100 °C tokom 30 min, dok je u drugom slučaju termički tretman izostavljen i vreme obrade iznosilo je 5 min (Tabela 7). Potom je usledilo dvostruko ispiranje (5 min) u destilovanoj vodi. Nakon ispiranja, tkanina je ponovo osušena na sobnoj temperaturi.

## 7.4. Obrada tekstilnog materijala nanotubama $TiO_2$

Impregnacija CO i CO/PET tekstilnog materijala nanotubama  $TiO_2$  bazirana je takođe na metodi iscrpljenja (engl. *dip-coating method*). Tkanina mase 1,00 g je potopljena u 60 ml rastvora poli(etilenimina) (PEI) koncentracije 4 g/l tokom 20 min po modifikovanoj proceduri opisanoj u radovima: Ma *et al.*, 2004; Grandcolas *et al.*, 2009,

2011. Nakon ceđenja na laboratorijskom fulardu (*Mioelectric*) pri pritisku od 2 kg/cm<sup>2</sup> i dvostrukog ispiranja (5 min) u destilovanoj vodi, tkanina je potopljena u 60 ml 0,05 M disperzije nanotuba TiO<sub>2</sub> tokom 20 min pri konstantnom mešanju (800 o/min). Ceđenje i ispiranje je ponovljeno, nakon čega je uzorak termički tretiran na 100 °C u trajanju od 30 min.

Poli(etilenimin) se može definisati kao razgranati polimer sa odnosom 1:2:1 primarnih, sekundarnih i tercijarnih amino grupa, a njegova strukturna formula prikazana je na *Slici 29*.



*Slika 29.* Strukturna formula poli(etilenimina)

### 7.5. Sinteza nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag

Nanočestice Ag sintetisane su metodom fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona na površini nanočestica TiO<sub>2</sub> u inertnoj atmosferi uz korišćenje ksenonske (Xe) lampe.

Reakciona smeša je dobijena mešanjem sledećih rastvora: 1) alanina (0,02 g / 1,69 ml H<sub>2</sub>O), 2) koloidne disperzije TiO<sub>2</sub> u HNO<sub>3</sub> (0,881 ml / 0,12 M TiO<sub>2</sub> u 7,869 ml HNO<sub>3</sub> pH 3), 3) AgNO<sub>3</sub> (0,45 ml / 0,015M AgNO<sub>3</sub> u 4,05 ml H<sub>2</sub>O) i 4) CH<sub>3</sub>OH (0,1 M; 60,8 μl). Ukupna zapremina reakcionog sistema je iznosila 15 ml, a pojedinačne koncentracije komponenti bile su sledeće: alanin (1,5 · 10<sup>-2</sup> M), AgNO<sub>3</sub> (4,5 · 10<sup>-3</sup> M), TiO<sub>2</sub> (7 · 10<sup>-3</sup> M), CH<sub>3</sub>OH (0,1 M). Pripremljeni rastvor je prenešen u kvarcni sud, zatvoren gumenom septom i barbotiran u struji argona 20 min. Nakon toga, rastvor je osvetljavao na Xe lampi uz uzimanje alikvota u određenim vremenskim intervalima

(0, 60 min, 70 min, 90 min, 105 min, 135 min), čija su optička svojstva praćena merenjem apsorpcionih spektara. Osvetljavanje je vršeno do potpune redukcije  $\text{Ag}^+$ -jona, potvrđene apsorpcionim spektrom.

### 7.6. Sinteza nanočestica Ag na površini nanokristala $\text{TiO}_2$ deponovanih na tekstilnom materijalu

Nanočestice Ag sintetisane su *in situ*, metodom fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanokristala (nanočestica i nanotuba)  $\text{TiO}_2$ , prethodno deponovanih na tekstilnom materijalu. Nezavisno od oblika nanokristala  $\text{TiO}_2$ , sinteza nanočestica Ag se odvijala na identičan način, a jedini parametri koji su menjani bili su vreme osvetljavanja i prodivavanje argonom tokom osvetljavanja (Tabela 7). Prilikom fotoredukcije korišćena je ULTRA-VITALUX lampa (300 W, Osram), koja simulira sunčevo zračenje u opsegu talasnih dužina od 300 do 1700 nm.

Odgovarajuća tkanina (PET, CO, CO/PET) mase 1,00 g, prethodno obrađena nanokristalima  $\text{TiO}_2$ , potopljena je u rastvor alanina (0,1333 g / 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) tokom 10 min. Sa druge strane, pripremljen je rastvor koji sadrži:  $\text{HNO}_3$  (58 ml, pH 3),  $\text{AgNO}_3$  (0,015 M; 1,5 ml) i  $\text{CH}_3\text{OH}$  (0,4 ml). Pripremljeni rastvor je dodat u rastvor alanina u kome je potopljena tkanina. Stakleni sud je prekriven kvarcnim staklom i oblepljen parafilmom. Kroz teflonsko crevo, ubačeno u čašu, sistem je prodivavan argonom u vremenu od 30 min i takav sistem je, zavisno od tipa tekstilnog materijala i nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , osvetljavao tokom određenog vremenskog intervala (Tabela 7). Rastojanje od lampe do uzorka podešeno je na 26 cm. Nakon osvetljavanja, tkanina je osušena na sobnoj temperaturi, zatim isprana u destilovanoj vodi (900 ml, 15 min) i ponovo osušena na sobnoj temperaturi. Argon (Messer Tehnogas), korišćen u cilju uklanjanja kiseonika tokom procesa fotoredukcije, bio je visoke čistoće (99,5%).

## 8. Metode

### 8.1. Karakterizacija nanokompozita na bazi nanokristala $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ i tekstilnih materijala

#### 8.1.1. UV-Vis spektroskopija (UV-Vis)

UV-Vis spektroskopija (engl. *Ultraviolet-Visible Spectroscopy*, *UV-Vis*) korišćena je u cilju određivanja optičkih svojstava koloidne disperzije nanočestica  $\text{TiO}_2$ , kao i u cilju praćenja promena optičkih svojstava nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  sa promenom vremena osvetljavanja. Apsorpcioni spektri su snimani na uređaju *Thermo Scientific Evolution 600 UV/Vis spectrophotometer*. Za merenja su korišćene kvarcne kivete čiji optički put iznosi 1 cm (dimenzije 1 cm · 1cm · 4,5 cm).

#### 8.1.2. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisiona elektronska mikroskopija (engl. *Transmission Electron Microscopy*, *TEM*) korišćena je sa ciljem ispitivanja oblika i veličine nanokristala  $\text{TiO}_2$  i  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . Oblik i veličina sintetisanih nanočestica i nanotuba  $\text{TiO}_2$ , kao i nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  ispitana je na uređaju *JEOL 100CX* koji radi na 100 kV.

#### 8.1.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (FESEM)

Morfologija površine PET, CO i CO/PET tkanina, pre i nakon nanošenja nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , ispitana je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (engl. *Field Emission Scanning Electron Microscopy*, *FESEM*) na instrumentu *FESEM, Mira3 Tescan*. Na uzorke je pre SEM analize naparavanjem nanet tanak sloj zlata. SEM analiza CO i CO/PET vlakana pri izvođenju testova biodegradacije rađena je na istom uređaju. Pre SEM analize, uzorci izvađeni iz zemlje su blago isprani destilovanom vodom i osušeni na 45 °C. Na uzorke je takođe pre analize deponovan tanak sloj Au.

#### 8.1.4. Energetsko-disperzivna spektroskopija X- zraka (EDX)

U cilju ispitivanja hemijskog sastava površine nanokompozita na bazi tekstilnih materijala i nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , primenjena je metoda energetsko-disperzivne spektroskopije X-zraka (engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX*) pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa *JEOL JSM-6610LV*. Pre analize, tanak sloj Au je naparen na uzorke.

#### 8.1.5. Difrakcija rendgenskih zraka (XRD)

Kristalna struktura ispitivanih tkanina i nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  određena je na osnovu difrakcije rendgenskih zraka (engl. *X-ray Diffraction, XRD*) na instrumentu *Philips PW 1050* sa Ni filtriranim  $\text{Cu-K}\alpha$  zračenjem ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Intenzitet difrakcije meren je skenirajućom tehnikom u opsegu  $2\theta = 10 - 80^\circ$  sa korakom od  $0,05^\circ$  i vremenom kolektovanja podataka od 50 s po koraku.

#### 8.1.6. Fotoelektronska spektroskopija X-zracima (XPS)

Metoda fotoelektronske spektroskopije X-zracima (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*) korišćena je u cilju dobijanja informacija o hemijskom sastavu površine PET, CO i CO/PET tkanina. XPS analiza je izvedena na *K-Alpha XPS* spektrometru (*Thermo Scientific, UK*) uz upotrebu  $\text{Al K}\alpha$  monohromatskog izvora X-zračenja ( $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$ ). Bazni pritisak u sistemu je bio manji od  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar, dok je pritisak u komori tokom analize iznosio  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar, usled upotrebe systemske neutralizacije naelektrisanja koja podrazumeva kombinaciju elektrona niske energije i jona argona niske energije u cilju kompenzacije gubitaka fotoelektrona iz izolovanog uzorka. Prvenstveno je tačkasta analiza izvršena na svim uzorcima, kako bi se ustanovio njihov hemijski sastav. Potom je urađeno mapiranje svih uzoraka, kako bi se ustanovio prosečni sastav površine. Broj tačaka prilikom mapiranja CO i CO/PET uzoraka iznosio je 130.

### 8.1.7. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

U cilju definisanja načina vezivanja alanina, nanokristala  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Ag}^+$ -jona iz rastvora, kao i u slučaju ispitivanja obima biodegradacije, primenjena je infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR). Sprašeni uzorci za FTIR analizu na bazi nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  pripremljeni su vakuum sušenjem rastvora 0,04 M alanina i 0,04 M  $\text{AgNO}_3$  (pH 3); koloidne disperzije 0,08 M nanokristala  $\text{TiO}_2$  i 0,04 M alanina (pH 3) i finalno koloidne disperzije 0,08 M nanokristala  $\text{TiO}_2$ , 0,04 M alanina i 0,04 M  $\text{AgNO}_3$  (pH 3). Uzorci na bazi nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  pripremani su pri istim molskim odnosima kao i uzorci na bazi nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . FTIR spektri su snimani na uređaju *Bomem MB 100* FTIR spektrofotometru sa rezolucijom  $4 \text{ cm}^{-1}$  u opsegu talasnih brojeva  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 8.1.8. Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS)

Ukupna količina deponovanog Ti i Ag na ispitivanim uzorcima određena je metodom atomske apsorpcione spektroskopije (engl. *Atomic Absorption Spectroscopy*, AAS). Analize su rađene na uređaju *Perkin Elmer 403*. Oslobođena količina Ag sa ispitivanih nanokompozitnih tekstilnih materijala tokom ciklusa pranja, kao i u veštačkom znoju, merena je na uređaju *Spectra AA 55 B*, *Varian*. Prilikom izvođenja testova biodegradacije, ukupna količina Ag na CO i CO/PET tkaninama impregniranim nanočesticama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  određena je na istom uređaju. U ovom slučaju i prethodno merenju, tkanine su spaljene i ostatak je rastvoren u azotnoj kiselini.



## 8.2. Antimikrobna aktivnost nanokompozitnih tekstilnih materijala

Antimikrobna aktivnost nanokompozitnih tekstilnih materijala ispitana je u skladu sa standardnom test metodom za utvrđivanje antimikrobne aktivnosti imobilisanih antimikrobnih agenasa pod dinamičkim kontaktnim uslovima ASTM E 2149-01 (*ASTM E 2149-01, 2001*). Antimikrobna aktivnost ispitana je primenom indikatorskih bakterija: Gram-negativne bakterije *Escherichia coli* (ATCC 25922), Gram-pozitivne bakterije *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), kao i gljivice *Candida albicans* (ATCC 10259).

Za potrebe ispitivanja antimikrobne aktivnosti sintetisanih nanokompozitnih tekstilnih materijala pripremljeni su fiziološki rastvor i hranljive podloge:

1. Fiziološki rastvor – pripremljen je rastvaranjem 8,5 g NaCl u 1 l destilovane vode, nakon čega je sterilisan u autoklavu (*Sutjeska*, Srbija) na temperaturi od 120 °C i pritisku od 1,5 bar tokom 30 min.
2. Tripton soja bujon tečna podloga (TSB) – pripremljena je rastvaranjem čvrstog TSB-a (30 g) i ekstrakta kvasca (6 g) u 1 l destilovane vode, nakon čega je sterilisana u autoklavu na temperaturi od 120 °C i pritisku od 1,5 bar tokom 30 min.
3. Tripton soja agar podloga (TSA) – pripremljena je rastvaranjem čvrstog TSB-a (30 g), ekstrakta kvasca (6 g) i agara (15 g) u 1 l destilovane vode, nakon čega je sterilisana u autoklavu na temperaturi od 120 °C i pritisku od 1,5 bar tokom 30 min.

Ispitivanja su vršena primenom indirektna kvantitativne metode, koja je zasnovana na posrednom određivanju broja mikroorganizama izraslih na hranljivoj podlozi, odnosno brojanju kolonija koje su u toku inkubacije formirale pojedinačne ćelije mikroorganizama. Za ispitivanje su korišćeni standardni inokulumi mikroorganizama, koji su pripremani zasejavanjem odgovarajuće kulture mikroorganizma (100 µl) na tečnoj TSB podlozi (3 ml). Nakon inkubacije inokuluma na 37 °C tokom noći, mikroorganizmi su uzeti iz njihove eksponencijalne faze rasta (16 - 18 sati od zasejavanja) i kao takvi dalje korišćeni u eksperimentu.

Postupak ispitivanja antimikrobne aktivnosti nanokompozitnih tekstilnih materijala opisan je u tekstu koji sledi. U sterilne erlenmajere (tri erlenmajera za jednu ispitivanu tkaninu i jednu kulturu mikroorganizma), u sterilnoj atmosferi plamenika, dodati su sledećim redom: fiziološki rastvor (50 ml), inokulum odgovarajućeg mikroorganizma (500  $\mu$ l) i ispitivana tkanina (1,00 g) prethodno sterilisana i iseckana na komadiće (približno  $1 \cdot 1 \text{ cm}^2$ ). Jedan erlenmajer je, u cilju poređenja, služio za ispitivanje antimikrobne aktivnosti nemodifikovane tkanine (kontrolni uzorak), dok su druga dva služila za ispitivanje antimikrobne aktivnosti tkanine modifikovane nanokristalima  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (duplikati). Kako bi se održala sterilna sredina, erlenmajeri su zatvoreni čepom i držani na temperaturi od  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  u vodenom kupatilu *WNE 14* (Memert, Nemačka) tokom 2 h, uz mešanje. Nakon toga, iz svakog erlenmajera je uzet alikvot suspenzije od 1 ml koji je dalje decimalno razblaživan fiziološkim rastvorom. Alikvot od 0,1 ml iz odgovarajućeg razblaženja je prebačen u sterilne Petrijeve šolje, nakon čega je prelivan rastopljenom TSA podlogom ( $\sim 20 \text{ ml}$ ), uz mešanje. Nakon očvršćivanja agara na sobnoj temperaturi, Petrijeve šolje su inkubirane u termostatu na temperaturi od  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  tokom narednih 24 h. Za suspenzije ćelija koje su bile u kontaktu sa kontrolnim uzorkom i uzorkom tkanine koja je modifikovana nanokristalima  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , za zasejavanje na TSA podlozi uziman je alikvot direktno iz suspenzije i iz razblaženja:  $10^1$  (1:10) i  $10^2$  (1:100). Alikvot uzet za određivanje početnog broja ćelija (iz inokuluma) je korišćen iz razblaženja od  $10^4$  (1:10000) do  $10^6$  (1:1000000). Nakon ovog perioda, izbrojane su izrasle kolonije mikroorganizama i procenat redukcije mikroorganizama (R, %) je računat prema navedenoj jednačini:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (10)$$

gde je  $C_0$  (CFU/ml) – broj kolonija mikroorganizama izraslih nakon kontakta sa kontrolnim uzorkom (tkanina koja nije modifikovana nanokristalima  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ), dok je  $C$  (CFU/ml) – broj kolonija mikroorganizama izraslih nakon kontakta sa uzorkom tkanine koja je modifikovana nanokristalima  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . Merna jedinica za  $C_0$  i  $C$  je CFU/ml (engl. *Colony Forming Units*), koja predstavlja procenu broja ćelija mikroorganizama koje su preživele u 1 ml uzorka. Prilikom brojanja uzimane su u obzir one Petrijeve kutije koje su imale do 300 kolonija, a ukoliko nije bilo broja na većem razblaženju,

uzimana su u obzir niža razblaženja. U slučaju kada nije bilo rasta iz alikvota uzetog direktno iz suspenzije, rezultat je označen kao  $< 10$  CFU.

Kao kriterijum efikasnosti inhibicije rasta mikroorganizama pomoću testiranih materijala usvojeno je da se značajnom efikasnošću smatra inhibicija od  $\geq 99\%$  (Hamblin & Jori, 2011).

### 8.3. Postojanost antimikrobne aktivnosti nanokompozitnih tekstilnih materijala na pranje

Postojanost antimikrobne aktivnosti sintetisanih nanokompozitnih tekstilnih materijala na pranje testirana je nakon pet i deset ciklusa pranja u laboratorijskom uređaju za bojenje *Polycolor* (Werner Mathis AG, Švajcarska) pri 45 o/min. Procedura pranja utvrđena je prema ISO 105-C04 standardnoj metodi (ISO 105-C04, 1989). Za pranje tkanina korišćen je rastvor koji sadrži 5 g/l SDC (*Society of Dyers & Colourists*) standardnog deterdženta i 2 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pri odnosu kupatila 80:1. Nakon 35 min pranja na 40 °C (PET, CO/PET tkanina), odnosno 50 min pranja na 95 °C (CO tkanina), tkanine su isprane dva puta u hladnoj destilovanoj vodi (5 min), a zatim vodom sa česme tokom 10 min. Nakon toga, uzorci su iscedeni i osušeni na 70 °C. Procenat redukcije rasta mikroorganizama nakon pet i deset ciklusa pranja računat je prema jednačini 10. Rastvori u kojima su prane tkanine su sakupljeni, a koncentracija oslobođenog Ag nakon svakog ciklusa pranja određena je AAS merenjima.

#### 8.4. Otpuštanje Ag sa nanokompozitnih tekstilnih materijala u veštačkom znoju

Postojanost nanočestica Ag na odgovarajućim tkaninama ispitana je u kiselom (pH 5,5) i u baznom (pH 8,0) veštačkom znoju. Veštački znoj pripremljen je prema ISO standardnoj proceduri 105-E04:1989E (*ISO 105-E04, 1989*) na sledeći način:

- ✚ Veštački znoj pH 5,5 - pripremljen je rastvaranjem 0,5 g L-histidin monohlorid monohidrat-a, 5 g natrijum-hlorida i 2,2 g natrijum dihidrogen ortofosfat dihidrat-a u 1 l destilovane vode.
- ✚ Veštački znoj pH 8,0 - pripremljen je rastvaranjem 0,5 g L-histidin monohlorid monohidrat-a, 5 g natrijum-hlorida i 5 g dinatrijum hidrogen ortofosfat dodekahidrat-a.

Podešavanje pH-vrednosti rastvora veštačkog znoja do pH 5,5, odnosno pH 8,0 izvršeno je pomoću 0,1 M rastvora NaOH. Odgovarajuća tkanina sa deponovanim nanokristalima  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (0,300 g) potopljena je u veštački znoj pri odnosu kupatila 50:1 i inkubirana u vodenom kupatilu na 37 °C tokom 24 h. Rastvori veštačkog znoja su sakupljeni, a koncentracija oslobođenog Ag određena je AAS analizom.

#### 8.5. UV zaštitna svojstva nanokompozitnih tekstilnih materijala

Procena nivoa UV zaštite, koji se postiže deponovanjem nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na ispitivane tkanine, dobijena je spektrofotometrijskim merenjima u transmissionom modu u ultraljubičastoj (UV) oblasti spektra u opsegu talasnih dužina 280 - 400 nm. Analize su rađene na uređaju *Cary 100 Scan, Varian* opremljenom Startek softverom (*Startek Technology version 3,0*) koji omogućava izračunavanje UV zaštite tekstilnih materijala.

UV faktor zaštite (engl. *Ultraviolet Protecting Factor, UPF*) automatski je izračunat na osnovu podataka koji su dobijeni merenjem propustljivosti svetlosti kroz tkaninu za opseg talasnih dužina UV zračenja 280 - 400 nm, prema jednačini:

$$UPF = \frac{\int_{280}^{400} E(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{280}^{400} E(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot \tau(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (11)$$

gde je  $\lambda$  - talasna dužina (nm),  $E$  - relativna eritemska efikasnost (osetljivost ljudske kože na zračenje),  $S$  - intenzitet sunčevog zračenja ( $W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1}$ ),  $\tau$  - transmitanca (frakcija upadnog zračenja koja prolazi kroz uzorak za dati opseg talasnih dužina),  $d\lambda$  - priraštaj talasnih dužina (nm) (Marković, 2011).

Nivo UV zaštite i UPF vrednosti su utvrđeni u skladu sa australijsko/novozelandskim AS/NSZ 4399:1996 standardom (AS/NSZ 4399:1996, 1996). Klasifikacija nivoa UV zaštite data je u Tabeli 8.

**Tabela 8.** Klasifikacija nivoa UV zaštite (AS/NSZ 4399:1996)

<i>Kategorija nivoa UV zaštite</i>	<i>UPF vrednosti</i>
<i>Nedovoljan</i>	< 10
<i>Srednji</i>	10 - 19
<i>Visok</i>	20 - 29
<i>Veoma visok</i>	30 - 49
<i>Maksimalan</i>	$\geq 50$

## 8.6. Biodegradacija nanokompozitnih tekstilnih materijala

Procena stepena biodegradacije CO i CO/PET tkanina impregniranih nanočesticama TiO<sub>2</sub>/Ag praćena je pomoću standardne metode zakopavanja (engl. *soil burial test*) koji je baziran na merenju gubitka mase.

Standardna metoda zakopavanja u zemlji (engl. *soil burial test*) izvršena je u laboratorijskim uslovima prema ISO 11721-1 standardnoj metodi (*ISO 11721-1, 2001*). Približno 0,5 g tkanine je prekriveno zemljom u plastičnoj posudi i držano na temperaturi od 29 °C (*Li et al., 2010; ISO 11721-1, 2001*). Nakon određenih vremenskih intervala, uzorci su isprani protočnom vodom, potopljeni u 70% rastvor etanola tokom 30 min i sušeni na 45 °C do dostizanja konstantne mase. Stepem biodegradacije procenjen je preračunavanjem gubitka mase prema navedenoj jednačini:

$$W_t(\%) = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \cdot 100 \quad (12)$$

gde su:  $W_t$  (%) procenat gubitka mase nakon  $t$  dana biodegradacije,  $W_0$  početna masa tkanine (g) i  $W_t$  masa osušene tkanine nakon  $t$  dana biodegradacije (g).

Nakon izračunavanja gubitka mase u prethodno određenim vremenskim intervalima, uzorci su ponovo zakopani u zemlju. Testiranje je trajalo 46 dana.

## *Rezultati & Diskusija*

## 9. Nanokompoziti na bazi nanočestica $TiO_2/Ag$ i tkanina

Nanokompoziti na bazi nanočestica  $TiO_2$  i nanočestica Ag sintetisani su metodom *in situ* fotoredukcije  $Ag^+$ -jona na površini nanočestica  $TiO_2$ , prethodno deponovanih na tekstilnom materijalu.

Pod nanokompozitima na bazi nanočestica  $TiO_2/Ag$  i tekstilnih materijala podrazumevaju se poliestarska tkanina modifikovana nanočesticama  $TiO_2/Ag$  (PET+ $TiO_2/Ag$ ), pamučna tkanina modifikovana nanočesticama  $TiO_2/Ag$  (CO+ $TiO_2/Ag$  i CO+ $TiO_2/Ag^m$ ) i pamuk/poliestar tkanina modifikovana nanočesticama  $TiO_2/Ag$  (CO/PET+ $TiO_2/Ag$ ).

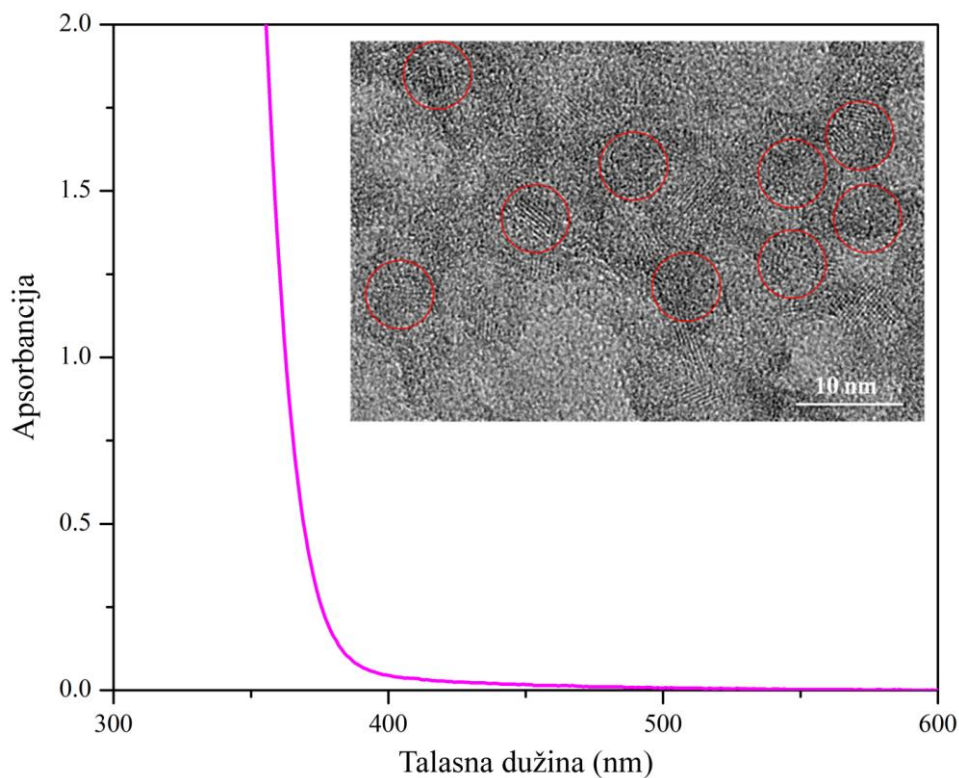
U daljem tekstu prikazana je detaljna karakterizacija samih nanočestica  $TiO_2$ , nanokompozita  $TiO_2/Ag$ , kao i navedenih sintetisanih nanokompozitnih tekstilnih materijala.

### 9.1. Nanočestice $TiO_2$

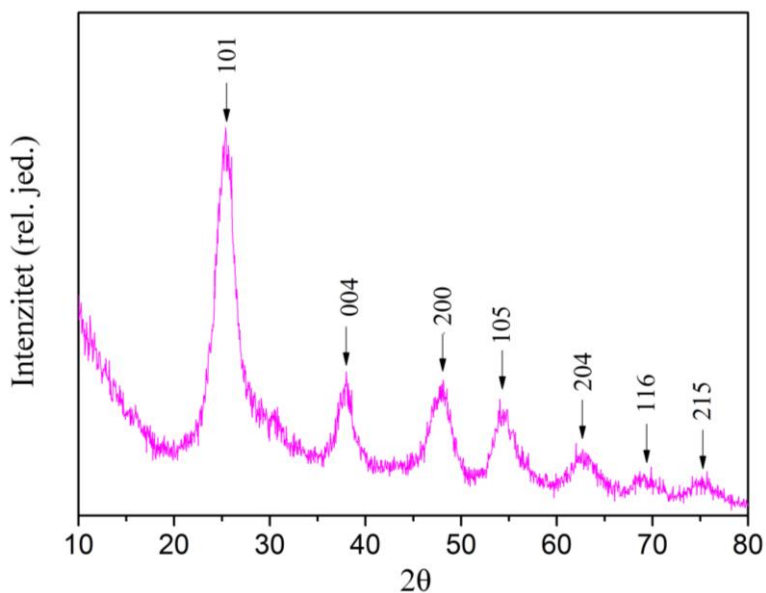
UV-Vis apsorpcioni spektar koloidne disperzije nanočestica  $TiO_2$  prikazan je na *Slici 30*. Spektar ukazuje na jaku apsorpciju u UV oblasti spektra ( $\lambda < 400$  nm), čime je dokazano prisustvo nanočestica  $TiO_2$ . TEM mikrofotografija nanočestica  $TiO_2$ , prikazana na isečku *Slike 31* (označeno crvenim krugovima), ukazuje na približno sferan oblik nanočestica sa zasečenim ravnima (engl. *faceted*) na površini, dimenzija od oko 6 nm.

XRD spektar spraćenog uzorka nanočestica  $TiO_2$  prikazan je na *Slici 31*. Najintenzivniji difrakcioni maksimum na  $2\theta = 25,48^\circ$  potiče od anatas (1 0 1) kristalne ravni, dok difrakcioni maksimumi slabijeg intenziteta na  $2\theta = 37,98^\circ$ ,  $47,78^\circ$ ,  $54,37^\circ$ ,  $62,75^\circ$ ,  $69,23^\circ$  i  $75,12^\circ$  redom odgovaraju anatas  $TiO_2$  ravnima (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 0 4), (1 1 6) i (2 1 5) (*Kuljanin-Jakovljević et al., 2009*).





**Slika 30.** Apsorpcioni spektar koloidne disperzije nanočestica TiO<sub>2</sub>  
Isečak: TEM mikrofotografija nanočestica TiO<sub>2</sub>



**Slika 31.** XRD spektar nanočestica TiO<sub>2</sub>

Poznato je iz literature da nanočestice TiO<sub>2</sub> sintetisane metodom kisele hidrolize, kada nisu termalno tretirane, poseduju anatase kristalnu formu i dimenzije od ~ 5 nm (Rajh *et al.*, 1996, 2004; Dimitrijevic *et al.*, 2003; Radoičić, 2013).

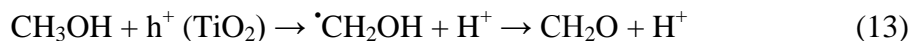
## 9.2. Nanočestice TiO<sub>2</sub>/Ag

Nanočestice TiO<sub>2</sub>/Ag sintetisane su metodom fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona na površini koloidnih nanočestica TiO<sub>2</sub> modifikovanih amino-kiselinom alaninom u prisustvu metanola.

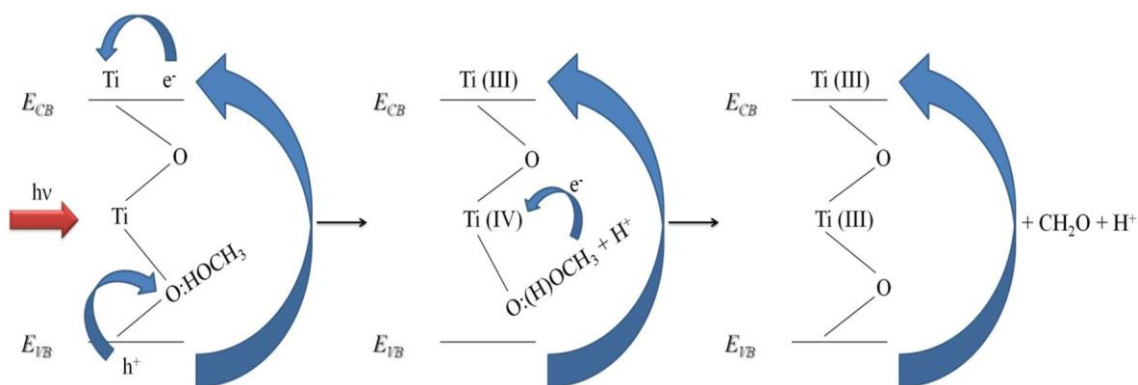
Odgovarajuća površinska modifikacija nanokristala TiO<sub>2</sub> otvara mogućnost za izvođenje fotohemijjskih reakcija, koje termodinamički nisu moguće kada ovi nanokristali nisu modifikovani (Ruvarac-Bugarčić *et al.*, 2005). Površinska modifikacija nanokristala TiO<sub>2</sub> multifunkcionalnim ligandom alaninom ima za cilj poboljšanje fotoindukovanog jednoelektronskog redukcionog procesa Ag<sup>+</sup>-jona. Naime, kovalentnim vezivanjem alanina za površinu nanokristala TiO<sub>2</sub> ostvaruje se: 1) povećano vezivanje jona metala za površinu TiO<sub>2</sub>, 2) bolje razdvajanje fotostvorenih nosilaca naelektrisanja (e<sup>-</sup> i h<sup>+</sup>) i 3) promena redukcionog potencijala poluprovodnika, što za posledicu ima povećanje efikasnosti procesa fotoredukcije, dok se u nekim slučajevima može ostvariti i senzitivacija u vidljivom delu spektra (Rajh *et al.*, 1996, 1998; Šaponjić, 2000; Ruvarac-Bugarčić *et al.*, 2005). Prema tome, površinskom modifikacijom nanokristala TiO<sub>2</sub> alaninom se, sa jedne strane, ostvaruje vezivanje alanina za Ag<sup>+</sup>-jone iz rastvora, dok sa druge strane istovremeno dolazi do njegovog kovalentnog vezivanja za površinu TiO<sub>2</sub>, što rezultuje u koordinaciji površinskih atoma Ti sa karboksilnom grupom alanina (Rajh *et al.*, 1996, 1998). Ova pojava karakteristična je samo u slučaju nanočestica TiO<sub>2</sub> čije su dimenzije manje od 20 nm (Rajh *et al.*, 1996). Drugim rečima, prisustvo alanina otvara mogućnost za adsorpciju veće količine Ag<sup>+</sup>-jona pre osvetljavanja.

Poznato je da metanol poboljšava transfer fotogenerisanog naelektrisanja iz TiO<sub>2</sub> u Ag<sup>+</sup>-jone (Šaponjić, 2000), obzirom na dvostruku ulogu koju poseduje. Naime, metanol prevashodno ima ulogu efikasnog hvatača šupljina (engl. *hole scavenger*) (E°(CH<sub>3</sub>OH/·CH<sub>2</sub>OH) = +1,2 V), što za posledicu ima značajno umanjenje broja potencijalnih rekombinativnih procesa. Posledično dolazi do povećanja prinosa trapovanih elektrona, odnosno broja elektrona namenjenih za redukciju Ag<sup>+</sup>-jona (Stockhausen & Henglein, 1971). Sa druge strane, metanol ima ulogu donora elektrona, obzirom da njegovom elektrohemijjskom oksidacijom dolazi do formiranja elektron-donorskih vrsta – metil radikala (·CH<sub>2</sub>OH) (E°(·CH<sub>2</sub>OH/CH<sub>2</sub>O) = - 0,95 V) (Breitenkamp

et al., 1976). Nastali radikal prenosi elektron na atom Ti, formirajući formaldehid ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) kao krajnji proizvod (Slika 32) (Šaponjić, 2000). Stvaranje hidroksimetil radikala i formaldehida može se predstaviti jednačinom:



Ukupan efekat jeste da se iz jednog fotona apsorbovane svetlosti formiraju dva elektrona – jedan kao direktna posledica ekscitacije  $\text{TiO}_2$  i drugi indirektno usled interakcije metanola i šupljine, čime se efikasnost fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona duplira. Ovaj fenomen je poznat kao *current-doubling effect* (Nogami & Kennedy, 1989; Šaponjić, 2000; Ruvarac-Bugarčić et al., 2005). Važno je napomenuti da su metil radikali ( $E^\circ(\cdot\text{CH}_2\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}) = -0,95 \text{ V}$ ) takođe sposobni da redukuju  $\text{Ag}^+$ -jone ( $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,7996 \text{ V}$ ).



Slika 32. Fotokataliza na  $\text{TiO}_2$  u prisustvu metanola (Šaponjić, 2000)

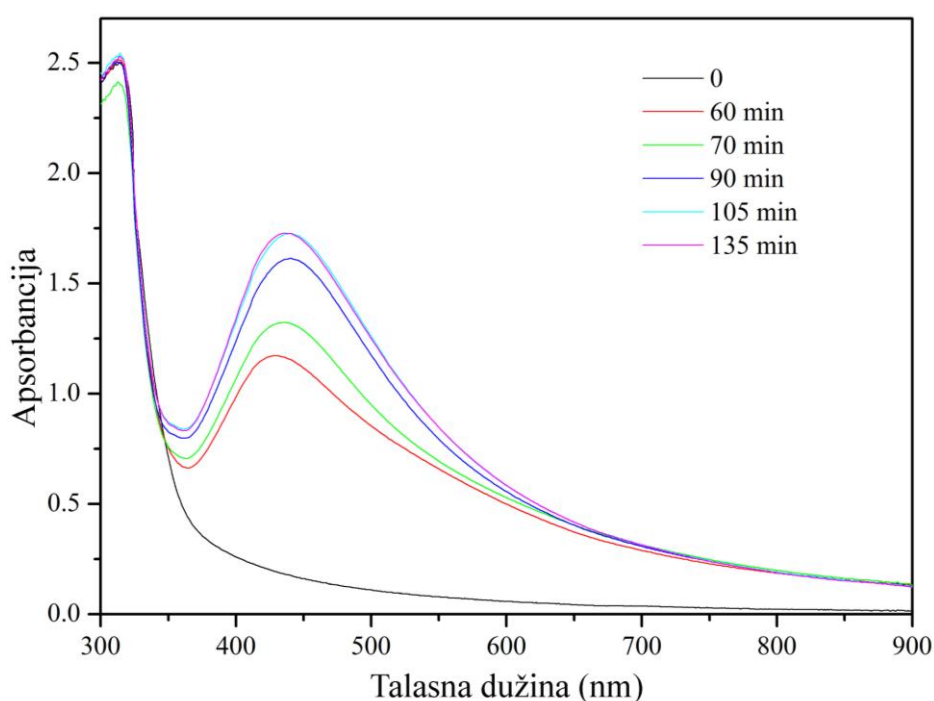
Fotokatalitička aktivnost  $\text{TiO}_2$  može biti potpuno suzbijena u prisustvu hvatača elektrona (engl. *electron scavenger*), kao što je  $\text{O}_2$  (Diebold, 2003; Henderson, 2011). Naime, adsorbovani  $\text{O}_2$  na površini  $\text{TiO}_2$  omogućava efikasno trapovanje fotogenerisanih elektrona (Diebold, 2003), zbog čega je fotoredukcione procese važno izvoditi u inertnoj atmosferi (argon). Smatra se da se metanol vezuje za  $\text{O}_2$  adsorbovan na površinu  $\text{TiO}_2$  (Šaponjić, 2000).

Karakterizacija nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  sintetisanih metodom fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih alaninom u prisustvu metanola prikazana je u daljem tekstu. Promena optičkih svojstava nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$

sa promenom vremena osvetljavanja analizirana je UV-Vis spektroskopijom, dok su oblik i veličina sintetisanih sistema ispitani korišćenjem TEM mikroskopije.

### 9.2.1. Apsorpcioni spektri za različita vremena osvetljavanja

Apsorpcioni spektri rastvora nakon fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih alaninom ( $\text{TiO}_2/\text{Ala}/\text{Ag}$ ) za različita vremena osvetljavanja prikazani su na *Slici 33*.



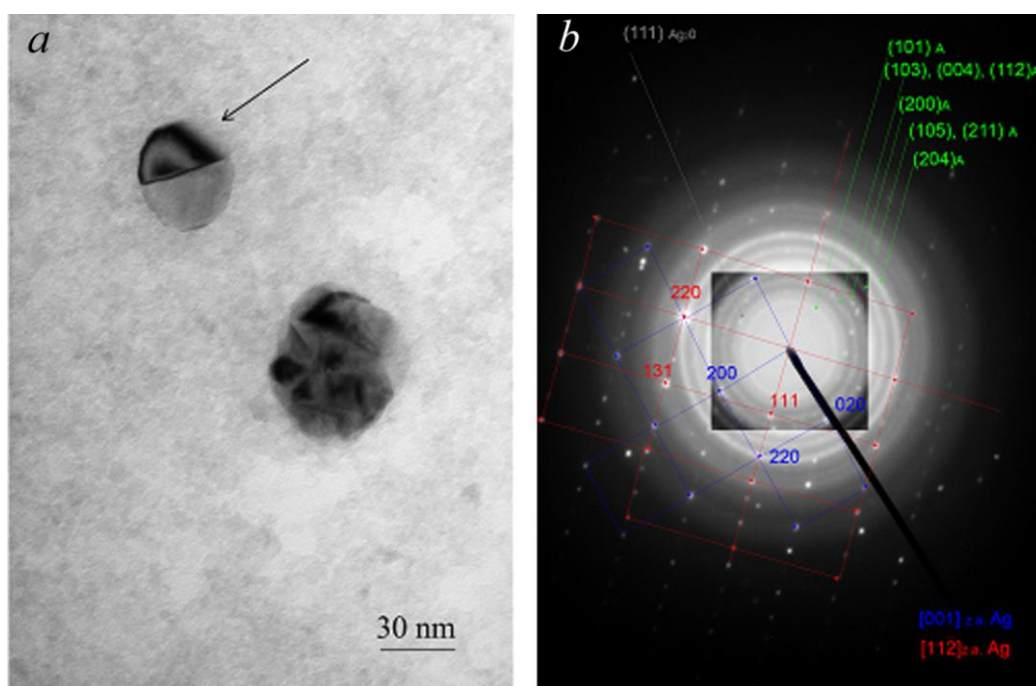
*Slika 33.* Apsorpcioni spektri nanokompozita  $\text{TiO}_2/\text{Ala}/\text{Ag}$  za različita vremena osvetljavanja

Na osnovu prikazanih rezultata, pre početka osvetljavanja (0) moguće je uočiti samo apsorpciju koja odgovara apsorpciji koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Već nakon jednočasovnog osvetljavanja koloidne disperzije dolazi do pojave apsorpcionog maksimuma na  $\sim 440$  nm, koji odgovara plazmonskoj rezonanciji nastalih nanočestica  $\text{Ag}$ . Daljim osvetljavanjem disperzionog sistema, usled dodatne redukcije  $\text{Ag}^+$ -jona, dolazi do značajnog povećanja intenziteta plazmanskog pika, koji maksimalnu vrednost intenziteta dostiže za vreme osvetljavanja od 105 min. Dodatnim osvetljavanjem ne dolazi do povećanja intenziteta maksimuma koji odgovara plazmonskoj rezonanciji, te

se može zaključiti da je došlo do potpune redukcije prisutnih  $\text{Ag}^+$ -jona. Može se uočiti da sa povećanjem vremena osvetljavanja dolazi do širenja apsorpcionog maksimuma i do njegovog blagog pomeranja ka većim talasnim dužinama. Razlog tome leži u činjenici da se sa povećanjem vremena osvetljavanja povećava i količina fotoredukovanog Ag, što za posledicu ima povećanje veličine nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  koje dalje uslovljava pomenute promene u optičkim svojstvima sintetisanog sistema.

### 9.2.2. TEM analiza

Na Slici 34 prikazana je TEM mikrofotografija (a) i elektronski difraktogram (b) nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .



**Slika 34.** TEM mikrofotografija (a) i elektronski difraktogram (b) nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$

Kao što se može uočiti, nanočestice  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  su približno sfernog oblika sa prosečnom veličinom  $d \sim 40 - 50$  nm. Na osnovu razlike u elektronskoj gustini atoma Ag i Ti, moguće je jasno uočiti regije deponovanog Ag na nanočesticama  $\text{TiO}_2$  (obeleženo strelicom). Dobijeni rezultati potvrđuju uspešnost fotoredukcije i predstavljaju dokaz o uspešnoj depoziciji Ag na površini nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Analizom

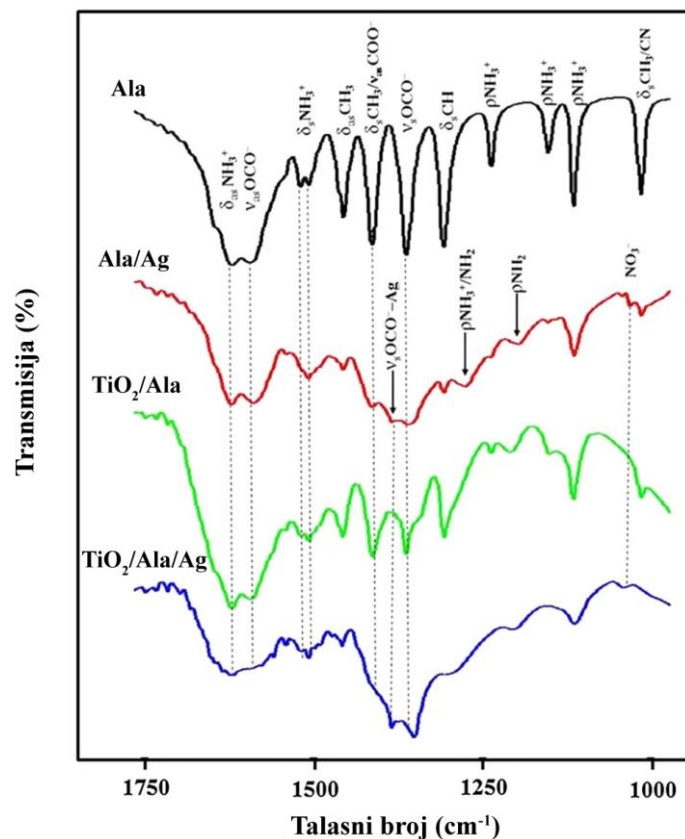
elektronskog difraktograma (Slika 34b) ustanovljeno je prisustvo ravni koje ukazuju na postojanje anatas kristalne forme  $\text{TiO}_2$ : (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (1 1 2), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) i (2 0 4), kao i metalne forme Ag: (0 0 1) i (1 1 2). Prisustvo (1 1 1) kristalne ravni  $\text{Ag}_2\text{O}$  ukazuje na mogućnost postojanja oksida srebra ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), što je posledica stajanja uzorka na vazduhu pre merenja.

### 9.2.3. Interakcija između nanočestica Ag i nanočestica $\text{TiO}_2$ modifikovanih alaninom – FTIR analiza

FTIR spektri su snimljeni u cilju dobijanja informacija o mogućoj interakciji između Ag i nanočestica  $\text{TiO}_2$  površinski modifikovanih alaninom. Vibracioni spektri čistog alanina (Ala), alanina nakon vezivanja za  $\text{Ag}^+$ -jone (Ala/Ag), alanina nakon adsorpcije na površinu nanočestica  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2/\text{Ala}$ ) i alanina nakon adsorpcije na nanočestice  $\text{TiO}_2$  i vezivanja za  $\text{Ag}^+$ -jone ( $\text{TiO}_2/\text{Ala}/\text{Ag}$ ) prikazani su na Slici 35.

Glavne trake u čistom alaninu su sledeće: asimetrične i simetrične istežuće vibracije  $\text{OCO}^-$  grupe na  $1592\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{OCO}^-$ ),  $1414\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{OCO}^-$ ) (Bellamy, 1975) i  $1361\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{OCO}^-$ ); savijajuće vibracije  $\text{NH}_3^+$  grupe ( $\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+$ ) na  $1622\text{ cm}^{-1}$  i dublet na  $1518/1507\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$ ), ljuljajuće vibracije  $\text{NH}_3^+$  grupe ( $\rho\text{NH}_3^+$ ) na  $1237$ ,  $1153$  i  $1115\text{ cm}^{-1}$ ; savijajuće vibracije  $\text{CH}_3$  grupe na  $1454\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ) i  $1411\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ ), kao i savijajuće vibracije CH veze ( $\delta\text{CH}$ ) na  $1307\text{ cm}^{-1}$  (Garcia et al., 2008a).

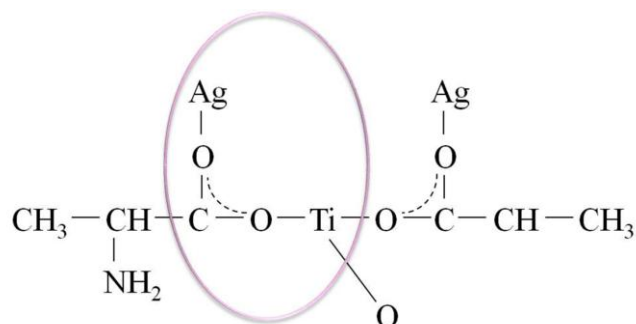
Nakon vezivanja  $\text{Ag}^+$ -jona za alanin uočeno je nekoliko promena u vibracionom spektru Ala/Ag. Pad intenziteta asimetričnih istežućih vibracija  $\text{OCO}^-$  grupe na  $1414\text{ cm}^{-1}$  i pojavljivanje nove trake na  $1383\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na interakciju Ag i  $\text{OCO}^-$  grupe alanina, tj. na monodentantno vezivanje srebra i karboksilne grupe (Socrates, 2001). Nova traka na  $1274\text{ cm}^{-1}$  u Ala/Ag spektru ukazuje da postoji efekat deprotonacije amino grupa alanina i ova promena je praćena padom intenziteta ljuljajuće vibracije ( $\rho\text{NH}_3^+$ ) na  $1237\text{ cm}^{-1}$  i simetrične savijajuće vibracije ( $\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$ ) na  $1518\text{ cm}^{-1}$  (Rosado et al., 1997). Ovaj efekat je takođe odgovoran za pojavljivanje nove trake na  $1195\text{ cm}^{-1}$ , karakteristične za prisustvo  $\text{NH}_2$  grupe (Rajh et al., 1998). Konačno, slaba traka u Ala/Ag vibracionom spektru na  $1037\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na prisustvo  $\text{NO}_3^-$  grupe, kao ostatka prekursora (Socrates, 2001).



**Slika 35.** FTIR spektar čistog alanina (Ala), alanina nakon vezivanja za  $\text{Ag}^+$ -jone (Ala/Ag), alanina nakon adsorpcije na površinu nanočestica  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2/\text{Ala}$ ) i alanina nakon adsorpcije na nanočestice  $\text{TiO}_2$  i vezivanja za  $\text{Ag}^+$ -jone ( $\text{TiO}_2/\text{Ala}/\text{Ag}$ )

U vibracionom spektru alanina nakon adsorpcije na površinu nanočestica  $\text{TiO}_2$  primećeno je malo smanjenje intenziteta traka na  $1592$  i  $1362$   $\text{cm}^{-1}$ , koje odgovaraju asimetričnim i simetričnim istežućim vibracijama  $\text{COO}^-$  ( $\nu\text{OCO}^-$ ) grupe.

U vibracionom spektru alanina nakon adsorpcije na površinu nanočestica  $\text{TiO}_2$  i vezivanja za  $\text{Ag}^+$ -jone, uočava se dalji pad intenziteta trake na  $1592$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{OCO}^-$ ) i skoro kompletno nestajanje trake na  $1414$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{OCO}^-$ ). Traka koja se pojavljuje u Ala/Ag vibracionom spektru i dalje postoji na  $1383$   $\text{cm}^{-1}$ , ukazujući na postojanje interakcije između  $\text{TiO}_2$ , alanina i Ag. Drugim rečima, karboksilna grupa alanina vezuje istovremeno površinske Ti i Ag jone u strukturi koja pospešuje simetrično istežanje. Ova pretpostavka je u skladu sa zaključkom *Rajh et al., 1998*. Navedena grupa istraživača objasnila je vezivanje jona bakra za površinu nanočestica  $\text{TiO}_2$  preko karboksilne grupe alanina, koje je praćeno pojavljivanjem nove trake na  $1380$   $\text{cm}^{-1}$  koja se pripisuje C-O vezi reda 1,5. Moguća struktura vezivanja Ag za površinu nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih alaninom prikazana je na *Slici 36*.



Slika 36. Moguća struktura vezivanja Ag za površinu nanočestica  $TiO_2$  modifikovanih alaninom

### 9.3. Nanokompozit na bazi nanočestica $TiO_2/Ag$ i poliestarske tkanine - $PET+TiO_2/Ag$

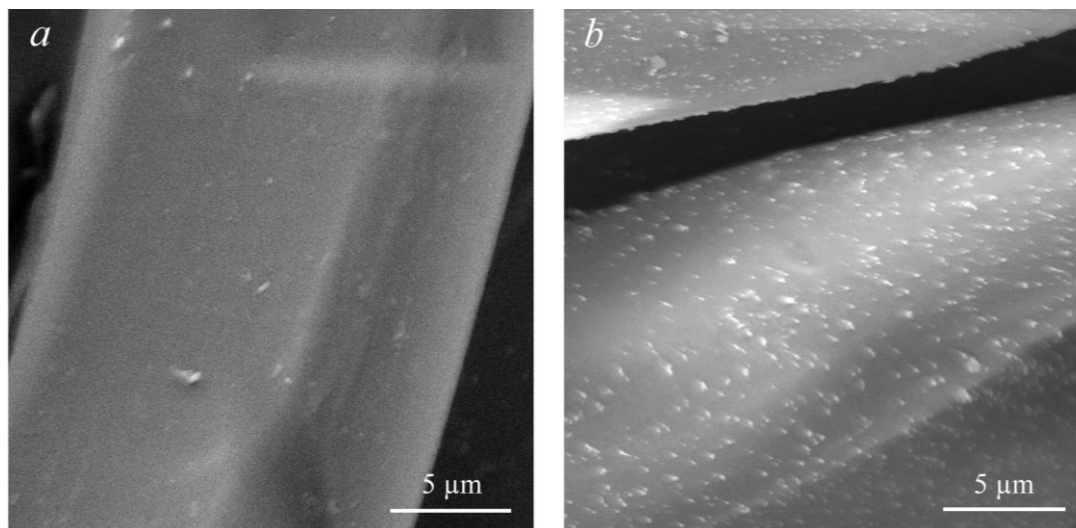
$PET+TiO_2/Ag$  tkanina dobijena je *in situ* metodom fotoredukcije  $Ag^+$ -jona na površini nanočestica  $TiO_2$  deponovanih na PET tkanini. Vreme obrade PET tkanine nanočesticama  $TiO_2$  iznosilo je 30 min, a vreme osvetljavanja pri sintezi nanočestica Ag iznosilo je takođe 30 min. Tokom sinteze ovog nanokompozitnog tekstilnog materijala primenjen je termički tretman na  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , dok je produvanje argonom tokom osvetljavanja izostavljeno (Tabela 7).

Navedeni način sinteze nanokompozitnog  $PET+TiO_2/Ag$  tekstilnog materijala je po prvi put realizovan u okviru ove disertacije.

#### 9.3.1. Morfološka svojstva $PET+TiO_2/Ag$ tkanine

Promene u morfoloiji površine PET vlakana do kojih dolazi usled deponovanja nanočestica  $TiO_2/Ag$  analizirane su FESEM tehnikom. Na Slici 37 prikazane su FESEM mikrofotografije kontrolnog PET vlakna (Slika 37a) i PET vlakna modifikovanog nanočesticama  $TiO_2/Ag$  (Slika 37b), snimljene u režimu povratnog rasejanja (engl. *backscattered mode*). Na Slici 37a može se uočiti karakteristična glatka površina PET vlakna. Svetle tačke na površini  $PET+TiO_2/Ag$  vlakna odgovaraju većoj elektronskoj gustini atoma i stoga ukazuju na prisustvo nanočestica  $TiO_2/Ag$ . Evidentno je da su nanočestice prosečne veličine  $d \sim 70\text{ nm}$  uniformno deponovane po površini PET vlakna.





**Slika 37.** FESEM mikrofotografije (a) kontrolnog PET vlakna i (b) PET vlakna sa deponovanim nanočesticama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ )

Metodom AAS merena je ukupna količina deponovanog Ag. Utvrđeno je da 1 g PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine sadrži  $166,4 \pm 17,4 \mu\text{g}$  Ag.

### 9.3.2. XRD analiza PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ tkanine

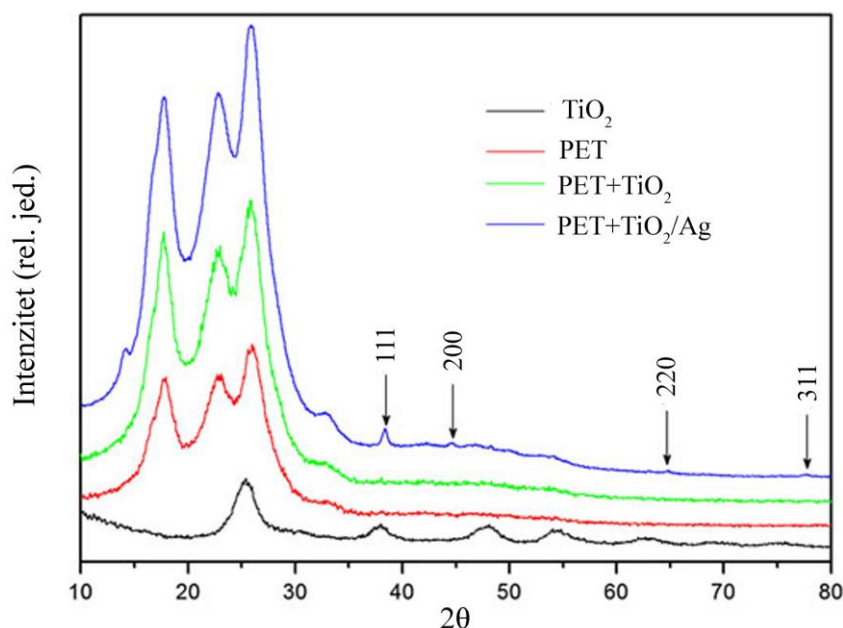
PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina analizirana je XRD tehnikom. XRD spektri spraošenog uzorka nanočestica  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ ), kontrolne PET tkanine, PET tkanine modifikovane nanočesticama  $\text{TiO}_2$  (PET+ $\text{TiO}_2$ ) i PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine prikazani su na *Slici 38*.

Difrakcioni maksimumi većeg intenziteta, koji se javljaju u XRD spektrima sva tri uzorka: PET, PET+ $\text{TiO}_2$  i PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na vrednostima  $2\theta = 17,80^\circ$  (PET),  $22,91^\circ$  (PET+ $\text{TiO}_2$ ) i  $26,03^\circ$  (PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ), kao i difrakcioni maksimum malog intenziteta na  $2\theta = 32^\circ$ , karakteristični su za PET tekstilna vlakna (*Lu et al., 2011; Peng et al., 2012*).

Kao što je već rečeno u okviru *Poglavlja 9.1.*, karakteristični difrakcioni maksimumi spraošenog uzorka nanočestica  $\text{TiO}_2$  na  $2\theta = 25,48^\circ, 37,98^\circ, 47,78^\circ, 54,37^\circ, 62,75^\circ, 69,23^\circ$  i  $75,12^\circ$  redom odgovaraju anatas  $\text{TiO}_2$  kristalnim ravnima (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 0 4), (1 1 6) i (2 1 5) (*Kuljanin-Jakovljević et al., 2009*). Zbog generalno slabih intenziteta, ovi difrakcioni maksimumi nisu opaženi na XRD spektru PET+ $\text{TiO}_2$  i PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  uzoraka.

Difrakcioni maksimumi u XRD spektru uzorka PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , koji se pojavljuju na  $2\theta = 38,30^\circ, 44,70^\circ, 64,70^\circ$  i  $77,65^\circ$ , mogu se pridružiti ravnima (1 1 1), (2 0 0),

(2 2 0) i (3 1 1) površinski centrirane kubne (fcc) rešetke Ag metalne faze (Krklješ et al., 2007; Hu et al., 2010).



**Slika 38.** XRD spektri prašenog uzorka nanočestica  $\text{TiO}_2$ , kontrolne PET tkanine,  $\text{PET+TiO}_2$  i  $\text{PET+TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina

### 9.3.3. XPS analiza $\text{PET+TiO}_2/\text{Ag}$ tkanine

Promene u hemijskom sastavu na površini PET vlakana analizirane su XPS tehnikom. Svaki uzorak je mapiran kako bi se utvrdio prosečni sastav površine i reprezentativni visokorezolucioni spektri su sakupljeni. Visokorezolucioni XPS spektri kontrolne PET tkanine,  $\text{PET+TiO}_2$  i  $\text{PET+TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina prikazani su redom na *Slici 39, 40 i 41*. Hemijski sastav kontrolne PET tkanine,  $\text{PET+TiO}_2$  i  $\text{PET+TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina prikazan je u *Tabeli 9*.

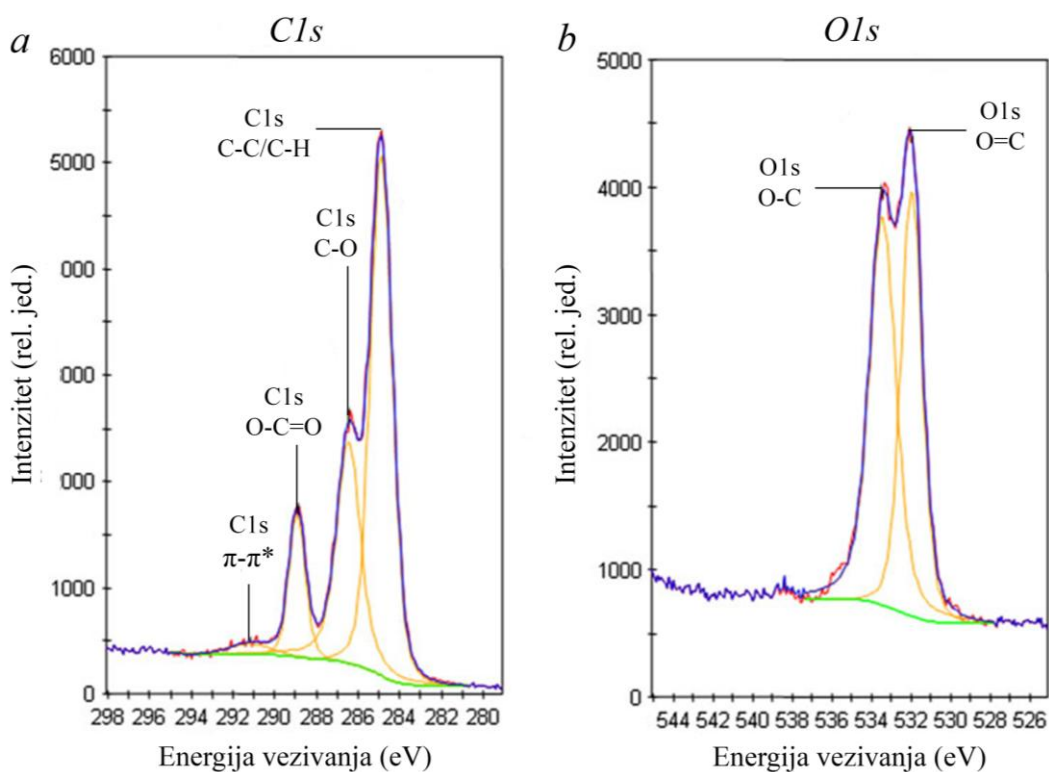
Razlaganjem C1s spektra kontrolne PET tkanine ustanovljeno je postojanje tri komponente (*Slika 39*). Maksimum energije na 284,7 eV odgovara ugljenikovom atomu u benzenovom prstenu (C-C i C-H). Maksimum energije na 286,45 eV potiče od ugljenika iz metilenske grupe jednostruko vezanog za kiseonik (C-O), dok maksimum energije na 288,91 eV odgovara ugljeniku iz estarske grupe (O-C=O). Maksimum energije na 291,18 eV je rezultat  $\pi\text{-}\pi^*$  interakcije (engl. *shake-up process*) (Amor et al.,

2009; Ōteyaka et al., 2012). Razlaganjem O1s spektra (Slika 39) ustanovljeno je postojanje dve komponente: O=C (531,94 eV) i O-C (533,42 eV).

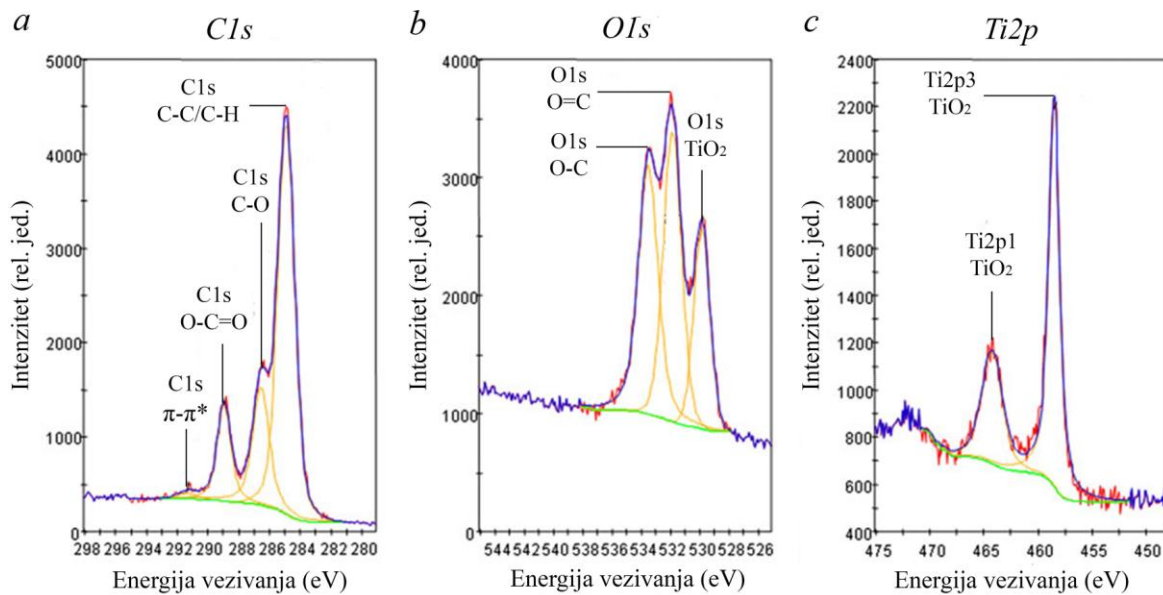
U slučaju PET+TiO<sub>2</sub> vlakana, razlaganjem O1s spektra pojavljuje se dodatni maksimum energije na 529,83 eV, koji potvrđuje prisustvo nanočestica TiO<sub>2</sub> na površini PET vlakana (Slika 40). Isti maksimum energije je potvrđen i u slučaju PET+TiO<sub>2</sub>/Ag uzorka (Slika 41). Energije vezivanja na 464,2 i 458,5 eV redom odgovaraju Ti2p<sub>1/2</sub> i Ti2p<sub>3/2</sub> spinovima elektrona.

Visokorezolucioni XPS spektar površine PET+TiO<sub>2</sub>/Ag vlakana u opsegu energija vezivanja koje odgovaraju Ag3d unutrašnjim elektronima, prikazan je na Slici 41. Obzirom na variranje same veličine čestice i naelektrisanja, precizno određivanje oksidacionog stanja srebra deponovanog na tkaninu ne predstavlja jednostavan zadatak (Yuranova et al., 2003). Energija vezivanja Ag3d<sub>5/2</sub> elektrona se najčešće koristi za utvrđivanje postojanja Ag. Međutim, u pogledu oksidacionog stanja, srebro predstavlja element koji je prilično teško proceniti na osnovu njegovih XPS maksimuma energije, usled veoma malih hemijskih pomeraja (Nima et al., 2014).

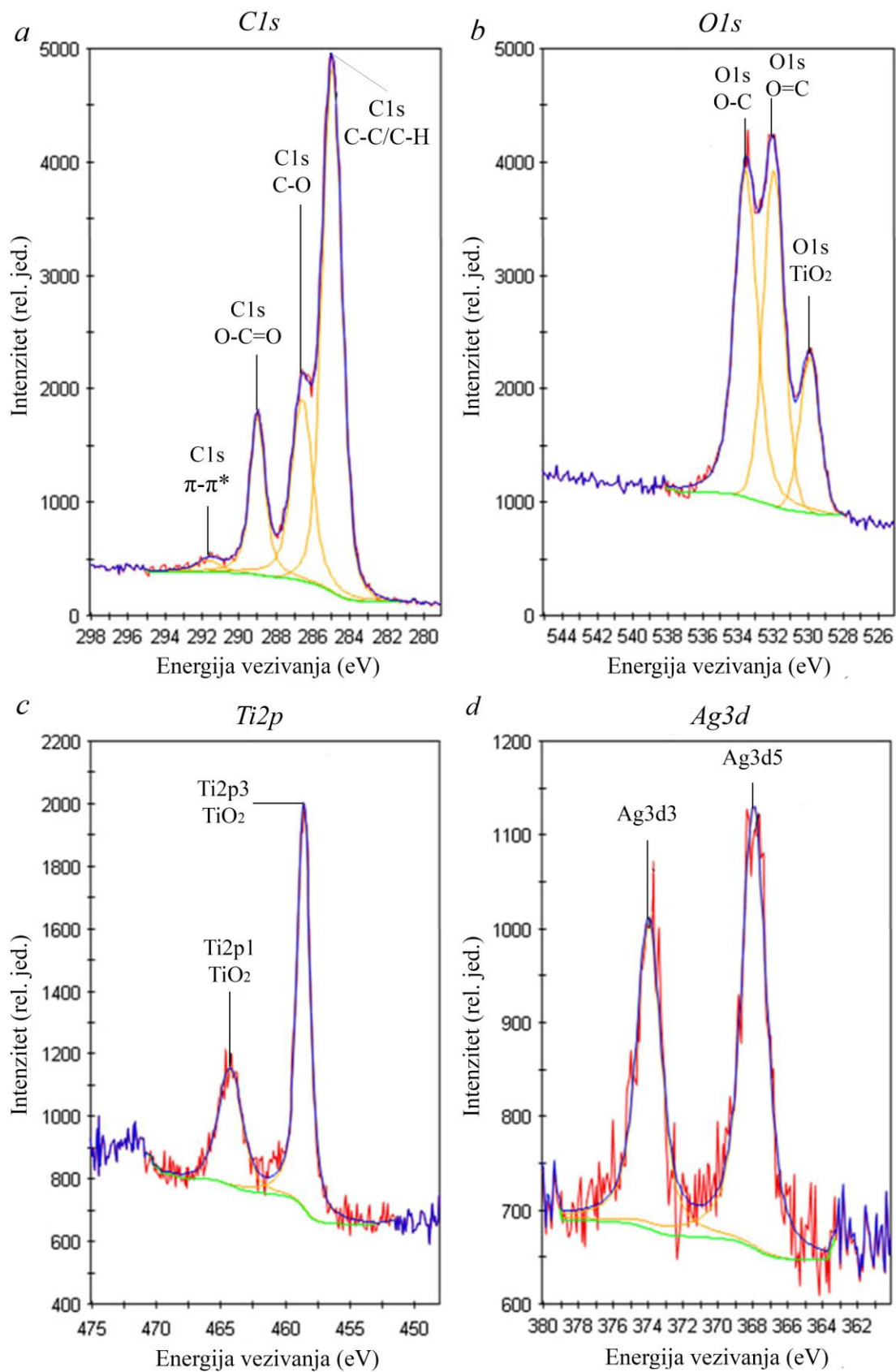
Za Ag(0) metalno stanje, referentna vrednost energije vezivanja Ag3d<sub>5/2</sub> elektrona iznosi 368,2 ± 0,1 eV (Yuranova et al., 2003; Nima et al., 2014). U slučaju PET+TiO<sub>2</sub>/Ag vlakana, pozicija Ag3d<sub>5/2</sub> maksimuma energije je pomeren prema nižim energijama vezivanja (367,9 eV). Ova vrednost je veoma bliska energiji vezivanja koja je karakteristična za Ag<sub>2</sub>O (367,8 eV) (Yuranova et al., 2003; Nima et al., 2014), što nije u skladu sa rezultatima dobijenim XRD merenjima koja su ukazivala na postojanje Ag u metalnoj formi. Međutim, obzirom na površinsku osetljivost XPS metode, može se pretpostaviti da detektovani maksimum energije odgovara sloju Ag<sub>2</sub>O koji je formiran na površini nanočestica Ag. Ova pretpostavka je bazirana na činjenici da, iako upadni X-zraci prodiru duboko u uzorak, emitovani fotoelektroni imaju jaku interakciju sa čvrstim telom. U zavisnosti od sastava površine i energije vezivanja emitovanih fotoelektrona „dužina slabljenja” se obično kreće u opsegu 1 - 10 nm. U slučaju Ag3d<sub>5/2</sub> orbitale, ova dužina je takva da signal nastaje u opsegu od 4 nm od površine uzorka, pri čemu najveći deo nastaje na udaljenju od 1,5 nm od površine. Uzimajući u obzir da je prosečna veličina čestica u nanokompozitu TiO<sub>2</sub>/Ag oko 70 nm, za očekivati je da su dobijene informacije povezane sa površinom čestica. Drugim rečima, elementarna analiza koja je dobijena XPS metodom odnosi se na samu površinu čestice.



Slika 39. Visokorezolucioni XPS a) C1s i b) O1s spektri PET vlakana



Slika 40. Visokorezolucioni XPS a) C1s, b) O1s i c) Ti2p spektri PET+TiO<sub>2</sub> vlakana



**Slika 41.** Visokorezolucioni XPS a) *C1s*, b) *O1s*, c) *Ti2p* i d) *Ag3d* spektri PET+TiO<sub>2</sub>/Ag vlakana

XPS analizom dobijeni su i podaci o hemijskom sastavu PET, PET+TiO<sub>2</sub> i PET+TiO<sub>2</sub>/Ag uzoraka, a rezultati su prikazani u *Tabeli 9*. Iz prikazanih rezultata može se videti da su i Ti (TiO<sub>2</sub>) i Ag uspešno deponovani na površinu PET vlakna. Naime, u kontrolnom PET uzorku O iz TiO<sub>2</sub> nije prisutan, dok je sa druge strane u modifikovanim PET+TiO<sub>2</sub> i PET+TiO<sub>2</sub>/Ag uzorcima redom prisutno 7,3 i 4,4 atom.% O poreklom iz TiO<sub>2</sub>. Nakon deponovanja TiO<sub>2</sub> na PET vlakna procenat Ti iznosi 4,2 atom.% (PET+TiO<sub>2</sub>), a posle fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona 2,8 atom.% (PET+TiO<sub>2</sub>/Ag). Procenat Ag nakon fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona iznosi 0,4 atom.% (PET+TiO<sub>2</sub>/Ag).

**Tabela 9.** Hemijski sastav PET, PET+TiO<sub>2</sub> i PET+TiO<sub>2</sub>/Ag vlakana dobijen iz visokorezolucioni XPS spektara

	Atom. (%)		
	PET	PET+TiO <sub>2</sub>	PET+TiO <sub>2</sub> /Ag
O1s (O=C)	12,3	14,2	13,3
O1s (O-C)	14,4	9,1	12,1
O1s (TiO <sub>2</sub> )	0,0	7,3	4,4
C1s (C-C/C-H)	45,2	43,3	41,2
C1s (C-O)	17,8	11,7	15,0
C1s (O-C=O)	10,3	10,0	10,8
Ti2p <sub>3/2</sub>	0,0	4,2	2,8
Ag3d <sub>5</sub>	0,0	0,0	0,4

#### 9.3.4. Antimikrobna aktivnost PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Zahvaljujući odličnim fotokatalitičkim svojstvima koje poseduju, nanočestice TiO<sub>2</sub> pokazuju antimikrobnu aktivnost kada su izložene UV zračenju (Mihailović *et al.*, 2010a, 2011a; Dastjerdi *et al.*, 2010; Kiwi & Pulgarin, 2010; Gupta & Tripathi, 2011). Međutim, u studiji Mihailović i saradnika ustanovljeno je da nanočestice TiO<sub>2</sub>, sintetisane na način koji je opisan u eksperimentalnom delu, ne pružaju zadovoljavajuću antimikrobnu aktivnost PET tkanini prema *E. coli* (R = 91,3%) (Mihailović *et al.*,

2011a). Ista studija je pokazala da se uvođenjem odgovarajućih funkcionalnih grupa na površinu PET vlakana, primenom različitih metoda koje prethode nanošenju nanočestica  $\text{TiO}_2$  (korona pražnjenje, radio-frekventna plazma, kao i modifikacija biopolimerom alginatom), može postići maksimum mikrobne redukcije ( $R = 99,9\%$ ), obzirom da na taj način raste količina deponovanih nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Sa druge strane, sintezom nanokompozita  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , antimikrobnu aktivnost je moguće testirati i u mraku, odnosno bez prisustva UV zračenja. U tom smislu, procenat mikrobne redukcije PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine, koji je postignut u odnosu na bakterije *E. coli* i *S. aureus*, kao i gljivicu *C. albicans*, pripisuje se isključivo nanočesticama Ag. Prikazani rezultati jasno ukazuju da PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina obezbeđuje značajnu redukciju rasta svih ispitivanih mikroorganizama ( $R = 99,9\%$ ) (Tabela 10).

**Tabela 10.** Antimikrobna aktivnost PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine

Uzorak	Mikroorganizam	Broj kolonija mikroorganizma (CFU/ml)	R (%)
<b>Kontrolni PET</b>	<i>E. coli</i>	$1,6 \cdot 10^5$	99,9
<b>PET+<math>\text{TiO}_2/\text{Ag}</math></b>		< 10	
<b>Kontrolni PET</b>	<i>S. aureus</i>	$2,1 \cdot 10^5$	99,9
<b>PET+<math>\text{TiO}_2/\text{Ag}</math></b>		< 10	
<b>Kontrolni PET</b>	<i>C. albicans</i>	$3,9 \cdot 10^4$	99,9
<b>PET+<math>\text{TiO}_2/\text{Ag}</math></b>		$2,0 \cdot 10^1$	

Iz prikazanih rezultata se može uočiti da u slučaju *E. coli* i *S. aureus* nije primećen rast kolonija u prisustvu PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine (CFU/ml < 10), dok je u slučaju *C. albicans* broj izraslih kolonija iznosio 20. Nešto lošija antifungalna svojstva PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine, u odnosu na antibakterijska, posledica su složenije strukture ćelijskog zida gljivice *C. albicans* (eukariotski mikroorganizam), u poređenju sa jednostavnijom strukturom bakterija (prokariotski mikroorganizmi) (Cole & Hoch, 1991; Ruiz-Herrera et al., 1994; Chaffin et al., 1998; Feng et al., 2000; de Groot et al., 2004; Cabeen & Jacobs-Wagner, 2005; Schaechter, 2009). Kao rezultat toga, mehanizam dejstva nanočestica Ag na ćeliski zid bakterija i gljivica je različit (Sondi & Salopek-Sondi, 2004; Morones et al., 2005; Kim et al., 2007, 2009; Marambio-Jones & Hoek, 2010; Hajipour et

al., 2012; Hwang et al., 2012; Vasquez-Munõz et al., 2014). Uprkos navedenim razlikama, ostvarena je značajna antibakterijska i antifungalna aktivnost PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine.

### 9.3.5. Postojanost antimikrobne aktivnosti PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine na pranje

Obzirom da PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina pokazuje izuzetnu antimikrobnu aktivnost, komercijalna primena ove tkanine može predstavljati potencijalno rešenje u suzbijanju različitih tipova infekcija u zdravstvenim ustanovama. Stoga je neophodno bilo ispitati postojanost antimikrobne aktivnosti na pranje. Rezultati ispitivanja pokazuju da je značajna antimikrobna aktivnost PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine zadržana i nakon pet i deset ciklusa pranja (Tabela 11). Drugim rečima, deponovanjem nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag na PET tkaninu postignuta je odlična postojanost antimikrobne aktivnosti ove tkanine.

**Tabela 11.** Antimikrobna aktivnost PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine nakon pet i deset ciklusa pranja

Uzorak	Mikroorganizam	Broj kolonija mikroorganizma (CFU/ml)	R (%)
<b>Nakon 5 ciklusa pranja</b>			
<b>Kontrolni PET</b>	<i>E. coli</i>	$4,6 \cdot 10^4$	99,9
<b>PET+TiO<sub>2</sub>/Ag</b>		$7,0 \cdot 10^1$	
<b>Kontrolni PET</b>	<i>S. aureus</i>	$4,3 \cdot 10^4$	99,9
<b>PET+TiO<sub>2</sub>/Ag</b>		< 10	
<b>Kontrolni PET</b>	<i>C. albicans</i>	$3,8 \cdot 10^4$	99,9
<b>PET+TiO<sub>2</sub>/Ag</b>		$3,5 \cdot 10^1$	
<b>Nakon 10 ciklusa pranja</b>			
<b>Kontrolni PET</b>	<i>E. coli</i>	$1,4 \cdot 10^4$	99,9
<b>PET+TiO<sub>2</sub>/Ag</b>		< 10	
<b>Kontrolni PET</b>	<i>S. aureus</i>	$1,9 \cdot 10^4$	99,9
<b>PET+TiO<sub>2</sub>/Ag</b>		< 10	
<b>Kontrolni PET</b>	<i>C. albicans</i>	$1,0 \cdot 10^4$	99,9
<b>PET+TiO<sub>2</sub>/Ag</b>		< 10	



Sa druge strane, otpuštanje nanočestica Ag sa komercijalnih proizvoda u okruženje može predstavljati potencijalni rizik za celokupni ekološki sistem (*Quadros et al., 2013; SCENIHR, 2014; Stefaniak et al., 2014; Korani et al., 2015*). Uprkos jasnom riziku, informacije o količini otpuštenog Ag sa tekstilnih materijala još uvek nedostaju. Zato je bilo neophodno ispitati i u kojoj meri dolazi do otpuštanja Ag prilikom pranja.

**Tabela 12.** Količina otpuštenog Ag sa PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine tokom deset ciklusa pranja

Ciklusi pranja	Količina otpuštenog Ag (µg/g)
1	101,85 ± 0,04
2	6,56 ± 0,04
3	2,74 ± 0,04
4-10	ispod granice detekcije

Iako je značajna redukcija rasta mikroorganizama ostala nepromenjena nakon deset ciklusa pranja, značajna količina Ag je oslobođena sa PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine tokom pranja (*Tabela 12*). U cilju definisanja dinamike otpuštanja i količine otpuštenog Ag, sakupljeni su rastvori nakon svakog ciklusa pranja i sadržaj Ag je meren AAS analizom. Svaki ciklus pranja je podrazumevao pranje šest identičnih uzoraka, tako da prikazane vrednosti predstavljaju srednje vrednosti šest merenja. Najveće otpuštanje je zapaženo prilikom prvog ciklusa pranja, kada je 101,85 ± 0,04 µg Ag oslobođeno sa 1 g PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine. Svaki naredni ciklus je praćen sve manjim otpuštanjem Ag. Naime, tokom drugog ciklusa je oslobođeno 6,56 µg Ag, dok je tokom trećeg ciklusa pranja oslobođeno 2,74 ± 0,04 µg Ag. U narednih sedam ciklusa otpuštanje je bilo zanemarljivo malo - koncentracija Ag u rastvorima tokom pranja je bila ispod granice detekcije. Shodno tome, ukupna količina oslobođenog Ag tokom ciklusa pranja sa 1 g PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine iznosila je približno 111,15 µg, što je oko 67% ukupne količine Ag deponovane na ovom materijalu (166,4 µg). Drugim rečima, preostalih 33% ukupnog sadržaja Ag ostalo je na površini PET tkanine obezbeđujući značajnu redukciju rasta ispitivanih mikroorganizama.

Razvijena metoda kojom je dobijena PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina u okviru ove doktorske disertacije obezbeđuje veću stabilnost deponovanog sistema u poređenju sa istraživanjem u kome je PET tkanina obrađena samo koloidnim nanočesticama Ag metodom iscrpljenja (Ilić *et al.*, 2010).

### 9.3.6. Otpuštanje Ag sa PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju

Veštački znoj predstavlja *in vitro* hemijski test model koji se bavi ispitivanjem otpuštanja metalnih čestica sa proizvoda koji su namenjeni za upotrebu u bliskom kontaktu sa kožom. Obzirom da su tekstilni materijali u dodiru sa našim telima, veoma je važno ustanoviti kako se nanočestice TiO<sub>2</sub>/Ag ponašaju kada su izložene znoju. Hemijski sastav znoja je individualan, a zavisi od dela tela, starosnog doba, pola, fizičke aktivnosti, klime, ishrane itd. (Stefaniak & Harvey, 2006). Ljudski znoj se sastoji od elektrolita, različitih jona, organskih kiselina, ugljovodonika, aminokiselina, jedinjenja azota, vitamina i drugih supstanci (Stefaniak & Harvey, 2006). Opseg pH-vrednosti znoja ljudskog tela je širok i kreće se od veoma kiselog (pH 2,1) do baznog (pH 8,2) (Stefaniak & Harvey, 2006). Naime, dobro je poznato da dugoročna izloženost jedinjenjima Ag kod ljudi može da izazove nepovratno obojenje kože i sluzokože - argiriju (Kulthong *et al.*, 2010). Pretpostavlja se da vremenom dolazi do taloženja Ag, najčešće u blizini korena kose i znojnih žlezda, kao i da Ag izaziva povećanu koncentraciju pigmenta melatonina, usled čega dolazi do pojave plavičastog tena. Prema tome, od velikog je značaja bilo doći do informacija o oslobođenoj količini Ag sa tekstilnih materijala u veštačkom znoju.

Uzevši u obzir sve navedeno, otpuštanje Ag sa PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine ispitano je u kiselom (pH 5,5) i baznom (pH 8,0) veštačkom znoju. Veštački znoj na pH 5,5 i pH 8,0 pripremljen je prema standardnoj proceduri ISO 105-EO4:1989E. Na osnovu prikazanih rezultata (Tabela 13), ustanovljeno je da se Ag oslobađa sa PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine tokom 24 h inkubacije u veštačkom znoju i pri niskim i pri visokim pH-vrednostima. Naime, oslobođena količina Ag sa 1 g PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u kiselom veštačkom znoju iznosi 18,43 µg, dok je u baznom veštačkom znoju izmereno 31,36 µg. Očigledno, do većeg otpuštanja Ag dolazi u baznim uslovima, što je u skladu sa literaturnim podacima (Kulthong *et al.* 2010; von Goetz *et al.* 2013).

**Tabela 13.** Otpuštanje Ag sa PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju

Veštački znoj	Oslobodena količina Ag (μg)
pH 5,5	18,43 ± 1,76
pH 8,0	31,36 ± 3,32

U okviru svog istraživanja, Kulthong i saradnici su saopštili da se ukupna količina (jona i čestica) Ag otpušta sa tekstilnih materijala sa porastom pH-vrednosti veštačkog znoja (Kulthong *et al.*, 2010). Ukupne količine otpuštenog Ag (u jonskom i čestičnom obliku) su generalno veće pri pH 8,0, u poređenju sa biološki češćim pH-vrednostima znoja od 4 - 6 (Agache & Candau, 2004; Stefaniak & Harvey, 2006; Kulthong *et al.*, 2010; Yan *et al.*, 2012; Stefaniak *et al.*, 2014). Studije Quadros i saradnika, von Goetz i saradnika, kao i Stefaniak i saradnika ukazale su da se Ag sa tekstilnih materijala otpušta prvenstveno u jonskom obliku u veštačkom znoju na različitim nivoima, zavisno od testiranih proizvoda (Quadros *et al.*, 2013; von Goetz *et al.*, 2013; Stefaniak *et al.*, 2014). Sa druge strane, Yan i saradnici su ukazali da se Ag oslobađa u formi čestica u kiselom veštačkom znoju (pH 3), dok se u baznom veštačkom znoju oslobađa u formi jona (Yan *et al.*, 2012). Ukoliko se Ag otpušta u formi jona, primarno će doći do formiranja u vodi rastvornih kompleksa sa komponentama znoja (Stefaniak *et al.*, 2014).

### 9.3.7. UV zaštitna svojstva PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Dobro je poznato da prekomerna izloženost UV zračenju može dovesti do oštećenja kože, kao što su: crvenilo kože (eritema), opekotine od sunca, prevremeno starenje kože, stvaranje bora, neželjena pigmentacija, gubitak kolagena, upala rožnjače (keratitis), pojava katarakte, alergije, kao i različite degenerativne vrste kancera kože.

Prema brazilskom nacionalnom institutu za kancer (Brazilian Instituto Nacional do Câncer), za 2012. godinu je procenjeno čak 134170 novih slučajeva nemelanomskih tipova kancera kože i 6230 novih slučajeva melanoma (Brasil, 2013a,b; Manaiia *et al.*, 2013). Imajući u vidu sve veće istanjiavanje ozonskog omotača i potencijalne zdravstvene

rizike, sve više pažnje posvećeno je kreiranju tekstilnih materijala sa UV zaštitnim svojstvima.

Iako veliki broj konvencionalnih organskih agenasa doprinosi zaštiti tkanina od UV zračenja, nedavne studije su pokazale da se čak i u malim količinama, a zbog sposobnosti da apsorbiraju UV zračenje, nanočesticama TiO<sub>2</sub> postiže zadovoljavajući nivo UV zaštite tekstilnih materijala (Daoud *et al.*, 2005; Radetić *et al.*, 2013a; Milošević *et al.*, 2013a). Naime, neorganski UV blokatori su prihvatljiviji od organskih (koji samo apsorbiraju UV zračenje), obzirom da su netoksični, ne dovode do iritacije i povećane osetljivosti kože i alergija, ograničeno prodiru u kožu, imaju širok spektar UV zaštite (pokrivaju i UVA i UVB regiju) i hemijski su stabilni pod visokom temperaturom i pri dejstvu UV zračenja (fotostabilnost) (Yang *et al.*, 2004; Onar *et al.*, 2007; Smijs & Pavel, 2011; Manaia *et al.*, 2013). Pored toga, sasvim sigurno reflektuju ili rasejavaju UVC zračenje koje ima najveću energiju (organski blokatori ne pokrivaju ovu regiju) (Manaia *et al.*, 2013).

Prema tome, pored primarne uloge nanočestica TiO<sub>2</sub> kao fotokatalizatora kojim se vrši redukcija Ag<sup>+</sup>-jona, njihovo prisustvo na tekstilnim materijalima doprinosi i dodatnom efektu - zaštiti od štetnog UV zračenja. Faktor zaštite od UV zračenja (engl. *Ultraviolet Protecting Factor, UPF*) je usvojen u tekstilnoj industriji i industriji odeće širom sveta, a predstavlja odnos prosečne efektivne UV ozračenosti nezaštićene kože i ove vrednosti za zaštićenu kožu (Zhang *et al.*, 2011). Merenjem transmisije (% propuštanja) UV zraka kroz tkaninu u opsegu talasnih dužina od 280 - 400 nm dobijaju se UPF vrednosti, kao i odgovarajući nivo zaštite tkanine, kojima se kvantitativno ocenjuje efikasnost UV zaštite tkanina.

U Tabeli 14 prikazane su UPF vrednosti, kao i nivo zaštite kontrolne PET tkanine (PET), PET tkanine modifikovane nanočesticama TiO<sub>2</sub> (PET+TiO<sub>2</sub>), PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine, kao i PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina nakon pet, odnosno deset ciklusa pranja (PET+TiO<sub>2</sub>/Ag 5 i PET+ TiO<sub>2</sub>/Ag 10). UPF vrednost PET tkanine iznosi 43,0 po čemu se PET svrstava u tkanine koje obezbeđuju odličnu UV zaštitu (AS/NSZ 4399:1996, 1996). Deponovanje nanočestica TiO<sub>2</sub> na PET tkaninu dovodi do povećanja UPF vrednosti (UPF = 63,1) i nivo zaštite dostiže maksimalnu vrednost od 50+ (AS/NSZ 4399:1996, 1996). Dalje povećanje UPF vrednosti (UPF = 92,4) postignuto je nakon fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona (PET+TiO<sub>2</sub>/Ag). Međutim, oslobađanje Ag tokom pranja dovelo

je do smanjenja UPF vrednosti. Naime, nakon pet i deset ciklusa pranja UPF vrednosti opadaju redom na 62,3, odnosno 53,5. Očigledno je da su UPF vrednosti PET+TiO<sub>2</sub>/Ag 5 i PET+TiO<sub>2</sub>/Ag 10 uzoraka niže u poređenju sa PET+TiO<sub>2</sub> uzorcima, što ukazuje da vrlo verovatno dolazi i do oslobađanja nanočestica TiO<sub>2</sub> u toku pranja. Shodno tome, UPF nivo zaštite pada sa 50+ na 50.

**Tabela 14.** UPF vrednosti i nivo UV zaštite PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Uzorci	UPF	Nivo UV zaštite
PET	43,0 ± 0,7	40
PET+TiO <sub>2</sub>	63,1 ± 4,3	50+
PET+TiO <sub>2</sub> /Ag	92,4 ± 5,2	50+
PET+TiO <sub>2</sub> /Ag 5	62,3 ± 4,8	50+
PET+TiO <sub>2</sub> /Ag 10	53,5 ± 1,6	50

Tačan mehanizam dejstva nanokristala TiO<sub>2</sub> kao blokatora UV zračenja još uvek nije utvrđen do kraja i u literaturi su prisutna dva različita objašnjenja. Sa jedne strane, smatra se da je mehanizam UV zaštite nanokristala TiO<sub>2</sub> posledica refleksije i/ili rasejavanja većeg dela UV zraka, obzirom na visok indeks refrakcije ovih nanokristala, koji za kristalnu formu anatas iznosi 3,6 (Yang *et al.*, 2004; Smijs & Pavel, 2011; Manaia *et al.*, 2013). Sa druge strane, veruje se da nanokristali TiO<sub>2</sub> apsorbuju UV zračenje zahvaljujući fotokatalitičkim svojstvima koja poseduju, što objašnjava teorija elektronskih traka (Wedler & Hirthe, 1999; Gupta *et al.*, 2002; Yang *et al.*, 2004). U istraživanju Yang i saradnika istaknuto je pak da TiO<sub>2</sub> apsorbuje, rasejava i reflektuje UV zračenje (Yang *et al.*, 2004). Isti autori naveli su da i drugi faktori, kao što su debljina, tkanje i kapacitet disanja tkanine, među drugima, utiču na efikasnost pružanja UV zaštite.

#### 9.4. Nanokompozit na bazi nanočestica $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ i pamučne tkanine - - $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$ i $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$ (modifikovana procedura)

Impregnacija tkanina nanočesticama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , koja je prikazana u eksperimentalnom delu, prvenstveno je razvijena za modifikaciju PET tkanina (Milošević *et al.*, 2013a). Ista procedura inicijalno je primenjena i na modifikaciju CO vlakana, ali je prilikom fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona sistem prođuvavan argonom (inertna atmosfera). Na ovaj naćin je povećana efikasnost procesa fotoredukcije i deponovani sloj je homogenije obojen, u odnosu na sistem koji nije prođuvavan argonom prilikom osvetljavanja, obzirom na manju kolićinu  $\text{O}_2$  u sistemu koji bi „trošio” elektrone namenjene redukciji  $\text{Ag}^+$ -jona.

Uprkos velikoj deponovanoj kolićini nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na površini CO tkanine i odličnim antimikrobnim svojstvima koje ovaj sistem pokazuje (Milošević *et al.*, 2013b), mehanićka svojstva ovako modifikovanog tekstilnog materijala su pogoršana. Za razliku od PET vlakana, CO vlakna su sklona hidrolizi u kiseloj sredini. Uslovi obrade CO tkanine nanočesticama  $\text{TiO}_2$ , u smislu niske pH-vrednosti (pH ~ 3) i povećane temperature (100 °C), rezultirali su smanjenjem mehanićke jaćine vlakana. Stoga je bilo neophodno prilagoditi postojeću proceduru CO vlaknima. U modifikovanoj proceduri skraćeno je vreme obrade nanočesticama  $\text{TiO}_2$  i vreme osvetljavanja, dok je termićki tretman izostavljen (Milošević *et al.*, 2014). Na ovaj naćin su smanjene mogućnosti da dođe do većih mehanićkih oštećenja tkanina.

U daljem tekstu prikazani su rezultati sinteze nanokompozita na bazi nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  i CO tkanine prema inicijalnoj ( $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ) i modifikovanoj ( $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$ ) metodi, koje su opisane u okviru eksperimentalnog dela (Tabela 7).

Opisani postupak sinteze nanokompozitnih  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  i  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$  tekstilnih materijala je po prvi put ostvaren tokom izrade ove disertacije.

##### 9.4.1. $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$ tkanina

$\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina je dobijena *in situ* metodom fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanočestica  $\text{TiO}_2$  deponovanih na CO tkanini (168 g/m<sup>2</sup>). Vreme obrade CO

tkanine nanočesticama  $\text{TiO}_2$  iznosilo je 30 min, a vreme osvetljavanja pri sintezi nanočestica Ag iznosilo je takođe 30 min. Tokom sinteze ovog nanokompozitnog tekstilnog materijala primenjen je termički tretman na  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , pri čemu je uvedeno prodivavanje argonom i tokom osvetljavanja (Tabela 7).

#### 9.4.1.1. Morfološka svojstva $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$ tkanine

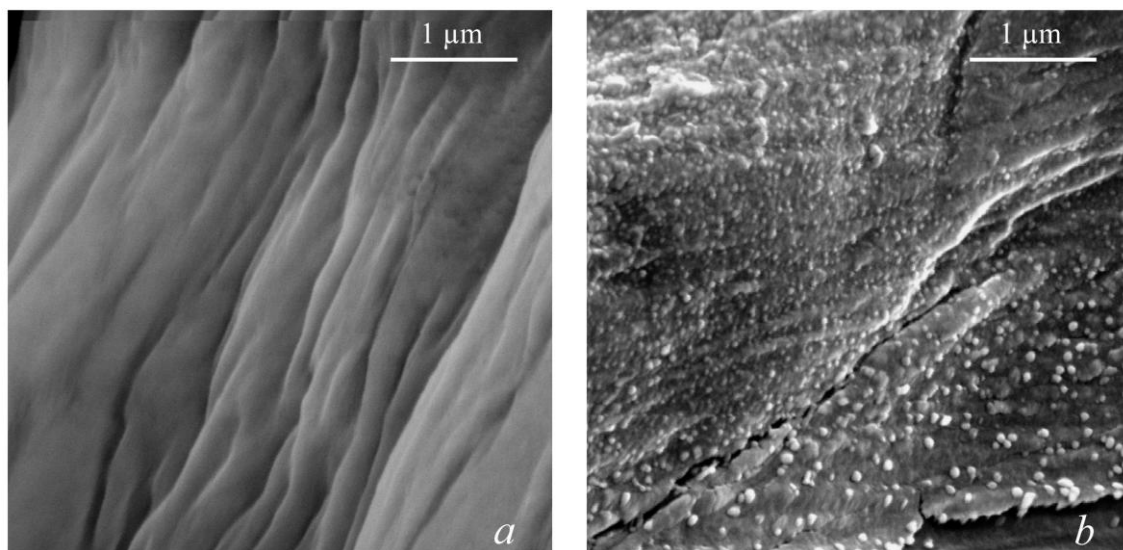
Nakon *in situ* fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona boja CO tkanine je iz bele prešla u tamno žutu (Slika 42), što ukazuje na potpunu redukciju  $\text{Ag}^+$ -jona iz rastvora, a pripisuje se rezonanciji površinskog plazmona nanočestica Ag veličine od svega nekoliko nanometara (Rivero et al., 2015). Evidentna promena boje ukazuje na prisustvo nanočestica Ag, što je potvrđeno FESEM analizom (Slika 43).



**Slika 42.** Fotografije kontrolne CO tkanine (levo) i CO tkanine modifikovane nanočesticama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (desno)

Karakteristična površina CO vlakna prikazana je na Slici 43a. Slika 43b pokazuje da je velika količina deponovanih nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  prosečnih dimenzija od približno 70 nm ravnomerno raspoređena po površini CO vlakna.

AAS metodom je ustanovljeno da 1 g  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine sadrži  $448,5 \pm 38,9$   $\mu\text{g}$  Ag. Ova količina je skoro tri puta veća od količine Ag deponovane na  $\text{PET}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanini ( $166,4$   $\mu\text{g}$ ), koja je modifikovana na isti način (Milošević et al. 2013a). Razlog tome je veća hidrofilnost CO vlakana u odnosu na PET vlakna, što je vodilo efikasnijoj depoziciji nanočestica  $\text{TiO}_2$  i posledično efikasnijoj redukciji  $\text{Ag}^+$ -jona.



**Slika 43.** FESEM mikrofotografije (a) kontrolnog CO vlakna i (b) CO vlakna sa deponovanim nanočesticama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  ( $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$ )

#### 9.4.1.2. Antimikrobna aktivnost $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$ tkanine

Antimikrobna aktivnost  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine ispitana je u mraku, usled čega se procenat mikrobne redukcije koji je postignut u odnosu na bakterije *E. coli* i *S. aureus* i gljivicu *C. albicans* pripisuje isključivo nanočesticama Ag (Tabela 15). Prikazani rezultati jasno ukazuju da  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina obezbeđuje značajnu redukciju rasta svih ispitivanih mikroorganizama ( $R = 99,9\%$ ) pod testiranim uslovima.

**Tabela 15.** Antimikrobna aktivnost  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine

Uzorak	Mikroorganizam	Broj kolonija mikroorganizma (CFU/ml)	R (%)
Kontrolni CO	<i>E. coli</i>	$2,3 \cdot 10^4$	99,9
$\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$		< 10	
Kontrolni CO	<i>S. aureus</i>	$4,3 \cdot 10^4$	99,9
$\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$		< 10	
Kontrolni CO	<i>C. albicans</i>	$2,1 \cdot 10^4$	99,9
$\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$		< 10	



Prilikom ispitivanja antimikrobne aktivnosti CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine rast kolonija testiranih mikroorganizama nije uočen (CFU/ml < 10), za razliku od PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine gde je uočen mali broj kolonija (Tabela 10). Pretpostavlja se da je potpuna inhibicija rasta kolonija *E. coli*, *S. aureus* i *C. albicans* posledica značajno veće impregnirane količine Ag u slučaju CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine (448,5 µg), u poređenju sa PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkaninom (166,4 µg).

#### 9.4.1.3. Postojanost antimikrobne aktivnosti CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine na pranje

Rezultati ispitivanja postojanosti antimikrobne aktivnosti pokazuju da je značajna redukcija rasta ispitivanih mikroorganizama u prisustvu CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine zadržana nakon pet i deset ciklusa pranja (R = 99,9%) (Tabela 16), što ukazuje na odličnu postojanost antimikrobne aktivnosti.

**Tabela 16.** Antimikrobna aktivnost CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine nakon pet i deset ciklusa pranja

Uzorak	Mikroorganizam	Broj kolonija mikroorganizma (CFU/ml)	R (%)
<b>Nakon 5 ciklusa pranja</b>			
Kontrolni CO	<i>E. coli</i>	2,4 · 10 <sup>4</sup>	99,9
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag		< 10	
Kontrolni CO	<i>S. aureus</i>	1,6 · 10 <sup>4</sup>	99,9
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag		< 10	
Kontrolni CO	<i>C. albicans</i>	2,8 · 10 <sup>4</sup>	99,9
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag		< 10	
<b>Nakon 10 ciklusa pranja</b>			
Kontrolni CO	<i>E. coli</i>	1,3 · 10 <sup>5</sup>	99,9
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag		< 10	
Kontrolni CO	<i>S. aureus</i>	9,7 · 10 <sup>4</sup>	99,9
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag		< 10	
Kontrolni CO	<i>C. albicans</i>	1,5 · 10 <sup>5</sup>	99,9
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag		1,0 · 10 <sup>1</sup>	

Iako je značajna antimikrobna aktivnost zadržana i nakon deset ciklusa pranja, značajna količina Ag je oslobođena sa CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine prilikom pranja (Tabela 17). Kao i u slučaju PET tkanine, rastvori nakon svakog ciklusa pranja su sakupljeni i sadržaj Ag je meren AAS metodom. Najveće otpuštanje je zapaženo prilikom prvog ciklusa pranja, kada je  $48,30 \pm 8,75$   $\mu\text{g}$  Ag oslobođeno sa 1 g CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine. Svaki naredni ciklus je praćen sve manjim, ali ipak značajnim, otpuštanjem Ag. Ukupna količina otpuštenog Ag sa 1 g CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine tokom ciklusa pranja iznosila je približno 158,19  $\mu\text{g}$ , što predstavlja oko 35% ukupne količine Ag deponovane na površini ove tkanine (448,5  $\mu\text{g}$ ).

**Tabela 17.** Količina otpuštenog Ag sa CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine tokom deset ciklusa pranja

Ciklusi pranja	Količina otpuštenog Ag ( $\mu\text{g/g}$ )
1	$48,30 \pm 8,75$
2	$18,10 \pm 4,30$
3	$16,00 \pm 4,34$
4	$13,20 \pm 5,15$
5	$11,30 \pm 2,03$
6	$13,30 \pm 3,13$
7	$9,42 \pm 3,34$
8	$8,65 \pm 1,75$
9	$10,10 \pm 2,27$
10	$9,82 \pm 1,74$

#### 9.4.1.4. Otpuštanje Ag sa CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju

Otpuštanje Ag sa CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine ispitano je u kiselom (pH 5,5) i baznom (pH 8,0) veštačkom znoju (Tabela 18). Ustanovljeno je da se Ag oslobađa sa CO tkanine i pri niskim i pri visokim pH-vrednostima. Naime, oslobođena količina Ag sa 1 g CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine iznosila je 5,50  $\mu\text{g}$  u kiselom veštačkom znoju, odnosno 12,62  $\mu\text{g}$  u baznom veštačkom znoju. Veće otpuštanje Ag zapaženo je u baznim uslovima, što je u skladu sa literaturnim podacima (Agache & Candas, 2004; Stefaniak & Harvey,

2006; Kulthong et al., 2010; Yan et al., 2012; von Goetz et al., 2013; Stefaniak et al., 2014).

**Tabela 18.** *Otpuštanje Ag sa CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju*

<i>Veštački znoj</i>	<i>Oslobodena količina Ag (μg)</i>
<i>pH 5,5</i>	5,50 ± 1,87
<i>pH 8,0</i>	12,62 ± 1,15

Poređenjem rezultata otpuštanja Ag u veštačkom znoju sa PET+TiO<sub>2</sub>/Ag i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina, sintetisanim pri istim uslovima sinteze, utvrđeno je da do manjeg otpuštanja Ag dolazi u slučaju CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine. Pretpostavlja se da veća hidrofilnost CO vlakana, u odnosu na PET vlakna, vodi efikasnijoj depoziciji nanočestica TiO<sub>2</sub>, a samim tim i efikasnijoj fotoredukciji Ag<sup>+</sup>-jona, ukazujući na jaču interakciju između CO vlakana i nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag.

U istraživanju Lazić i saradnika pokazano je da je ukupna količina otpuštenog Ag sa CO tkanina modifikovanih koloidnim nanočesticama metalnog Ag (CO+Ag) varirala u osegu 7 - 50%, zavisno od uslova bojenja i pH-vrednosti (5,5 - 8,0) veštačkog znoja (Lazić et al., 2012, 2013). Relativno veliko otpuštanje opaženo u navedenoj studiji pripisuje se slabom vezivanju nanočestica Ag za CO tekstilna vlakna tokom finalnog procesa obrade. Sa druge strane, prikazani rezultati (Tabela 18) pokazuju da se u slučaju CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine oslobađa tek ~ 1,2 i 2,8% ukupne količine Ag redom u kiselom i baznom veštačkom znoju, što bi moglo da ukaže na relativno jaku interkaciju između nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag i CO tekstilnih vlakana.

#### 9.4.1.5. UV zaštitna svojstva CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

U Tabeli 19 prikazane su UPF vrednosti i nivo zaštite kontrolne CO tkanine, CO tkanine modifikovane nanočesticama TiO<sub>2</sub> (CO+TiO<sub>2</sub>), CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine, kao i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina nakon pet, odnosno deset ciklusa pranja (CO+TiO<sub>2</sub>/Ag 5 i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag 10). UPF vrednost CO tkanine iznosi 7,2 po čemu se CO svrstava u tkanine koje obezbeđuju veoma nisku UV zaštitu (AS/NSZ 4399:1996, 1996). Deponovanje

nanočestica  $\text{TiO}_2$  na CO tkaninu dovodi do značajnog povećanja UPF vrednosti (UPF = 78,1), usled čega UPF nivo zaštite dostiže maksimalnu vrednost od 50+ (AS/NSZ 4399:1996, 1996). Dalje povećanje UPF vrednosti (UPF = 152,2) postignuto je nakon fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona ( $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ). Međutim, usled otpuštanja nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  prilikom pranja, UPF vrednosti nakon pet i deset ciklusa pranja ( $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  5 i  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  10) opadaju redom na 129,3 i 103,9. Ipak, uprkos padu UPF vrednosti, nivo zaštite je održan na maksimalnom nivou (50+).

**Tabela 19.** UPF vrednosti i nivo UV zaštite  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine

Uzorci	UPF	Nivo UV zaštite
CO	$7,2 \pm 0,6$	5
$\text{CO}+\text{TiO}_2$	$78,1 \pm 9,6$	50+
$\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$	$152,2 \pm 3,5$	50+
$\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$ 5	$129,3 \pm 20,2$	50+
$\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$ 10	$103,9 \pm 18,4$	50+

UPF vrednosti tekstilnih materijala zavise od mnogobrojnih faktora, uključujući njihov tip, konstrukciju, debljinu, površinsku masu, boju, prisustvo aditiva, kao i procese obrade (Gambichler et al., 2002). Analizirana CO tkanina pokazuje značajno nižu UPF vrednost (7,2) i nivo zaštite (5) od PET tkanine, jer CO vlakna po svojoj prirodi pružaju manju UV zaštitu. Naime, prisustvo benzenovog prstena u PET vlaknima doprinosi boljoj apsorpciji UV zračenja, u poređenju sa CO vlaknima, zbog čega su i UV zaštitna svojstva samih PET vlakana bolja (Fan & Hunter, 2009). Međutim i pored toga, veće UPF vrednosti su zabeležene u slučaju  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine, u odnosu na  $\text{PET}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkaninu, pri istim uslovima sinteze, kao posledica veće deponovane količine nanočestica  $\text{TiO}_2$ .

Međutim, pored izuzetne antimikrobne aktivnosti i UV zaštitnih svojstava koju  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina pokazuje, mehanička svojstva CO tkanine su značajno narušena usled hidrolize CO vlakana u kiseloj sredini. Naime, CO tkanina je potapana u koloidnu disperziju nanočestica  $\text{TiO}_2$  (pH ~ 3) tokom 30 min, a zatim termički tretirana na 100 °C, takođe u periodu od 30 min. Pored toga, metoda fotoredukcije je primenjena u reakcionim uslovima kisele sredine. Niska pH-vrednost i povećana temperatura

rezultirali su smanjenjem jačine vlakana. Dodatno oštećenje tkanine primećeno je nakon postupka pranja. Takvo ponašanje CO tkanine, usled obrade koloidnim nanočesticama TiO<sub>2</sub> u kiseloj sredini, je već zabeleženo u literaturi (Daoud *et al.*, 2005).

Dobijeni rezultati su pokazali da procedura koja je prikazana u eksperimentalnom delu za PET tkaninu nije prihvatljiva i za modifikaciju CO tkanina. Stoga, kako bi se sačuvala odlična antimikrobna aktivnost CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine, a prevazišlo navedeno ograničenje, metoda je modifikovana. Iz tog razloga, skraćeno je vreme obrade CO tkanine nanočesticama TiO<sub>2</sub>, kao i vreme fotoredukcije, pri čemu je tretman na povišenoj temperaturi izostavljen.

#### 9.4.2. CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina (modifikovana procedura)

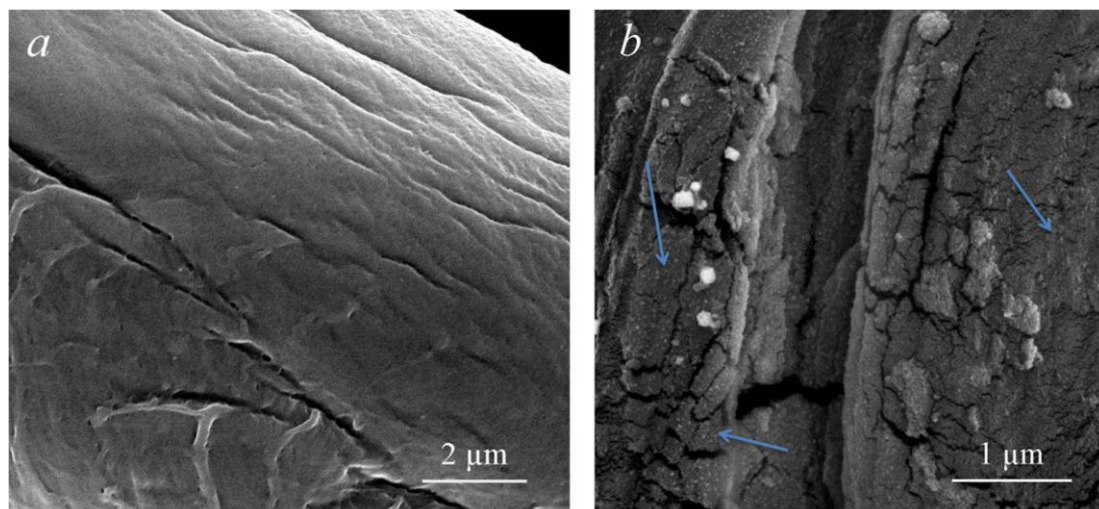
CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina dobijena je *in situ* metodom fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona na površini nanočestica TiO<sub>2</sub> deponovanih na CO tkanini čija se površinska masa razlikovala od prethodne CO tkanine (123 g/m<sup>2</sup>). Vreme obrade CO tkanine nanočesticama TiO<sub>2</sub> iznosilo je 5 min, vreme osvetljavanja pri sintezi nanočestica Ag iznosilo je 10 min, pri čemu je termički tretman na 100 °C izostavljen (Tabela 7).

##### 9.4.2.1. Morfološka svojstva CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine

Promene u morfologiji površine CO vlakana do kojih dolazi usled deponovanja nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag analizirane su FESEM tehnikom. Na *Slici 44* prikazane su mikrofotografije a) kontrolnog CO vlakna i b) CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> vlakna. Sa FESEM mikrofotografije CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> vlakna (*Slika 44b*) može se uočiti prisustvo aglomerata nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag na površini vlakna, ali i veliki broj veoma sitnih čestica koje se mogu primetiti u pozadini (označeno strelicama).

Ukupna količina deponovanog Ag na 1 g CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine merena je AAS analizom, pri čemu je ustanovljeno da 1 g ove tkanine sadrži 290,3 µg Ag. Izmerena količina predstavlja 65% ukupne količine Ag deponovane na CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanini (CO tkanina modifikovana prema metodi diskutovanoj u prethodnim poglavljima). Razlog ove razlike u količinama jeste skraćeno vreme zadržavanja CO tkanine u koloidnoj disperziji nanočestica TiO<sub>2</sub>, kao i skraćeno vreme osvetljavanja tokom fotoredukcije

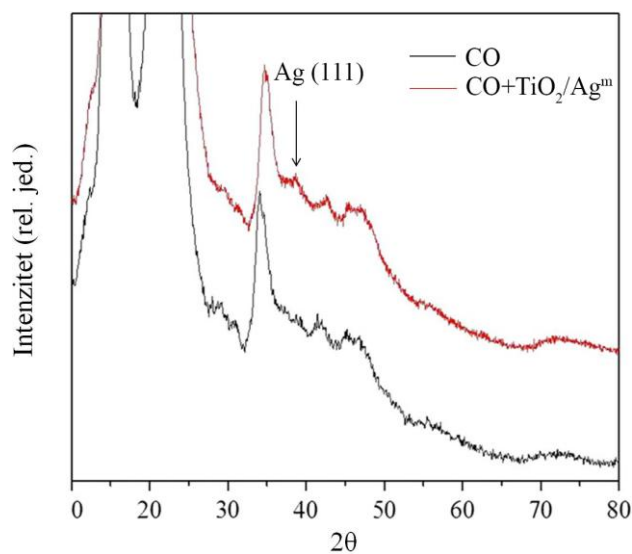
Ag<sup>+</sup>-jona, zbog čega je i količina sintetisanih nanočestica na CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanini manja.



**Slika 44.** FESEM mikrofotografije (a) kontrolnog CO vlakna i (b) CO vlakna sa deponovanim nanočesticama TiO<sub>2</sub>/Ag (CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup>)

#### 9.4.2.2. XRD analiza CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine

Uspešna depozicija metalnog Ag na CO tkanini *in situ* metodom fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona na površini nanočestica TiO<sub>2</sub> potvrđena je XRD merenjima. XRD spektar CO i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> uzoraka prikazan je na Slici 45.



**Slika 45.** XRD spektar CO i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina

Difrakcioni maksimumi na  $2\theta = 34,40^\circ$  i  $42,30^\circ$ , kao i široki difrakcioni maksimum na  $2\theta \sim 46,00^\circ$ , karakteristični su za kristalnu strukturu CO tekstilnih materijala (Yin *et al.*, 2007). Prisustvo površinski centrirane kubne (fcc) rešetke metalnog Ag u CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> uzorcima potvrđeno je pojavom difrakcionog maksimuma na  $2\theta = 38,40^\circ$  i odgovara (1 1 1) kristalnoj ravni (Krklješ *et al.*, 2007; Hu *et al.*, 2010).

#### 9.4.2.3. XPS analiza CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine

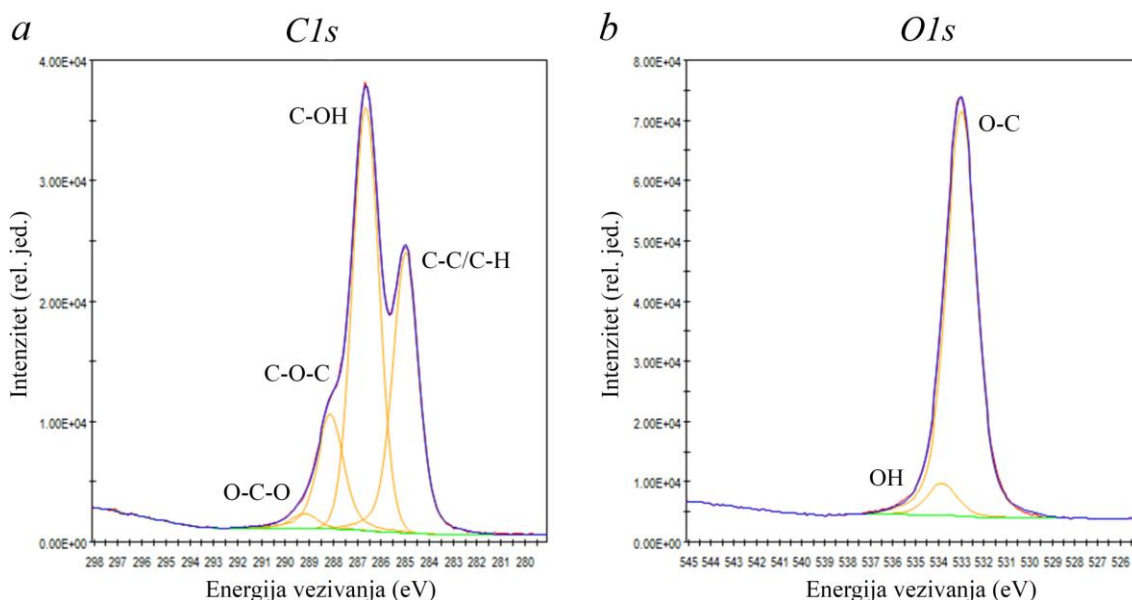
Promene u hemijskom sastavu CO vlakana uzrokovane depozicijom nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag praćene su XPS merenjima. U cilju utvrđivanja hemijskog sastava površine vlakna, svaki uzorak je mapiran i reprezentativni visokorezolucioni spektri su sakupljeni. Visokorezolucioni spektri CO tkanine u C1s regiji prikazani su na *Slici 46*. Spektri koji se odnose na linije C1s, O1s, Ti2p i Ag3d u CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> uzorku prikazani su na *Slici 47*. Hemijski sastav kontrolne CO i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine prikazan je u *Tabeli 20*.

Generalno, CO vlakna se sastoje od  $\alpha$ -celuloze (88 - 96,5%) i neceluloznih komponenti, kao što su voskovi, pektin, proteini i neorganske materije. Pektinske supstance i voskovi se nalaze u sloju kutikule i primarnom zidu koji se smatraju spoljašnjim slojevima CO vlakna (Chung *et al.*, 2004). Celuloza je polisaharid koji se sastoji od linearnih lanaca  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) jedinica D-glukoze. Stoga se C-OH, O-C-O i C-O-C grupe detektovane u C1s signalu ispitivanih CO uzoraka mogu pripisati celulozi (*Slika 46a*). Sugerisano je da O-C-O grupe delimično potiču od pektinskih supstanci (Chung *et al.*, 2004; Topalović *et al.*, 2007; Tourette *et al.*, 2009). Dodatni maksimum energije koji odgovara C-C/C-H grupama je takođe registrovan i može biti pripisan voskovima prisutnim na pamuku. Naime, voskovi predstavljaju mešavinu ugljovodonika, alkohola, estara i slobodnih kiselina sa dugim alkilnim lancima (Chung *et al.*, 2004). Iz tog razloga voskovi sadrže značajnu količinu ugljenikovih atoma bez kiseonika u okruženju (Fras *et al.*, 2005). Sa druge strane, ugljenik je obično adsorbovan na površini polimera i oksida metala kada su izloženi vazduhu (Johansson, 2007). Prema tome, pretpostavlja se da neke od registrovanih C-C/C-H grupa potiču od dodatnih zagađenja. Na intenzitet

C-C/C-H maksimuma energije utiču laboratorijski uslovi koji su uspostavljeni prilikom pripreme uzoraka, kao i uslovi unutar samog spektrofotometra (Kontturi *et al.*, 2003).

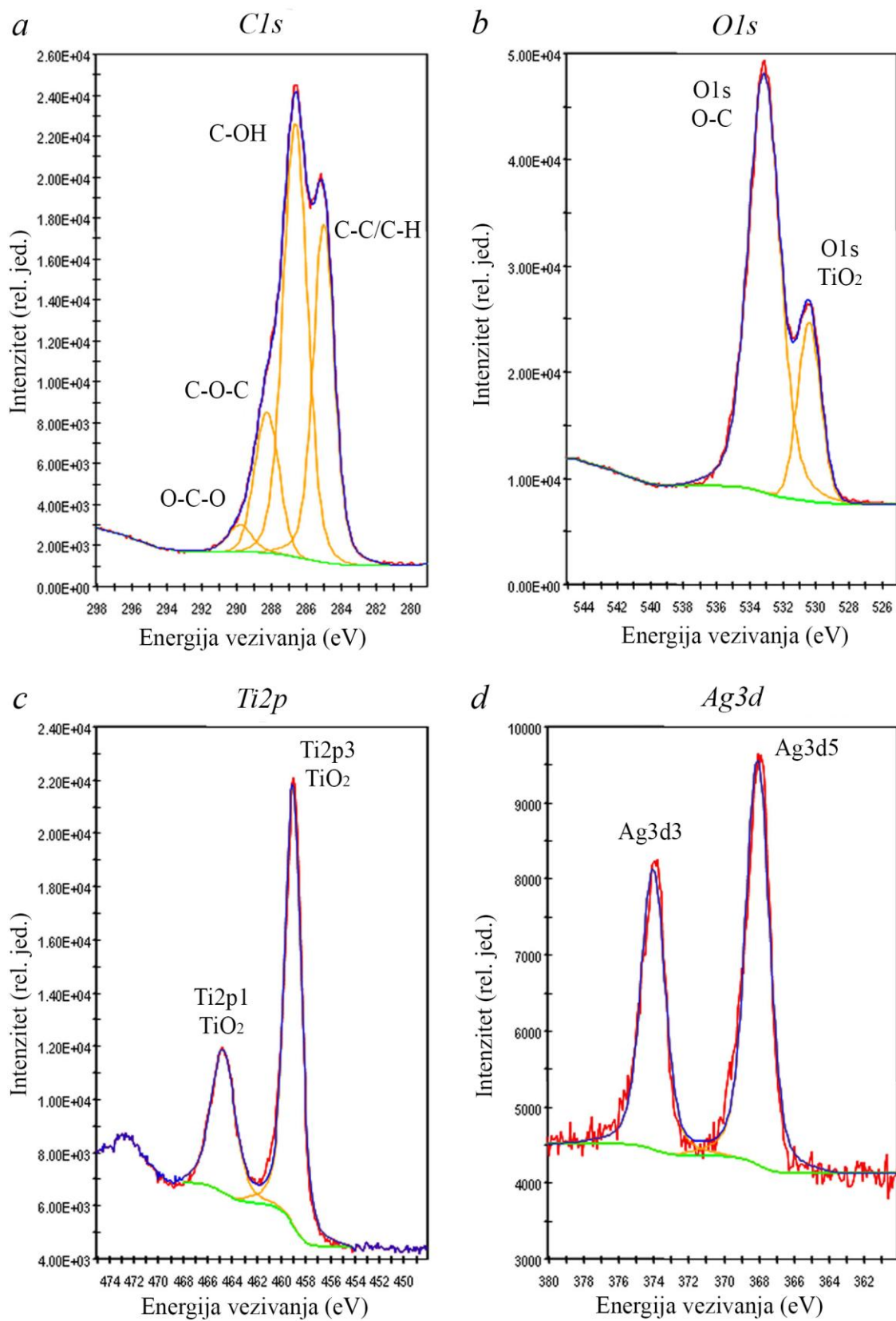
Iz Tabele 20 i Slike 47a se može videti da količina ugljenikovih funkcionalnih grupa na CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanini opada nakon fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona. Pored organskog O, pojava jasnog maksimuma energije koji odgovara O iz TiO<sub>2</sub> u O1s spektru CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> uzorka potvrđuje prisustvo nanočestica TiO<sub>2</sub> (Slika 47b). Linije Ti2p<sub>1/2</sub> i Ti2p<sub>3/2</sub>, nastale kao posledica spin-orbitalnog cepanja, redom su lokalizovane na energijama vezivanja od 464,2 i 458,6 eV (Slika 47c).

Visokorezolucioni XPS spektar CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine u opsegu energija vezivanja karakterističnih za Ag3d elektrone prikazan je na Slici 47d. Kao i u slučaju PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine, pozicija Ag3d<sub>5/2</sub> maksimuma energije (367,7 eV) je veoma blizu vrednosti energije vezivanja koja odgovara Ag<sub>2</sub>O (367,8 eV) (Yuranova *et al.*, 2003). Obzirom da referentna vrednost energije vezivanja metalnog Ag iznosi 368,2 eV (Yuranova *et al.*, 2003; Nima *et al.*, 2014), ovaj rezultat nije usaglašen sa rezultatom dobijenim XRD analizom - postojanjem Ag u metalnoj formi. Međutim, kao što je već objašnjeno u Poglavlju 9.3.3., pretpostavlja se da se detektovani maksimum energije odnosi na sloj površinskog oksida Ag<sub>2</sub>O na površini nanočestica Ag.



Slika 46. Visokorezolucioni XPS a) C1s i b) O1s spektri CO vlakana





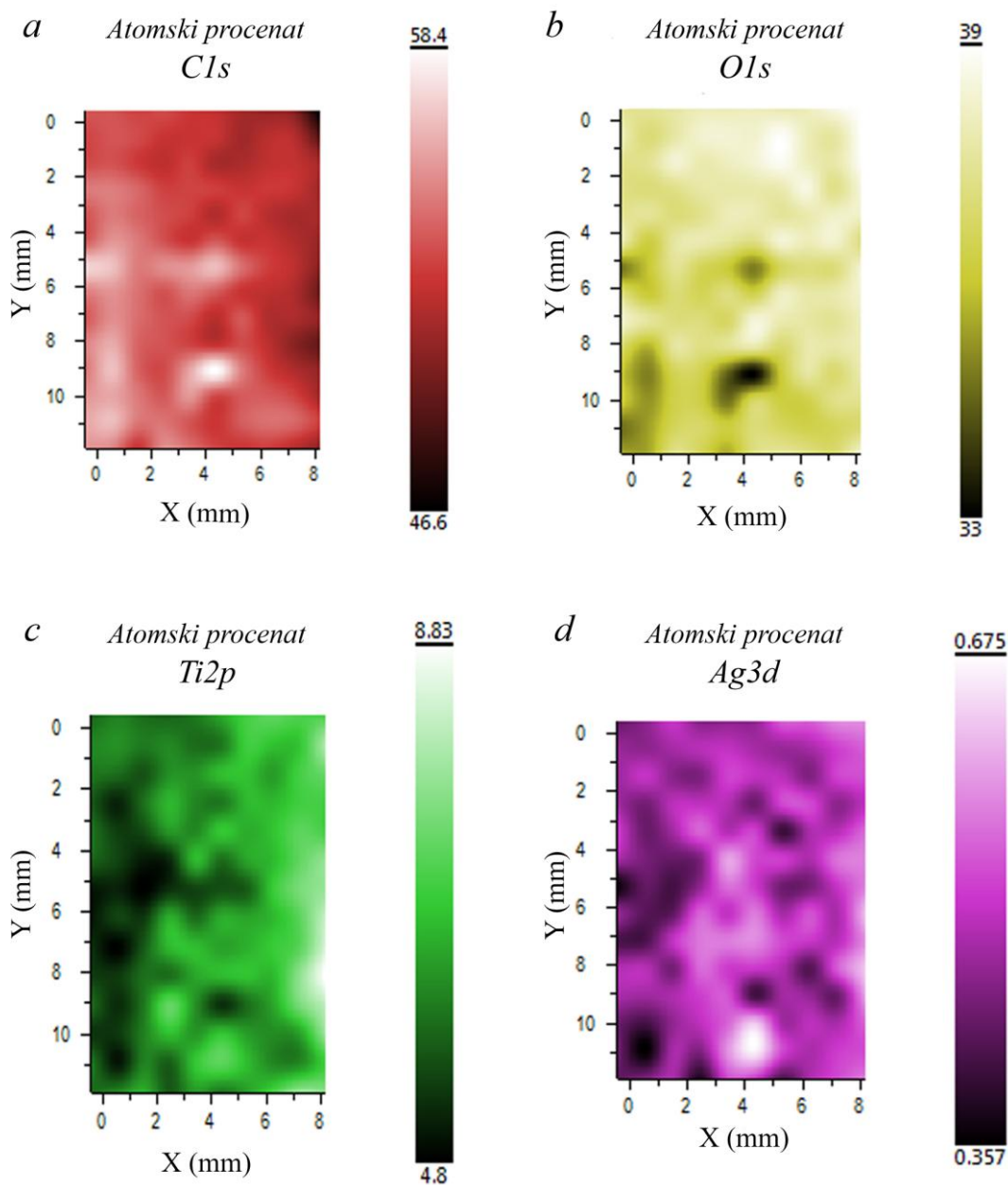
**Slika 47.** Visokorezolucionni XPS (a) *C1s*, (b) *O1s*, (c) *Ti2p* i (d) *Ag3d* spektri  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$  vlakana

Iz rezultata prikazanih u *Tabeli 20* se jasno vidi da su i Ti ( $\text{TiO}_2$ ) i Ag uspešno deponovani na površinu CO vlakna. Ti i Ag nisu prisutni u kontrolnom uzorku, dok nakon fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona njihov procenat redom iznosi 6,3 i 0,5 atom. %.

**Tabela 20.** Hemijski sastav CO i  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$  vlakana dobijen iz visokorezolucioni XPS spektara

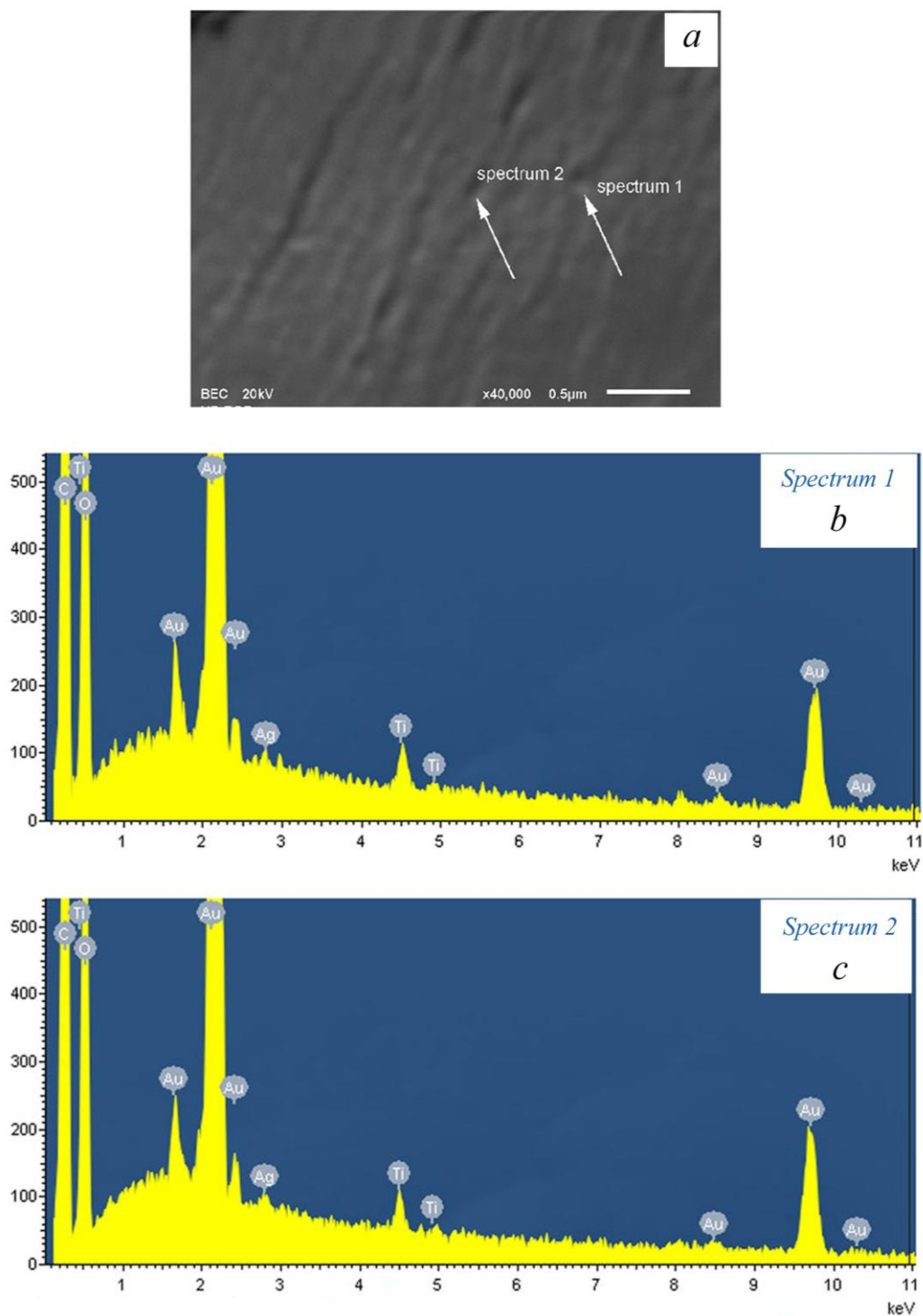
	Atom. (%)	
	CO	$\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$
O (organski)	35,9	30,1
O ( $\text{TiO}_2$ )	0,0	11,4
C1s C-OH	31,7	24,3
C1s C-C/C-H	21,7	17,2
C1s C-O-C	8,6	7,6
C1s O-C-O	1,6	1,6
N	0,3	0,7
Si	0,2	0,3
Ti ( $\text{TiO}_2$ )	0,0	6,3
Ag	0,0	0,5

Površina tkanine ( $7,755 \cdot 11,473 \text{ mm}^2$ ) u  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$  uzorku je mapirana u koracima od  $850 \mu\text{m}$  i C1s, O1s, Ti2p i Ag3d signali su mereni u svakoj tački (*Slika 48*). Predstavljena slika jasno pokazuje da nanočestice  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  neravnomerno pokrivaju površinu CO tkanine. Očigledno, postoje neobrađene oblasti i njima odgovara viši sadržaj ugljenika. Dalje, može se uočiti da oblasti sa manjom količinom Ti takođe sadrže i manju količinu Ag i obrnuto. Prema ovim rezultatima, može se zaključiti da veća količina deponovanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  uzrokuje efikasniju fotoredukciju  $\text{Ag}^+$ -jona, zbog čega je formirana veća količina metalnog Ag.



**Slika 48.** Cl<sub>1s</sub> (a), O<sub>1s</sub> (b), Ti<sub>2p</sub> (c) i Ag<sub>3d</sub> (d) mapiranje površine CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine

EDX analiza jedne TiO<sub>2</sub>/Ag nanočestice, deponovane na površini CO vlakna, takođe potvrđuje da se maksimumi energije koji odgovaraju Ti i Ag regularno pojavljuju u spektru (Slika 49). Ovim je potvrđena naša prvobitna ideja da je Ag sintetisano na površini deponovanih nanočestica TiO<sub>2</sub>.



Slika 49. SEM mikrofotografija (a) i EDX spektar (b,c)  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$  vlakana

9.4.2.4. Antibakterijska aktivnost CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine

Antibakterijska aktivnost CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine testirana je u mraku prema bakterijama *E. coli* i *S. aureus*. Prikazani rezultati (Tabela 21) pokazuju da je postignuta značajna antibakterijska aktivnost navedene tkanine u slučaju obe bakterije (R = 99,9%). Iako je količina deponovanog Ag na CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanini za 35% manja u poređenju sa CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkaninom, očigledno je da je ova količina Ag dovoljna za ostvarivanje potpune redukcije *E. coli* i *S. aureus*.

Tabela 21. Antibakterijska aktivnost CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine

Uzorak	Mikroorganizam	Broj kolonija mikroorganizma (CFU/ml)	R (%)
Kontrolni CO	<i>E. coli</i>	$1,9 \cdot 10^5$	99,9
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag <sup>m</sup>		$4,0 \cdot 10^1$	
Kontrolni CO	<i>S. aureus</i>	$1,8 \cdot 10^5$	99,9
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag <sup>m</sup>		< 10	

9.4.2.5. Postojanost antibakterijske aktivnosti CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine na pranje

Rezultati ispitivanja antibakterijske aktivnosti CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine prema *E. coli* i *S. aureus* nakon deset ciklusa pranja prikazani su Tabelom 22.

Tabela 22. Antibakterijska aktivnost CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine nakon deset ciklusa pranja

Uzorak	Mikroorganizam	Broj kolonija mikroorganizma (CFU/ml)	R (%)
<b>Nakon 10 ciklusa pranja</b>			
Kontrolni CO	<i>E. coli</i>	$1,1 \cdot 10^4$	99,9
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag <sup>m</sup>		< 10	
Kontrolni CO	<i>S. aureus</i>	$1,4 \cdot 10^5$	99,9
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag <sup>m</sup>		$6,0 \cdot 10^1$	

Može se zaključiti da je i u ovom slučaju postignuta odlična postojanost antimikrobnih efekata, obzirom da je ostvarena značajna redukcija rasta ispitivanih patogenih bakterija i nakon deset ciklusa pranja ( $R = 99,9\%$ ).

Prilikom testiranja antibakterijske aktivnosti  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$  tkanine nakon deset ciklusa pranja prema *E. coli* nije uočen rast bakterijskih kolonija ( $\text{CFU/ml} < 10$ ), dok je u slučaju *S. aureus* broj izraslih kolonija iznosio 60. Nešto lošija antibakterijska svojstva  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$  tkanine prema *S. aureus*, u poređenju sa *E. coli*, pripisuju se složenijoj strukturi i većoj debljini ćelijskog zida Gram-pozitivnih bakterija, u odnosu na Gram-negativne bakterije, zbog čega je i njihova otpornost prema spoljašnjim uticajima povećana (Todar, 2005; Kim et al., 2007; Rai & Bai, 2011). Međutim i pored navedenih razlika, ostvarena je odlična postojanost antibakterijske aktivnosti  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$  tkanine na pranje.

I pored činjenice da je odlična antibakterijska aktivnost  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$  tkanine zadržana čak i nakon deset ciklusa pranja, došlo je do značajnog otpuštanja Ag prilikom pranja (Tabela 23). Naime, najveća količina Ag otpuštena je sa tkanine tokom prva tri ciklusa pranja. Nakon toga, manja, ali ipak značajna, količina Ag oslobađana je sa tkanine. Drugim rečima, ukupna količina otpuštenog Ag sa 1 g  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$  tkanine

**Tabela 23.** Količina otpuštenog Ag sa  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$  tkanine tokom deset ciklusa pranja

Ciklusi pranja	Količina otpuštenog Ag ( $\mu\text{g/g}$ )
1	$24,40 \pm 6,66$
2	$25,57 \pm 3,23$
3	$20,43 \pm 2,83$
4	$12,75 \pm 2,41$
5	$15,36 \pm 6,20$
6	$11,18 \pm 1,95$
7	$19,90 \pm 4,76$
8	$10,02 \pm 4,05$
9	$9,07 \pm 2,93$
10	$10,76 \pm 0,74$

tokom deset ciklusa pranja iznosila je približno 159,44  $\mu\text{g}$ . Međutim, na materijalu je nakon pranja ostalo oko 45% ukupne deponovane količine Ag (290,3  $\mu\text{g}$ ), obezbeđujući značajnu redukciju rasta bakterija.

Mada na prvi pogled izgleda da je u slučaju obe  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  i  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine otpuštena jednaka količina Ag u toku deset ciklusa pranja ( $\sim 160 \mu\text{g}$ ), treba imati na umu da ova količina predstavlja oko 55% ukupne deponovane količine Ag na  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  tkanini (290,3  $\mu\text{g}$ ), odnosno oko 36% ukupne deponovane količine Ag na  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanini (448,5  $\mu\text{g}$ ). Drugim rečima, uzevši u obzir ukupnu deponovanu količinu Ag na tkaninama, značajno više Ag je oslobođeno sa  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  tkanine. Ovo poređenje ukazuje na lošiju efikasnost fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona u slučaju  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  tkanine, kao posledica skraćenog vremena obrade nanočesticama  $\text{TiO}_2$  i skraćenog vremena osvetljavanja prilikom *in situ* sinteze nanočestica Ag.

#### 9.4.2.6. Otpuštanje Ag sa $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$ tkanine u veštačkom znoju

Otpuštanje Ag sa  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  tkanine praćeno je takođe i u kiselom i u baznom veštačkom znoju (pH 5,5 i 8,0) (Tabela 24). Rezultati pokazuju da se Ag oslobađa u obe vrste veštačkog znoja, i pri niskim i pri visokim pH-vrednostima. Naime, ustanovljeno je da se sa 1 g  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  tkanine u kiselom i baznom veštačkom znoju redom oslobađa 12,15 i 17,53  $\mu\text{g}$  Ag. Kao i u prethodnim slučajevima, zabeleženo je veće otpuštanje u baznim uslovima, što je u skladu sa podacima iz literature (Agache & Candas, 2004; Stefaniak & Harvey, 2006; Kulthong et al., 2010; Yan et al., 2012; von Goetz et al., 2013; Stefaniak et al., 2014).

**Tabela 24.** Otpuštanje Ag sa  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  tkanine u veštačkom znoju

Veštački znoj	Oslobođena količina Ag ( $\mu\text{g}$ )
pH 5,5	12,15 $\pm$ 3,80
pH 8,0	17,53 $\pm$ 1,46

Poređenjem rezultata otpuštanja Ag u veštačkom znoju sa  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  i  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina, primećuje se da do većeg otpuštanja Ag dolazi u slučaju

CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine. Naime, u slučaju CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine oslobođeno je oko 4,2% (pH 5,5), odnosno 6,0% (pH 8,0) od ukupne količine Ag deponovane na tkanini, dok su u slučaju CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine ove vrednosti iznosile oko 1,2% (pH 5,5) i 2,8% (pH 8,0).

Međutim, poređenjem dobijenih rezultata sa rezultatima Lazić i saradnika, kada je sadržaj otpuštenih koloidnih nanočestica metalnog Ag sa CO vlakna varirao od 7 do 50% (zavisno od pH-vrednosti (5,5 - 8,0) i uslova bojenja) (Lazić *et al.*, 2012, 2013), moglo bi se pretpostaviti da u slučaju CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine postoji relativno jača interakcija između nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag i CO tekstilnih vlakana.

#### 9.4.2.7. UV zaštitna svojstva CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine

U Tabeli 25 prikazane su UPF vrednosti i nivo zaštite kontrolne CO tkanine, CO+TiO<sub>2</sub><sup>m</sup> i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina, kao i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> 5 i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> 10 tkanina. Kao što je već rečeno, CO tkanina se svrstava u tkanine sa nedovoljnim nivoom UV zaštite (5) (AS/NSZ 4399:1996, 1996), obzirom na nisku UPF vrednost (7,2). Depozicijom nanočestica TiO<sub>2</sub>, UPF vrednost raste na 62,4 i nivo UV zaštite dostiže maksimalnu vrednost od 50+ (CO+TiO<sub>2</sub><sup>m</sup>). Dodatno povećanje UPF vrednosti od 111,9 postignuto je nakon fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona (CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup>). Oslobođanje Ag tokom pet i deset ciklusa pranja praćeno je padom UPF vrednosti na 81,6 (CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> 5) i 74,0 (CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> 10). Međutim, i pored oslobađanja Ag prilikom pranja zadržan je maksimalni nivo UV zaštite (50+).

**Tabela 25.** UPF vrednosti i nivo UV zaštite CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine

Uzorci	UPF	Nivo UV zaštite
CO	7,2 ± 0,6	5
CO+TiO <sub>2</sub> <sup>m</sup>	62,4 ± 1,3	50+
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag <sup>m</sup>	111,9 ± 1,8	50+
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag <sup>m</sup> 5	81,6 ± 0,6	50+
CO+TiO <sub>2</sub> /Ag <sup>m</sup> 10	74,0 ± 1,7	50+



Prikazane UPF vrednosti CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine su za oko 20 - 37% niže u poređenju sa vrednostima dobijenim za CO+TiO<sub>2</sub>/Ag tkaninu. Ove razlike su posledica manje količine deponovanih nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag na CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanini, usled skraćenog vremena obrade nanočesticama TiO<sub>2</sub> i skraćenog vremena osvetljavanja prilikom *in situ* sinteze nanočestica Ag. I pored toga, ovi nanokompozitni tekstilni materijali poseduju visoke UPF vrednosti i zadržavaju maksimalni nivo UV zaštite nakon deset ciklusa pranja.

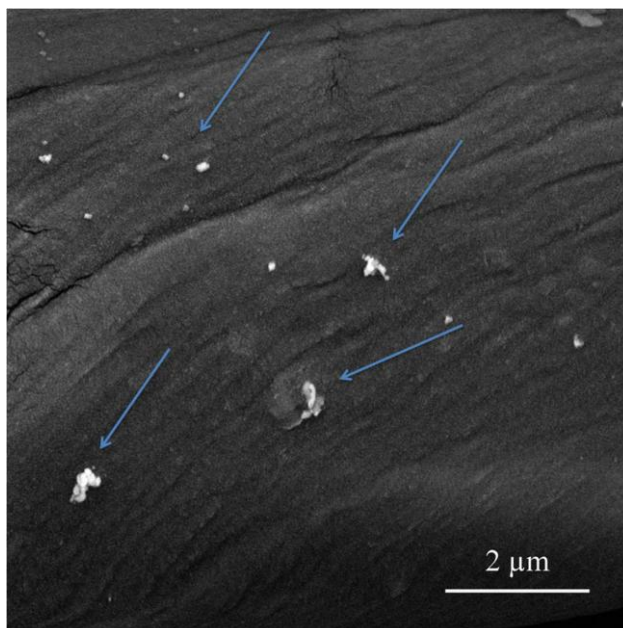
### 9.5. Nanokompozit na bazi nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag i pamuk/poliestar tkanine - CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag

Usled prisustva CO vlakana u CO/PET uzorku, koja su sklona mehaničkom oštećenju u kiseloj sredini (Milošević *et al.*, 2014), CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina je dobijena pri identičnim eksperimentalnim uslovima kao i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina (Tabela 7). Navedeni način sinteze nanokompozitnog CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tekstilnog materijala po prvi put je realizovan u okviru ove doktorske disertacije.

#### 9.5.1. Morfološka svojstva CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Morfologija površine CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag uzorka ispitana je FESEM tehnikom i prikazana je na *Slici 50*. Na prikazanoj mikrofotografiji strelicama su označeni aglomerati nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag prisutni na CO/PET uzorku.

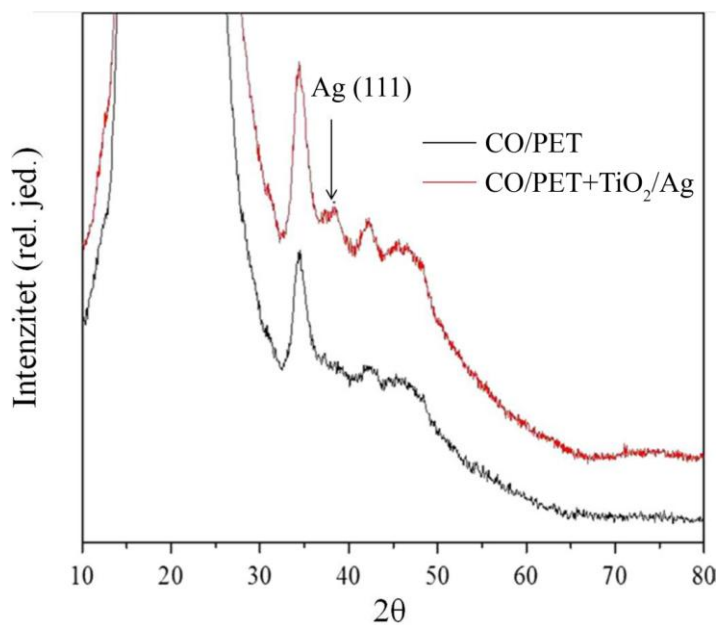
AAS merenjima je ustanovljeno da 1 g CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine sadrži 165,0 µg Ag. Izmerena količina je za oko 43% manja od ukupne količine Ag deponovane na površini CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine (290,3 µg). Obzirom da su PET vlakna generalno hidrofobne prirode sa niskom površinskom energijom (Hossain *et al.*, 2006; Radetić *et al.*, 2008; Lazić, 2010), njihovo prisustvo u CO/PET vlaknima otežava vezivanje hidrofilnih nanočestica TiO<sub>2</sub>, zbog čega je i količina deponovanog Ag manja u odnosu na 100% CO vlakna.



*Slika 50. FESEM mikrofotografija CO vlakna iz CO/PET tkanine sa deponovanim nanočesticama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (CO/PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ )*

#### 9.5.2. XRD analiza CO/PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ tkanine

Uspešna depozicija metalnog Ag na CO/PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanini potvrđena je XRD merenjima (Slika 51).



*Slika 51. XRD spektar CO/PET i CO/PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina*

Difrakcioni maksimumi na  $2\theta = 34,40^\circ$  i  $42,30^\circ$  i široki difrakcioni maksimum na  $2\theta \sim 46,00^\circ$  karakteristični su za CO tekstilni materijal (Yin et al., 2007). Prisustvo površinski centrirane kubne (fcc) rešetke metalnog Ag u CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag uzorku potvrđeno je pojavom difrakcionog maksimuma koji se pojavljuje na  $2\theta = 38,40^\circ$  i odgovara (1 1 1) kristalnoj ravni (Krklješ et al., 2007; Hu et al., 2010).

### 9.5.3. XPS analiza CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

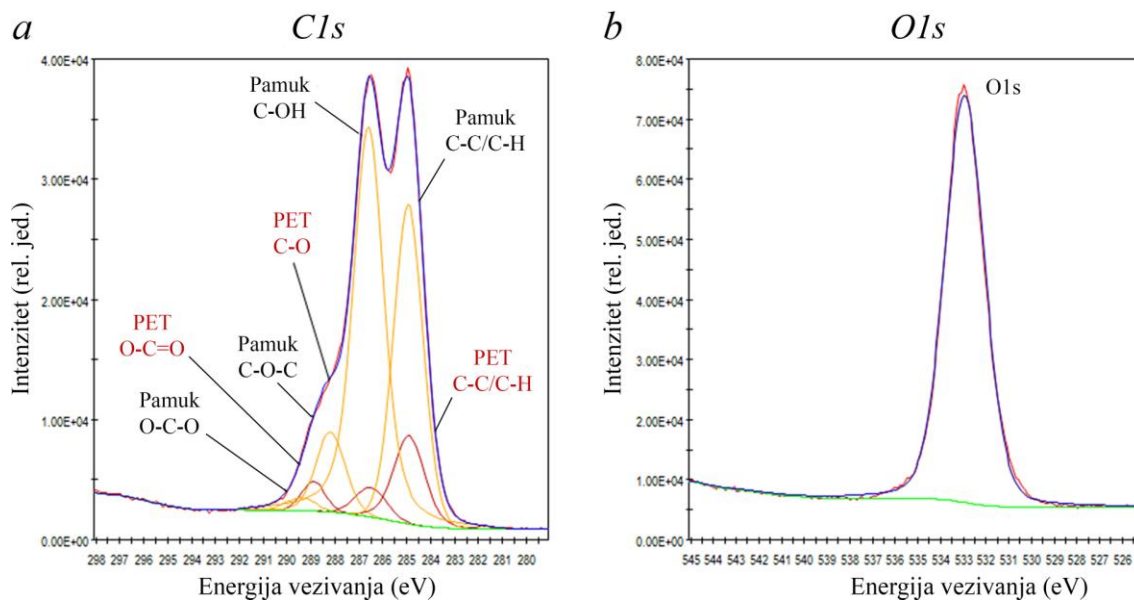
Promene u hemijskom sastavu CO/PET tkanine izazvane modifikacijom ove tkanine nanočesticama TiO<sub>2</sub>/Ag praćene su XPS merenjima. Visokorezolucioni spektri CO/PET vlakana u C1s i O1s regiji prikazani su na *Slici 52*. Spektri koji se odnose na CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag uzorke u C1s, O1s, Ti2p i Ag3d regiji prikazani su na *Slici 53*. Hemijski sastav kontrolnog i modifikovanog CO/PET uzorka prikazan je u *Tabeli 26*.

Karakteristične C-OH, O-C-O, C-O-C i C-C/C-H grupe koje se pojavljuju u C1s signalu CO/PET vlakana potiču od CO vlakna, a detaljno su prodiskutovane u okviru *Poglavlja 9.4.2.3*. Dodatne O-C=O, C-O i C-C/C-H grupe potiču od PET vlakna i detaljnije su opisane u *Poglavlju 9.3.3*. (*Slika 52a*).

XPS spektar CO/PET tkanine u opsegu energija vezivanja karakterističnih za O1s elektrone predstavljen je na *Slici 52b*.

Iz *Tabele 26* i *Slike 53a* se može videti da sadržaj C-OH (CO), C-C/C-H (CO), C-O-C (CO), C-C/C-H (PET), C-O (PET) i C=O (PET) grupa na CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanini opada. Kao i do sada, pojavom jasnog maksimuma energije koji odgovara O iz TiO<sub>2</sub> u O1s spektru CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag uzorka (*Slika 54b*), kao i linijama Ti2p<sub>1/2</sub> (464,2 eV) i Ti2p<sub>3/2</sub> (458,6 eV) u Ti2p spektru istog uzorka (*Slika 53c*) potvrđeno je prisustvo nanočestica TiO<sub>2</sub>.

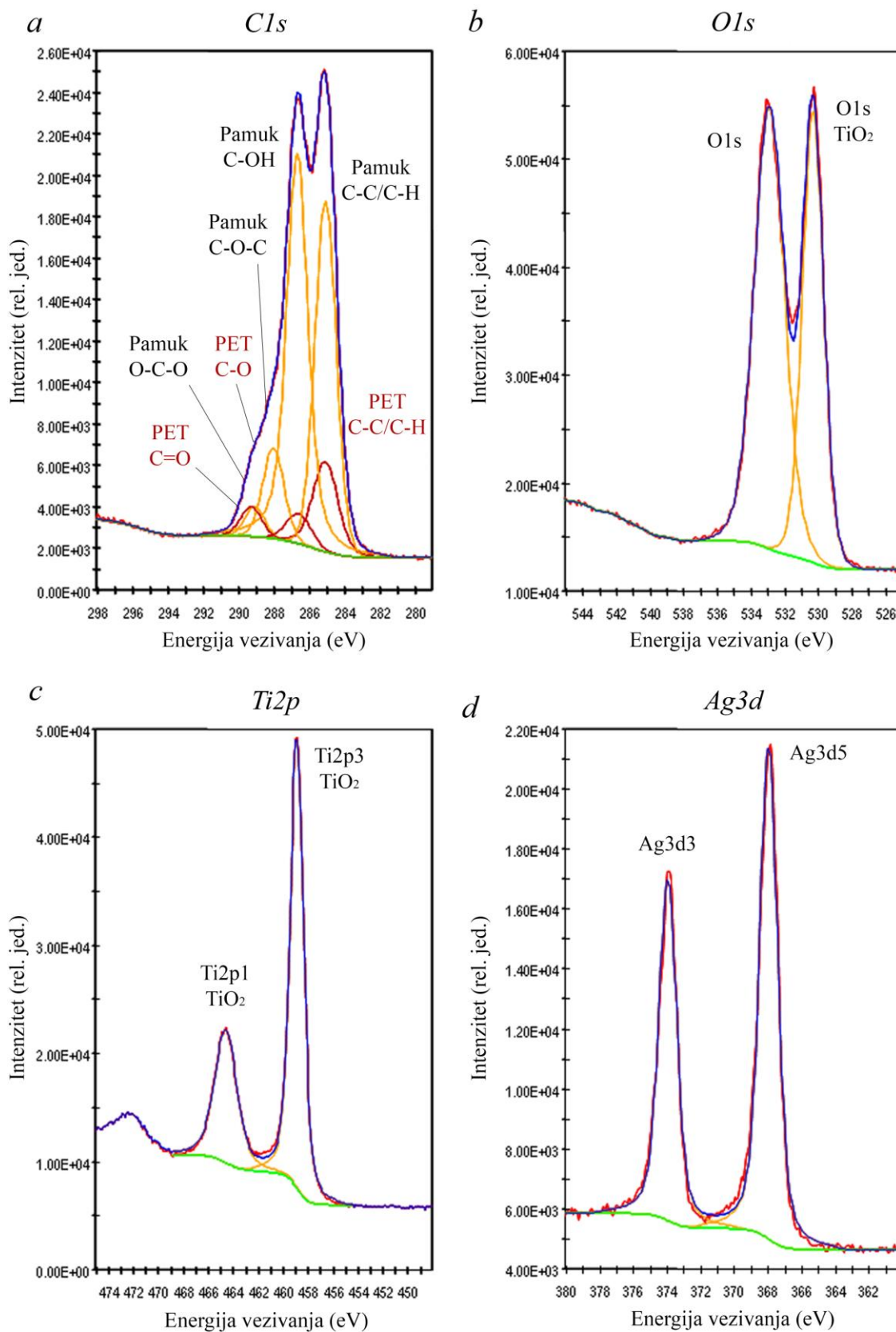
Visokorezolucioni XPS spektar CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag uzorka u opsegu energija vezivanja koje odgovaraju Ag3d unutrašnjim elektronima prikazan je na *Slici 53d*. Kao što je već objašnjeno u okviru *Poglavlja 9.3.3*., a uzevši u obzir površinsku osetljivost XPS metode, pretpostavlja se da se detektovani maksimum energije Ag3d<sub>5/2</sub> elektrona odnosi na hemijski vezani kiseonik u površinskom sloju nanočestica Ag.



**Slika 52.** Visokorezolucioni XPS a)  $C1s$  i b)  $O1s$  spektri CO/PET vlakana

**Tabela 26.** Hemijski sastav CO/PET i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag vlakana dobijen iz visokorezolucioni XPS spektara

	Atom. (%)	
	CO/PET	CO/PET+TiO <sub>2</sub> /Ag
O (organski)	34,3	27,5
O (TiO <sub>2</sub> )	0,0	13,7
$C1s$ C-OH (CO)	28,7	21,3
$C1s$ C-C/C-H (CO)	14,3	11,1
$C1s$ C-O-C (CO)	8,4	6,1
$C1s$ O-C-O (CO)	0,9	1,4
$C1s$ C-C/C-H (PET)	8,1	6,3
$C1s$ C-O (PET)	2,6	2,0
$C1s$ C=O (PET)	2,0	1,6
N	0,4	0,7
Si	0,3	0,1
Ti (TiO <sub>2</sub> )	0,0	7,1
Ag	0,0	1,1



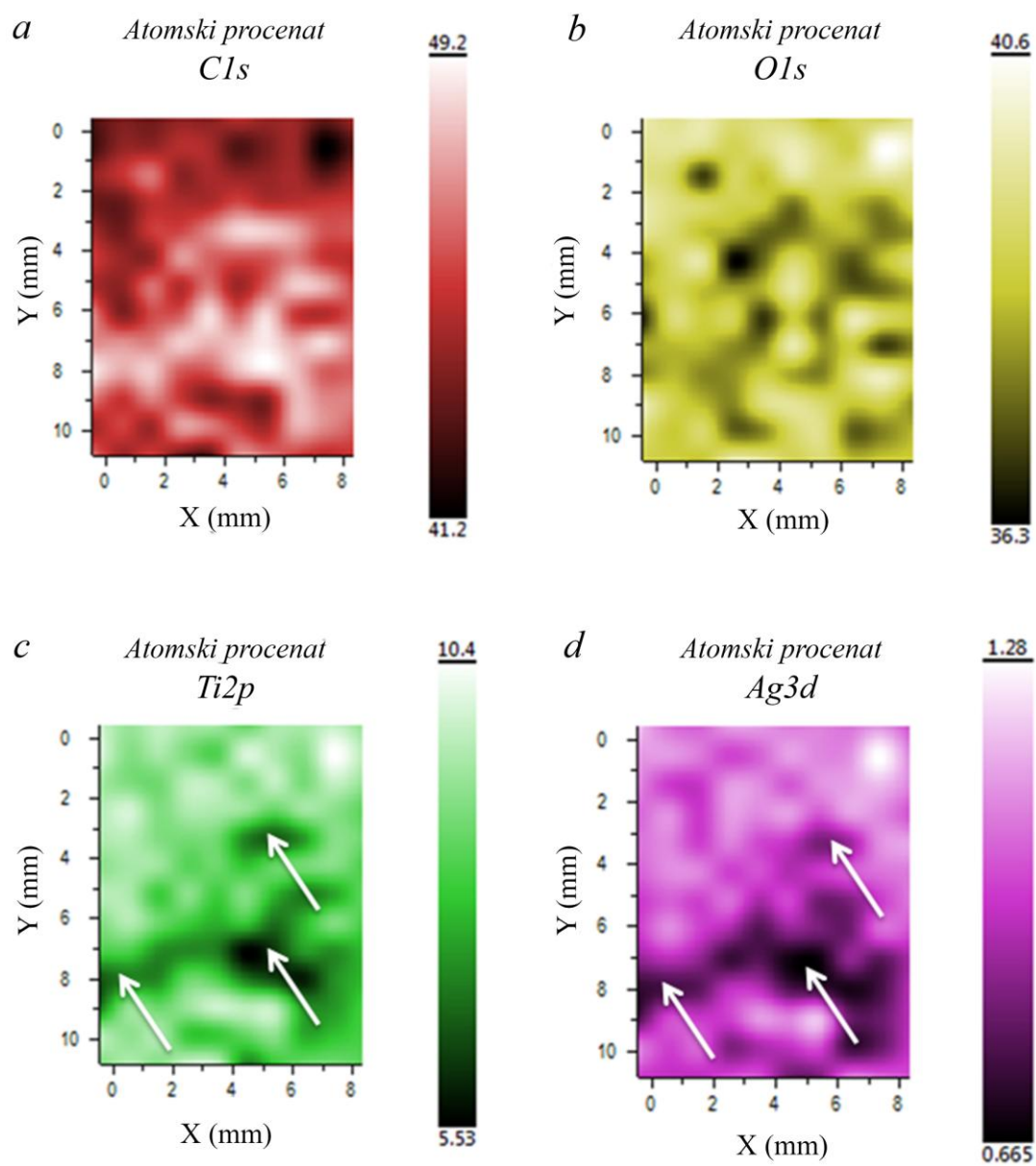
**Slika 53.** Visokorezolucionni XPS (a) *C1s*, (b) *O1s*, (c) *Ti2p* i (d) *Ag3d* spektri CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag vlakana

Rezultati predstavljeni u *Tabeli 26* jasno pokazuju da su i Ti ( $\text{TiO}_2$ ) i Ag uspešno deponovani na površinu CO/PET tkanine. Naime, Ti i Ag nisu prisutni u kontrolnom uzorku, dok nakon fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona njihov sadržaj redom iznosi 7,1 i 1,1 atom. %.

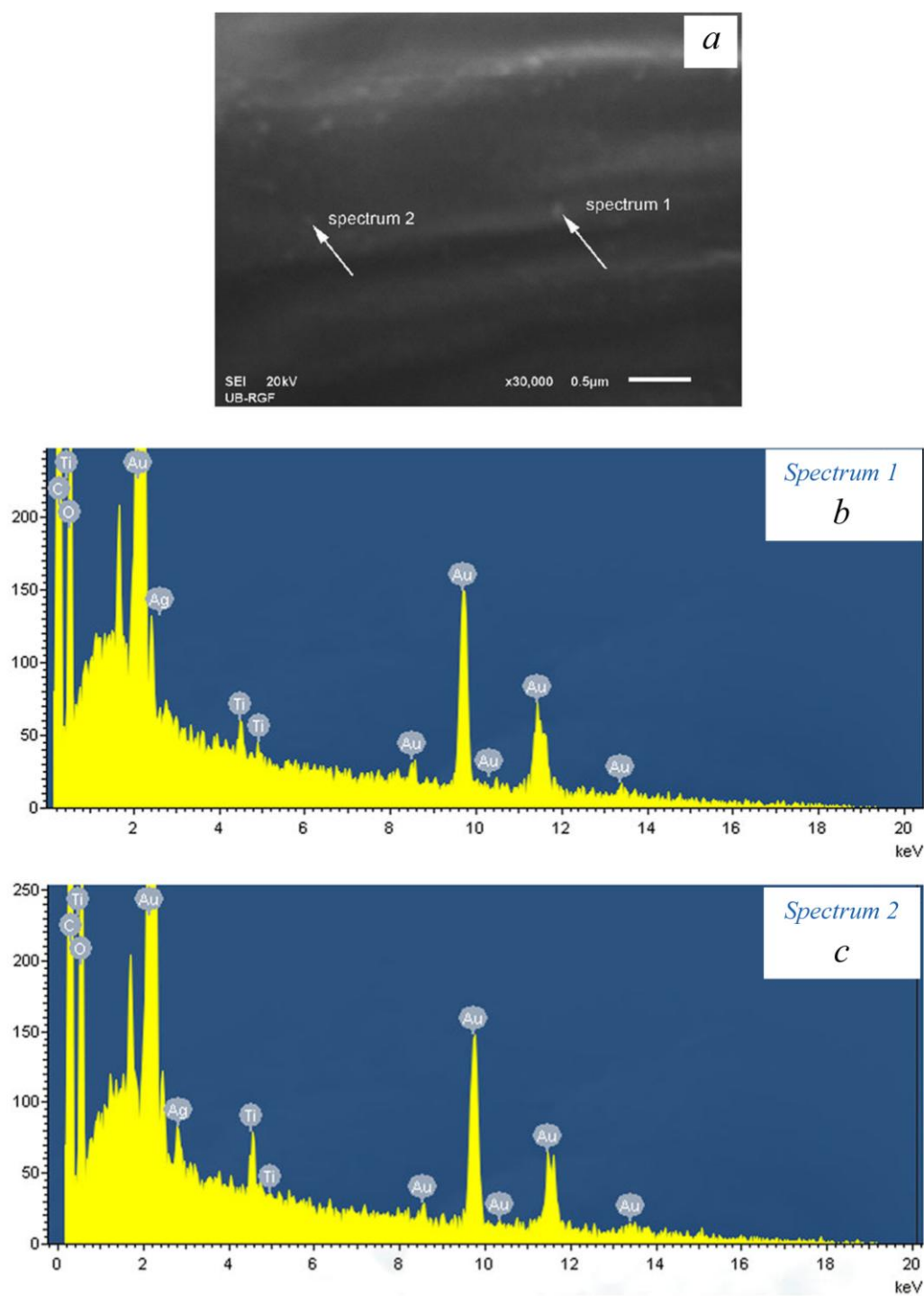
Rezultati iz *Tabele 26* pokazuju da je unutar eksperimentalne greške ( $\pm 10$  atom.%) i pri identičnim uslovima sinteze, sadržaj Ti na površini  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  i  $\text{CO}/\text{PET}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina praktično izjednačen (*Tabela 20 i 26*). Pored toga, ovi rezultati pokazuju i da je veća količina Ag nađena na površini  $\text{CO}/\text{PET}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine (1,1 atom.%), u poređenju sa  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  tkaninom (0,5 atom.%). Međutim, AAS merenja su pokazala da je veća količina Ag prisutna na površini  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  tkanine (290,3  $\mu\text{g}$ ), u odnosu na  $\text{CO}/\text{PET}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkaninu (165,0  $\mu\text{g}$ ). Ovo neslaganje između XPS i AAS rezultata može se pripisati nejednakoj depoziciji nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , što je i potvrđeno XPS mapiranjem. Takođe, treba imati na umu da AAS merenja daju informaciju o ukupnoj količini deponovanog Ag, dok su XPS merenja ograničena samo na tanak površinski sloj CO i CO/PET vlakana.

Određena površina ( $7,882 \cdot 10,390 \text{ mm}^2$ )  $\text{CO}/\text{PET}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine je mapirana (koraci od 850  $\mu\text{m}$ ) i u svakoj tački su mereni C1s, O1s, Ti2p i Ag3d signali (*Slika 54*). Kao i u slučaju  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  tkanine, pokazalo se da su nanočestice  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  neravnomerno raspoređene po površini CO/PET tkanine. Može se primetiti da neobrađenim oblastima odgovara viši sadržaj ugljenika, a posebno je uočljivo da oblasti sa manjom količinom Ti takođe sadrže i manju količinu Ag i obrnuto i ove površine su obeležene strelicama na *Slici 54c,d*. Prema tome, i u ovom slučaju se može zaključiti da veća količina deponovanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  uzrokuje efikasniju fotoredukciju  $\text{Ag}^+$ -jona, usled čega je i formirana veća količina metalnog Ag.

EDX analiza jedne  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  nanočestice deponovane na CO/PET tkanini takođe potvrđuje da se maksimumi energija koji odgovaraju Ti i Ag regularno pojavljuju u spektru (*Slika 55*). Ovim je potvrđeno da je naša prvobitna ideja realizovana i u slučaju  $\text{CO}/\text{PET}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine – Ag je sintetisano na površini nanočestica  $\text{TiO}_2$  deponovanih na CO/PET tkanini.



Slika 54. Cls (a), OIs (b), Ti2p (c) i Ag3d (d) mapiranje površine CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine



Slika 55. SEM mikrografija (a) i EDX spektar (b,c) CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag vlakana

#### 9.5.4. Antibakterijska aktivnost CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Antibakterijska aktivnost CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine testirana je u mraku prema bakterijama *E. coli* i *S. aureus*. Prikazani rezultati (Tabela 27) jasno pokazuju da je pod



testiranim uslovima i u ovom slučaju postignut značajan procenat redukcije rasta obe patogene bakterije (R = 99,9%).

**Tabela 27.** Antibakterijska aktivnost CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Uzorak	Mikroorganizam	Broj kolonija mikroorganizma (CFU/ml)	R (%)
Kontrolni CO/PET	<i>E. coli</i>	1,2 · 10 <sup>5</sup>	99,9
CO/PET+TiO <sub>2</sub> /Ag		< 10	
Kontrolni CO/PET	<i>S. aureus</i>	1,9 · 10 <sup>5</sup>	99,9
CO/PET+TiO <sub>2</sub> /Ag		2,5 · 10 <sup>1</sup>	

Prilikom testiranja antibakterijske aktivnosti CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine prema *E. coli* nije uočen rast kolonija (CFU/ml < 10), dok je u slučaju *S. aureus* broj izraslih kolonija iznosio 25. Kao što je već objašnjeno (Poglavlje 9.4.2.5.), nešto lošija antibakterijska svojstva CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine prema *S. aureus*, u poređenju sa *E. coli*, mogu se pripisati složenijoj strukturi i većoj debljini ćelijskog zida Gram-pozitivnih bakterija u odnosu na Gram-negativne bakterije, usled čega su otpornije na spoljašnje uticaje (Todar, 2005; Kim et al., 2007; Rai & Bai, 2011).

#### 9.5.5. Postojanost antibakterijske aktivnosti CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine na pranje

Antibakterijska aktivnost CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine testirana je i nakon deset ciklusa pranja (Tabela 28). Redukcija rasta *E. coli* održana je na značajnom nivou (R = 99,9%), dok je u slučaju *S. aureus* primećen blagi pad redukcije rasta ove bakterije (R = 99,8%). Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima testiranja antibakterijske aktivnosti ove tkanine pre pranja i potvrđuju odličnu postojanost dobijenog efekta.

Bez obzira na izuzetnu antibakterijsku aktivnost CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine nakon deset ciklusa pranja, došlo je do značajnog otpuštanja Ag prilikom pranja (Tabela 29). Naime, najveća količina Ag otpuštena je tokom prva tri ciklusa pranja, nakon čega je usledilo manje, ali ipak značajno, otpuštanje Ag. Ukupna otpuštena količina Ag tokom deset ciklusa pranja sa 1 g CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine iznosila je približno 50,13 µg, što predstavlja oko 30% početne količine Ag deponovane na ovoj tkanini (165,0 µg).

Preostala količina Ag na tkanini nakon pranja (~ 114,9 µg) obezbedila je odličnu postojanost antibakterijske aktivnosti.

**Tabela 28.** Antibakterijska aktivnost CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine nakon deset ciklusa pranja

Uzorak	Mikroorganizam	Broj kolonija mikroorganizma (CFU/ml)	R (%)
<b>Nakon 10 ciklusa pranja</b>			
<b>Kontrolni CO/PET</b>	<i>E. coli</i>	1,2 · 10 <sup>5</sup>	99,9
<b>CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag</b>		< 10	
<b>Kontrolni CO/PET</b>	<i>S. aureus</i>	1,9 · 10 <sup>5</sup>	99,8
<b>CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag</b>		3,6 · 10 <sup>2</sup>	

**Tabela 29.** Količina otpuštenog Ag sa CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine tokom deset ciklusa pranja

Ciklusi pranja	Količina otpuštenog Ag (µg/g)
1	15,40 ± 2,27
2	6,87 ± 4,13
3	4,27 ± 2,23
4	4,60 ± 1,45
5	4,42 ± 2,94
6	5,00 ± 2,00
7	3,89 ± 0,82
8	1,92 ± 0,52
9	1,34 ± 0,23
10	2,42 ± 0,38

Poređenjem rezultata otpuštanja Ag nakon deset ciklusa pranja sa CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina, dobijenih na identičan način, može se primetiti da do većeg otpuštanja dolazi u slučaju CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine (159,6 µg), kao posledica veće deponovane količine Ag (290,3 µg). Obzirom na prethodno, preračunate vrednosti preostalog Ag na ovim nanokompozitnim tekstilnim materijalima nakon

pranja iznose 114,9  $\mu\text{g}$  (CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag) i 130,4  $\mu\text{g}$  (CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup>). Ovaj rezultat ukazuje da je, bez obzira na manju ukupnu deponovanu količinu Ag na CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanini, ostvarena relativno jaka interakcija nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag sa CO/PET vlaknima, obzirom na udeo CO (67%) i PET (33%) vlakana u CO/PET tkanini. Drugim rečima, uprkos prisustvu hidrofobnih PET vlakana, potvrđena je visoka stabilnost nanokompozitnog CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag sistema.

#### 9.5.6. Otpuštanje Ag sa CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju

Otpuštanje Ag sa CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine praćeno je i u kiselom (pH 5,5) i baznom (pH 8,0) veštačkom znoju (Tabela 30). Prikazani rezultati pokazuju da do oslobađanja Ag dolazi u obe vrste veštačkog znoja, i pri niskim i pri visokim pH-vrednostima. Naime, sa 1 g CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju na pH 5,5 i 8,0 redom se oslobađa 14,53 i 18,13  $\mu\text{g}$  Ag. Kao i do sada, veće otpuštanje je zabeleženo u baznim uslovima, što je u skladu sa literaturnim podacima (Agache & Candas, 2004; Stefaniak & Harvey, 2006; Kulthong et al., 2010; Yan et al., 2012; von Goetz et al., 2013; Stefaniak et al., 2014).

**Tabela 30.** Otpuštanje Ag sa CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju

Veštački znoj	Oslobodena količina Ag ( $\mu\text{g}$ )
pH 5,5	14,53 ± 0,53
pH 8,0	18,13 ± 1,34

Poređenjem rezultata otpuštanja Ag u veštačkom znoju sa CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina, može se zapaziti da do nešto većeg otpuštanja Ag dolazi u slučaju CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine. Naime, u veštačkom znoju na pH 5,5 i pH 8,0 je u slučaju CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine oslobodeno oko 9 i 11% ukupne količine Ag (165,0  $\mu\text{g}$ ), dok je sa CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine oslobodeno oko 4 i 6% ukupne količine Ag (290,3  $\mu\text{g}$ ).

### 9.5.7. UV zaštitna svojstva CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

U Tabeli 31 prikazane su UPF vrednosti i nivo zaštite kontrolne CO/PET tkanine, CO/PET tkanine modifikovane nanočesticama TiO<sub>2</sub> (CO/PET+TiO<sub>2</sub>), kao i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag, CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag 5 i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag 10 tkanina.

UPF vrednost CO/PET tkanine iznosi 36,7 po čemu se CO/PET svrstava u tkanine sa veoma visokim nivoom UV zaštite (30) (AS/NSZ 4399:1996, 1996). Depozicijom nanočestica TiO<sub>2</sub>, UPF vrednost raste na 70,7 i UPF nivo zaštite dostiže maksimalnu vrednost od 50+. Dodatno povećanje UPF vrednosti na 114,2 postignuto je nakon fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona (CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag). Međutim, za razliku od PET+TiO<sub>2</sub>/Ag, CO+TiO<sub>2</sub>/Ag i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina gde je primećeno opadanje UPF vrednosti nakon pranja usled otpuštanja nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag, u ovom slučaju je ustanovljeno da UPF vrednosti blago rastu nakon pranja. Naime, sa povećanjem broja ciklusa pranja dostizane su UPF vrednosti od 124,4 (CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag 5) i 134,8 (CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag 10). Ovakvo ponašanje je već zabeleženo u literaturi i pripisuje se preuređivanju nanočestica na površini tkanine usled pranja (Paul et al., 2010). Međutim, ovakvo ponašanje nije zabeleženo u slučaju prethodno ispitivanih nanokompozitnih tekstilnih materijala. Uzevši u obzir da su PET vlakna komponente CO/PET tkanine, pretpostavlja se da je ovo blago povećanje UPF vrednosti posledica skupljanja tkanine prilikom pranja usled prisustva pomenutih vlakana, što dodatno doprinosi blokiranju UV zračenja (Standford et al., 1997; Onar et al., 2007; Paul et al., 2010). Poređenjem rezultata UPF vrednosti CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina, a uzimajući u obzir i različitost konstrukcije tkanina, može se videti da su dobijene vrednosti u oba slučaja zanemarljivo različite.

**Tabela 31.** UPF vrednosti i nivo UV zaštite CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Uzorci	UPF	Nivo UV zaštite
CO/PET	36,7 ± 2,7	30
CO/PET+TiO <sub>2</sub>	70,7 ± 3,1	50+
CO/PET+TiO <sub>2</sub> /Ag	114,2 ± 16,5	50+
CO/PET+TiO <sub>2</sub> /Ag 5	124,4 ± 10,6	50+
CO/PET+TiO <sub>2</sub> /Ag 10	134,8 ± 10,6	50+

## 10. Nanokompoziti na bazi nanotuba $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ i tkanina

Nanokompoziti na bazi nanotuba  $\text{TiO}_2$  (nt- $\text{TiO}_2$ ) i nanočestica Ag sintetisani su *in situ* metodom fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanotuba  $\text{TiO}_2$ , prethodno deponovanih na CO i CO/PET tkanine. Prilikom ovih sinteza, kao i u slučaju nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , tkanine su nakon impregnacije nanotubama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  poprimile žutu nijansu. Mada je ostvarena efikasna fotoredukcija  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanotuba  $\text{TiO}_2$  prema proceduri razvijenoj za nanočestice  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , preliminarni rezultati su pokazali da nanokompozitni tekstilni materijali sintetisani na ovakav način ne poseduju dovoljnu stabilnost, obzirom na značajno i nekontrolisano otpuštanje nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .

U cilju poboljšanja efikasnosti vezivanja nanotuba  $\text{TiO}_2$  za tekstilna vlakna, tkanine su prethodno modifikovane polimerom poli(etileniminom). Naime, elektrostatičkom interakcijom između katjonskog amfifilnog poli(etilenimina) (Gibney *et al.*, 2012) i negativno naelektrisane površine CO vlakna (Hassabo *et al.*, 2014) omogućeno je efikasno vezivanje poli(etilenimina) za CO vlakna. Isti tip interakcije se može očekivati između poli(etilenimina) i nanotuba  $\text{TiO}_2$ , uzevši u obzir da se izoelektrična tačka nanotuba  $\text{TiO}_2$  kreće u opsegu pH-vrednosti od 5,3 do 5,5 (Wang *et al.*, 2006; Liang *et al.*, 2010). Sa druge strane, poznato je da primarne amino grupe pokazuju visoku reaktivnost prema estarskim grupama PET vlakana (Ateiza *et al.*, 1997; Jiang *et al.*, 2015; Milošević *et al.*, 2017a). Prema tome, smatra se da dolazi do formiranja vodoničnih veza između karbonilne grupe PET vlakana i amino grupa poli(etilenimina).

Primenom ovog postupka dobijene su pamučna tkanina (CO+nt- $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ) i pamuk/poliestar tkanina (CO/PET+nt- $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ). Depozicija nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na tekstilne materijale, prema dosadašnjim znanjima, je po prvi put ostvarena u ovoj doktorskoj disertaciji.

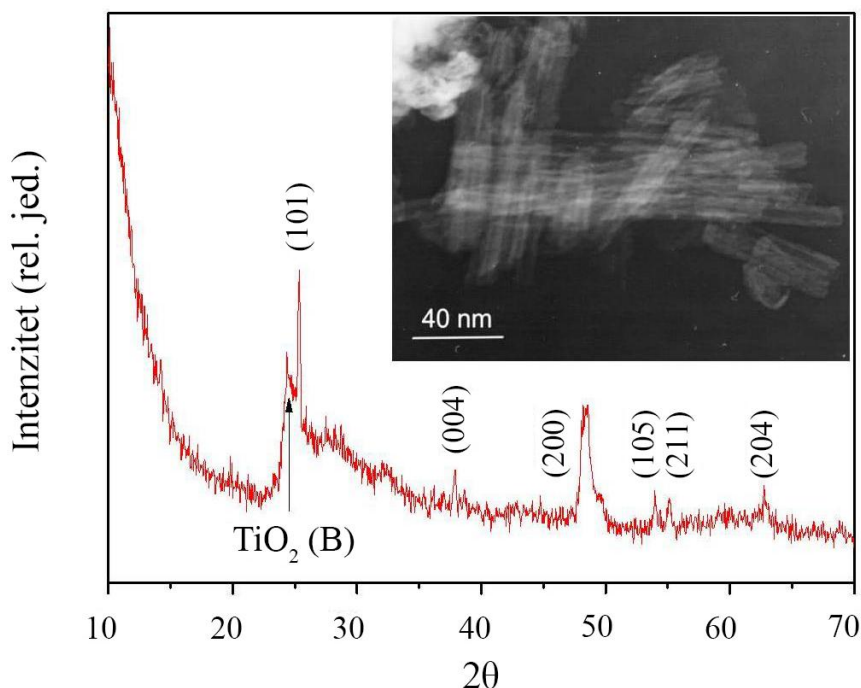
U daljem tekstu prikazana je detaljna karakterizacija samih nanotuba  $\text{TiO}_2$ , nanokompozita nt- $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , kao i navedenih sintetisanih nanokompozitnih tekstilnih materijala.

### 10.1. Nanotube $\text{TiO}_2$

XRD spektar spraćenog uzorka nanotuba  $\text{TiO}_2$  prikazan je na *Slici 56*. Difrakcioni maksimumi (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1) i (2 0 4) kristalnih ravni karakteristični su za anatas  $\text{TiO}_2$  kristalne ravni. Dodatni difrakcioni maksimum koji se javlja na  $2\theta = 24,40^\circ$  može se pripisati monokliničnoj  $\text{TiO}_2$  (B) kristalnoj formi (*PDF 74-1940*).

Dobijena kristalna struktura nanotuba  $\text{TiO}_2$  je u saglasnosti sa istraživanjem Vranješ i saradnika gde je primenjen identičan način sinteze (*Vranješ et al., 2014*), prema modifikovanoj proceduri Kasuga i saradnika sa produženim vremenom hidrotermalnog tretmana i izmenjenom procedurom postsintetskog ispiranja (*Kasuga et al., 1998*).

Tipična morfologija nanotuba  $\text{TiO}_2$  okarakterisana je TEM analizom i prikazana je na isečku *Slike 56*. Dužina nanotuba  $\text{TiO}_2$  iznosi oko 100 nm, njihov prečnik oko 10 nm, što ukazuje na uniformnu distribuciju veličine nanotuba  $\text{TiO}_2$ .



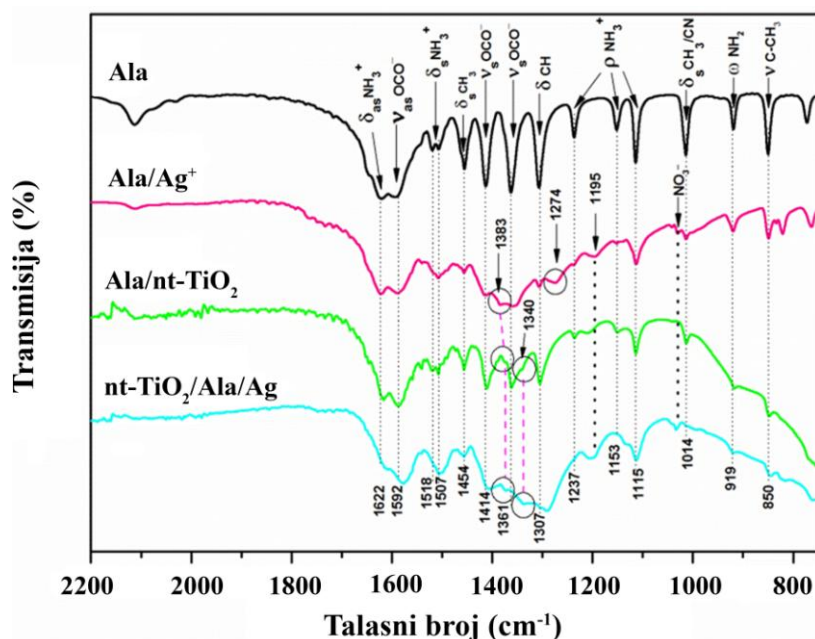
**Slika 56.** XRD spektar spraćenog uzorka nanotuba  $\text{TiO}_2$ .  
Isećak: TEM mikrografija nanotuba  $\text{TiO}_2$

## 10.2. Nanotube TiO<sub>2</sub>/Ag

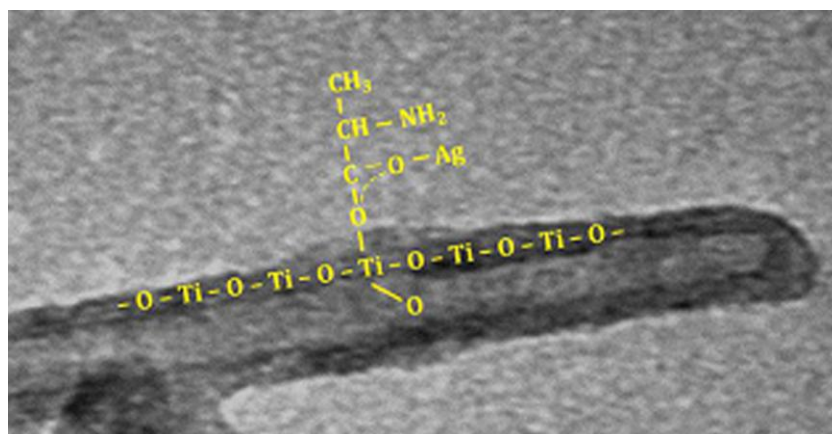
### 10.2.1. Interakcija između nanočestica Ag i nanotuba TiO<sub>2</sub> modificovanih alaninom - FTIR analiza

U cilju dobijanja informacija o uzajamnoj interakciji individualnih komponenti u sintetisanom nt-TiO<sub>2</sub>/alanin/Ag nanokompozitnom sistemu primenjena je FTIR analiza. Vibracioni spektri čistog alanina (Ala), alanina nakon vezivanja za Ag<sup>+</sup>-jone (Ala/Ag<sup>+</sup>), alanina nakon adsorpcije na površinu nanotuba TiO<sub>2</sub> (Ala/nt-TiO<sub>2</sub>) i alanina nakon adsorpcije na površinu nanotuba TiO<sub>2</sub> i vezivanja za Ag<sup>+</sup>-jone (nt-TiO<sub>2</sub>/Ala/Ag) prikazani su na *Slici 57*.

Karakteristične vibracione trake čistog alanina označene su na *Slici 58* (Bellamy, 1975; Garcia et al., 2008a; Rosado et al., 1997). Poređenjem ovog rezultata sa drugim uzorcima koji sadrže alanin uočene su minimalne promene. Opadanje intenziteta asimetričnih istežućih vibracija OCO<sup>-</sup> grupe alanina na 1414 cm<sup>-1</sup> i pojavljivanje nove trake na 1383 cm<sup>-1</sup> u FTIR spektru Ala/Ag<sup>+</sup> uzorka ukazuje na moguću interakciju Ag<sup>+</sup>-jona i karboksilne grupe alanina i posledičnom formiranju monodentatnog karboksilata (Milošević et al., 2014). Sa druge strane, ista traka na 1383 cm<sup>-1</sup> koja se pojavljuje i u FTIR spektru Ala/nt-TiO<sub>2</sub> uzorka ukazuje na formiranje monodentatnog kompleksa kroz Ti-OCO- interakciju. Štaviše, nova traka koja je primećena na 1340 cm<sup>-1</sup> u vibracionom spektru Ala/nt-TiO<sub>2</sub> uzorka ukazuje na mogućnost postojanja drugačijeg načina vezivanja između atoma Ti i OCO- grupe, odnosno na tzv. „premošćavanje karboksilata” (engl. „bridging carboxylate”) (Socrates, 2001). Navedene različite strukture vezivanja alanina i nanotuba TiO<sub>2</sub>, u poređenju sa strukturom vezivanja alanina i približno sfernih nanočestica TiO<sub>2</sub> (Milošević et al., 2014), mogu biti posledica različite zakrivljenosti i izloženosti različitih kristalnih ravni na površini nanotuba TiO<sub>2</sub> (Šaponjić et al., 2005). Naime, obe trake (na 1340 i 1383 cm<sup>-1</sup>), obeležene na *Slici 57*, se pojavljuju na FTIR spektru nanokompozitnog nt-TiO<sub>2</sub>/Ala/Ag uzorka, što potvrđuje postojanje pomenutih struktura vezivanja. Na osnovu prikazanih rezultata dobijenih FTIR merenjima, kao i rezultata FTIR analize nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag (Poglavlje 9.2.3.), predložena je moguća struktura vezivanja nt-TiO<sub>2</sub>/Ala/Ag nanokompozitnog sistema (*Slika 58*). Predložena šema vezivanja je u saglasnosti sa prethodno objavljenom šemom



**Slika 57.** FTIR spektri čistog alanina (Ala), alanina nakon vezivanja za  $\text{Ag}^+$ -jone (Ala/ $\text{Ag}^+$ ), alanina nakon adsorpcije na površinu nanotuba  $\text{TiO}_2$  (Ala/nt- $\text{TiO}_2$ ) i alanina nakon adsorpcije na površinu nanotuba  $\text{TiO}_2$  i vezivanja za  $\text{Ag}^+$ -jone (nt- $\text{TiO}_2$ /Ala/Ag)



**Slika 58.** Moguća struktura vezivanja Ag za površinu nanotuba  $\text{TiO}_2$  modifikovanih alaninom

koja razmatra vezivanje između Ti i organskih molekula (Dhananjeyan *et al.*, 2001). Konačno, treba napomenuti da primećeni pad intenziteta traka na 1622, 1237, 1153 i 1115  $\text{cm}^{-1}$  u vibracionim spektrima svih sintetisanih uzoraka (Ala/ $\text{Ag}^+$ , Ala/nt- $\text{TiO}_2$  i nt- $\text{TiO}_2$ /Ala/Ag) i formiranje novih traka na 1274 i 1195  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na proces deprotonacije  $-\text{NH}_3^+$  grupa, što navodi na postojanje  $-\text{NH}_2$  grupa u svim sintetisanim uzorcima (Ala/ $\text{Ag}^+$ , Ala/nt- $\text{TiO}_2$  i nt- $\text{TiO}_2$ /Ala/Ag).

Površinska modifikacija nanotuba  $\text{TiO}_2$  amino-kiselinom alaninom je po prvi put realizovana tokom izrade ove disertacije.



### 10.3. Nanokompozit na bazi nanotuba $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ i pamučne tkanine - - $\text{CO}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$

$\text{CO}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina dobijena je *in situ* metodom fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanotuba  $\text{TiO}_2$  deponovanih na CO tkaninu ( $123 \text{ g/m}^2$ ). U cilju povećanja adsorpcije nanotuba  $\text{TiO}_2$  za tekstilna vlakna, CO tkanina je predhodno modifikovana poli(etileniminom) u trajanju od 20 min. Vreme obrade CO tkanine nanotubama  $\text{TiO}_2$  iznosilo je 20 min (uz mešanje), a vreme osvetljavanja pri sintezi nanočestica Ag (u inertnoj atmosferi) iznosilo je takođe 20 min. Obzirom na neutralnu pH-vrednost disperzije nanotuba  $\text{TiO}_2$  (pH 7), primenjen je termički tretman na  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (Tabela 7).

Opisani postupak sinteze nanokompozitnog  $\text{CO}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$  tekstilnog materijala je po prvi put ostvaren u okviru ove doktorske disertacije.

#### 10.3.1. Morfološka svojstva $\text{CO}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$ tkanine

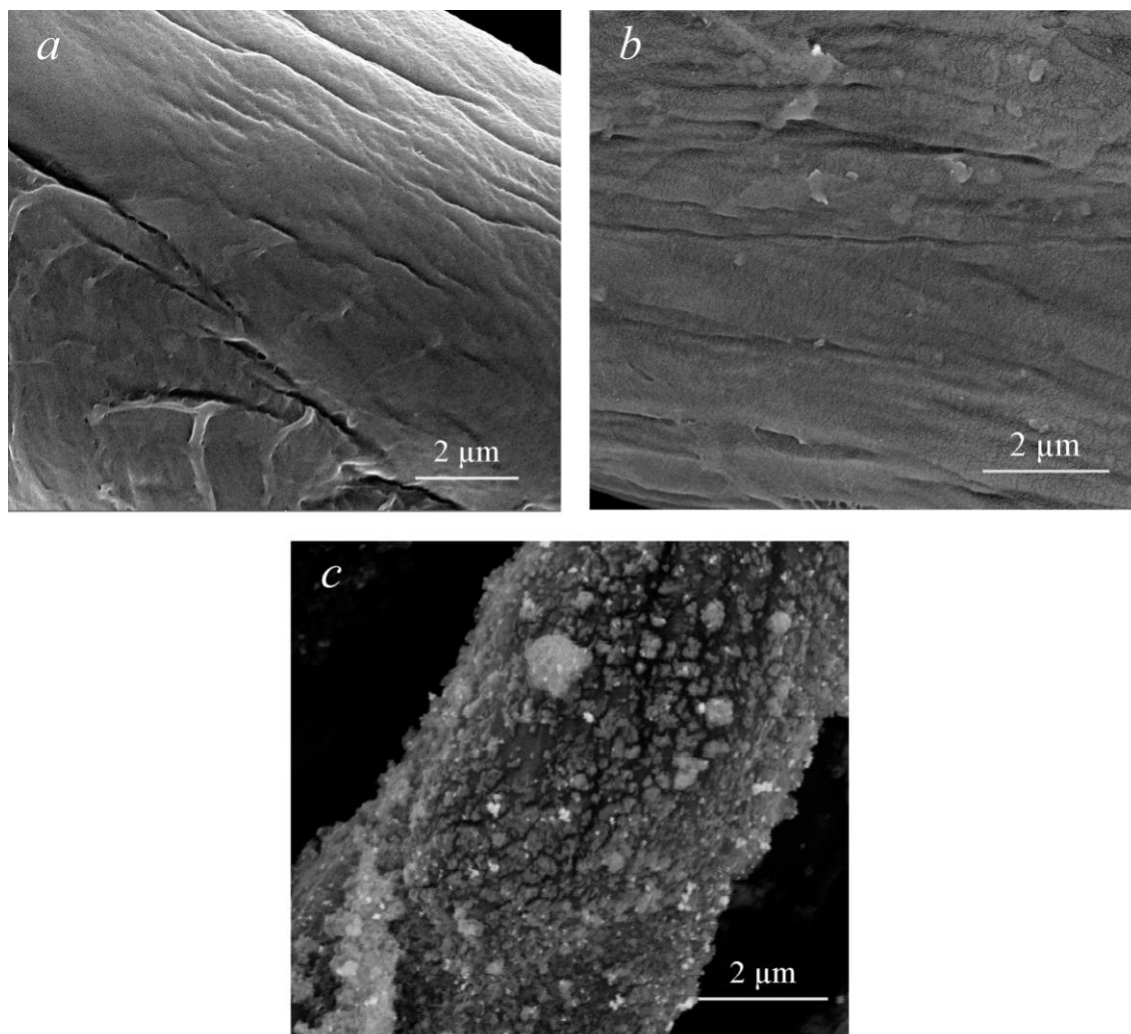
Nakon *in situ* fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona CO tkanina je poprimila žutu nijansu (Slika 59), što se pripisuje površinskom plazmonu nanočestica Ag (Rivero *et al.*, 2015).



**Slika 59.** Fotografije kontrolne CO tkanine (levo) i CO tkanine modifikovane nanotubama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (desno)

Promene u morfoloiji površine CO vlakana nastalih usled deponovanja nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  analizirane su FESEM tehnikom. Mikrofotografije kontrolnog CO vlakna, CO vlakna modifikovanog poli(etileniminom) ( $\text{CO}+\text{PEI}$ ), kao i  $\text{CO}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$  vlakna prikazane su na Slici 60. Slika 60a ukazuje na karakterističnu površinu CO vlakna gde su strije paralelne sa osom vlakna. Sa Slike 60b se može videti da

modifikacijom CO vlakana poli(etileniminom) ne dolazi do značajnih promena u morfologiji površine ovih vlakana. Sa druge strane, velika količina aglomerata koja se pojavljuje na CO vlaknu (*Slika 60c*) odgovara većoj elektronskoj gustini atoma, što ukazuje na prisustvo nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na CO vlaknu. Evidentno je da su nanotube  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  uniformno raspoređene po površini CO vlakna.



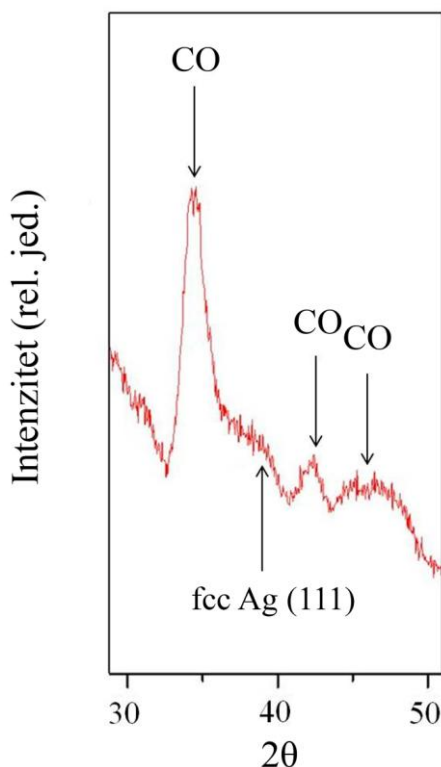
**Slika 60.** FESEM mikrofotografije (a) kontrolnog CO vlakna, (b) CO vlakna modifikovanog poli(etileniminom) (CO+PEI) i (c) CO vlakna modifikovanog nanotubama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (CO+nt- $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ )

Morfologija površine CO+nt- $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine se drastično razlikuje od morfologije CO tkanina sa deponovanim nanočesticama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (CO+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  i CO+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$ ). Razlog tome predstavljaju veće dimenzije nanotuba  $\text{TiO}_2$  ( $l \sim 100$  nm,  $d \sim 10$  nm) u poređenju sa nanočesticama  $\text{TiO}_2$  ( $d \sim 6$  nm), prisustvo površinskog modifikatora tkanine (poli(etilenimin)), kao i primenjeno mešanje prilikom obrade CO

tkanine nanotubama  $\text{TiO}_2$ , što uslovljava generisanje veće količine nanočestica Ag na površini nanotuba  $\text{TiO}_2$ . Tome u prilog govore i rezultati AAS analize kojima je pokazano da 1 g  $\text{CO}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine sadrži 860,0  $\mu\text{g}$  Ag i čak 20,0 mg Ti (2,0 mas% Ti). Naime, izmerena ukupna količina deponovanog Ag je približno dva, odnosno tri puta veća u poređenju sa  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (448,5  $\mu\text{g}$ ) i  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  tkaninama (290,3  $\mu\text{g}$ ).

### 10.3.2. XRD analiza $\text{CO}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$ tkanine

XRD spektar  $\text{CO}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine prikazan je na Slici 61. Na navedenom difraktogramu može se uočiti difrakcioni maksimum slabijeg intenziteta (rame) na  $2\theta \sim 38,50^\circ$ , koji odgovara (1 1 1) kristalnoj ravni površinski centrirane kubne (fcc) rešetke Ag metalne faze (Hu et al., 2010). Ovaj rezultat može biti indikacija o prisustvu Ag metalne forme na površini nanotuba  $\text{TiO}_2$ . Ostali difrakcioni maksimumi obeleženi na datoj slici potiču od CO vlakana (Yin et al., 2007). Sa druge strane, difrakcioni maksimumi karakteristični za  $\text{Ag}_2\text{O}$  nisu primećeni.



Slika 61. XRD spektar  $\text{CO}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine

### 10.3.3. XPS analiza CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

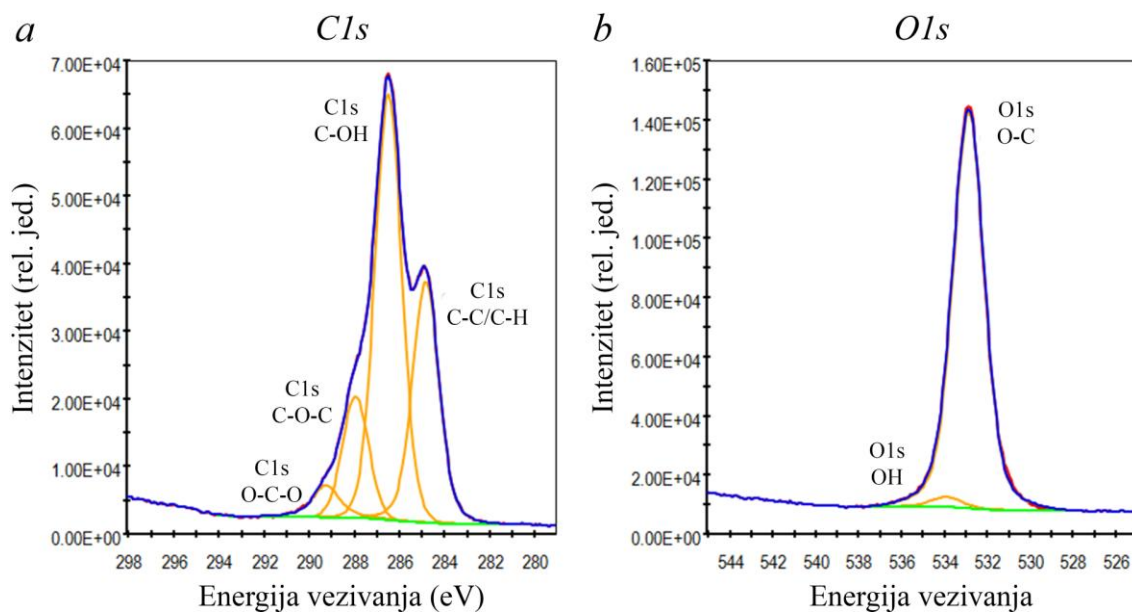
Promene u hemijskom sastavu CO vlakana izazvanih depozicijom nanotuba TiO<sub>2</sub>/Ag analizirane su XPS tehnikom. Visokorezolucioni spektri CO vlakana u C1s i O1s regiji prikazani su na *Slici 62*. Spektri koji se odnose na CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorke u C1s, O1s, Ti2p i Ag3d regiji prikazani su na *Slici 63*. Hemijski sastav kontrolnog CO i CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzoraka dobijen je iz visokorezolucionih spektara i dat je u okviru *Tabele 32*.

Detektovane C-OH, O-C-O, C-O-C, kao i C-C/C-H grupe u XPS spektru CO vlakna u C1s regiji (*Slika 62a*) mogu se pripisati celulozi, kao i ostalim neceluloznim komponentama prisutnim na CO vlaknu (voskovi, proteini, pektin i neorganske materije) (*Milošević et al., 2014*). Detaljna analiza porekla ovih grupa prikazana je u *Poglavlju 9.4.2.3*.

Rezultati prikazani u okviru *Tabele 32* i *Slike 63* pokazuju da su i TiO<sub>2</sub> i Ag uspešno deponovani na površinu CO vlakna. Naime, iz *Tabele 32* i *Slike 63a* može se videti da količina C-OH, C-O-C i O-C-O grupa na CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorku opada nakon fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona. Kao i u slučaju nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag, pojava jasnog maksimuma energije koji odgovara O iz TiO<sub>2</sub> u O1s spektru CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorka (*Slika 64b*), kao i linije Ti2p<sub>1/2</sub> (464,2 eV) i Ti2p<sub>3/2</sub> (458,6 eV) koje se pojavljuju u Ti2p spektru istog uzorka (*Slika 63c*) predstavljaju još jedan dokaz uspešne depozicije nanotuba TiO<sub>2</sub>.

Visokorezolucioni XPS spektar CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorka u opsegu energija vezivanja karakterističnih za Ag3d unutrašnje elektrone prikazan je na *Slici 63d*. Kao i do sada, pretpostavlja se da se detektovani maksimum energije Ag3d<sub>5/2</sub> elektrona odnosi na sloj površinskog oksida Ag<sub>2</sub>O na površini nanočestica Ag, a detaljna analiza prikazana je u *Poglavlju 9.3.3*.

XPS analizom ustanovljen je i hemijski sastav CO i CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag vlakana (*Tabela 32*). Iz prikazanih rezultata može se primetiti da kontrolni CO uzorak sadrži samo organski O. Sa druge strane, CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorak sadrži količinu od 8,9 atom.% O iz TiO<sub>2</sub>, što potvrđuje prisustvo nanotuba TiO<sub>2</sub> (*Tabela 32*). Obzirom da TiO<sub>2</sub> i Ag nisu prisutni u CO uzorku, njihovi sadržaji na CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorku redom iznose 3,7 i 1,2 atom.%.

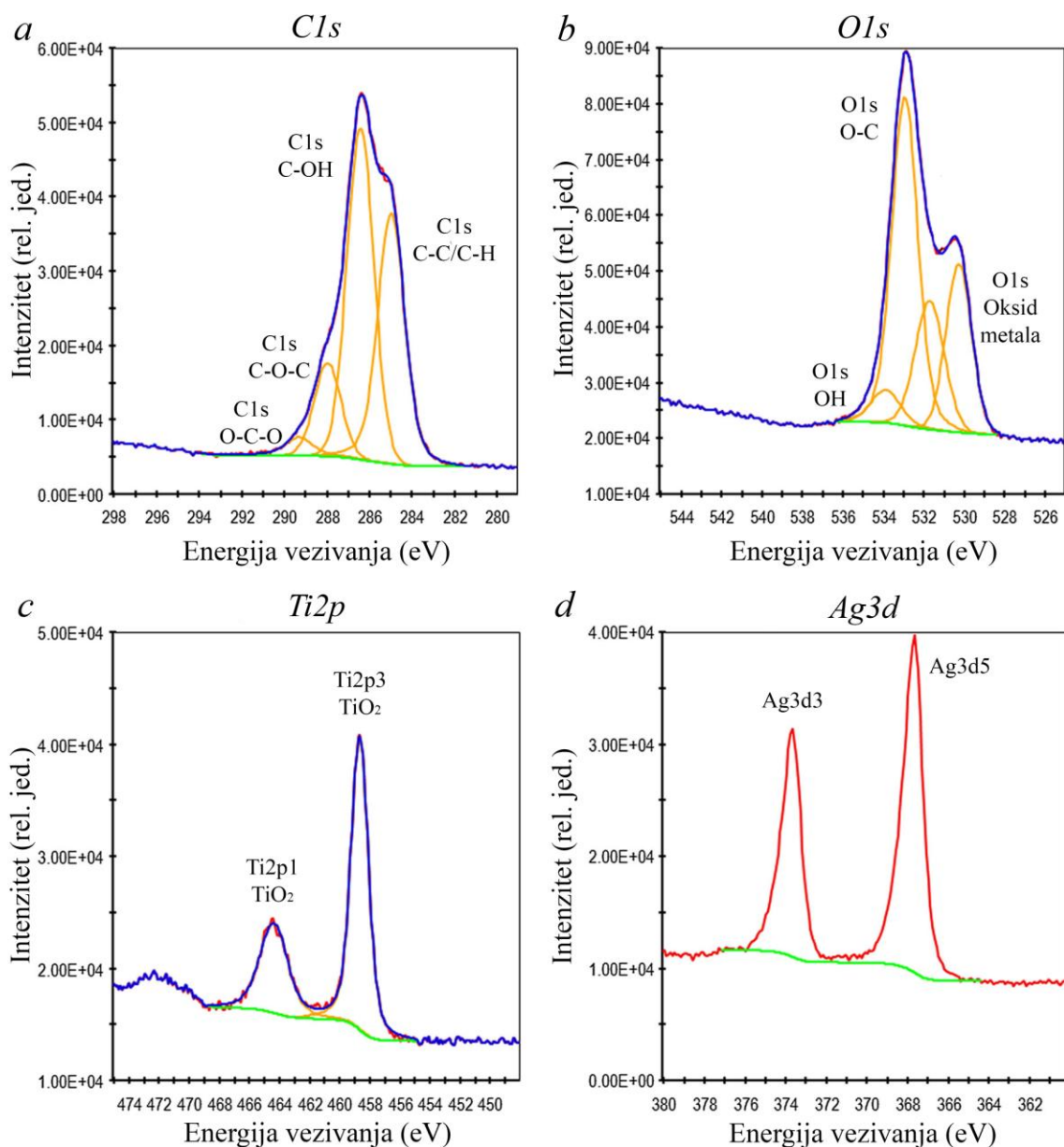


Slika 62. Visokorezolucioni XPS a) C1s i b) O1s spektri CO vlakana

Tabela 32. Hemijski sastav CO i CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag vlakana dobijen iz visokorezolucioni XPS spektara

Atom. (%)

	CO	CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag
O1s (organski)	37,6	23,8
O1s (TiO <sub>2</sub> )	0,0	8,9
C1s C-OH	35,4	28,4
C1s C-C/C-H	16,0	20,1
C1s C-O-C	9,0	6,9
C1s O-C-O	1,2	0,8
N1s C-NH <sub>2</sub>	0,2	3,8
N1s A	0,0	2,0
Ca2p	0,3	0,1
Si2p	0,3	0,3
TiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> )	0,0	3,7
Ag3d	0,0	1,2

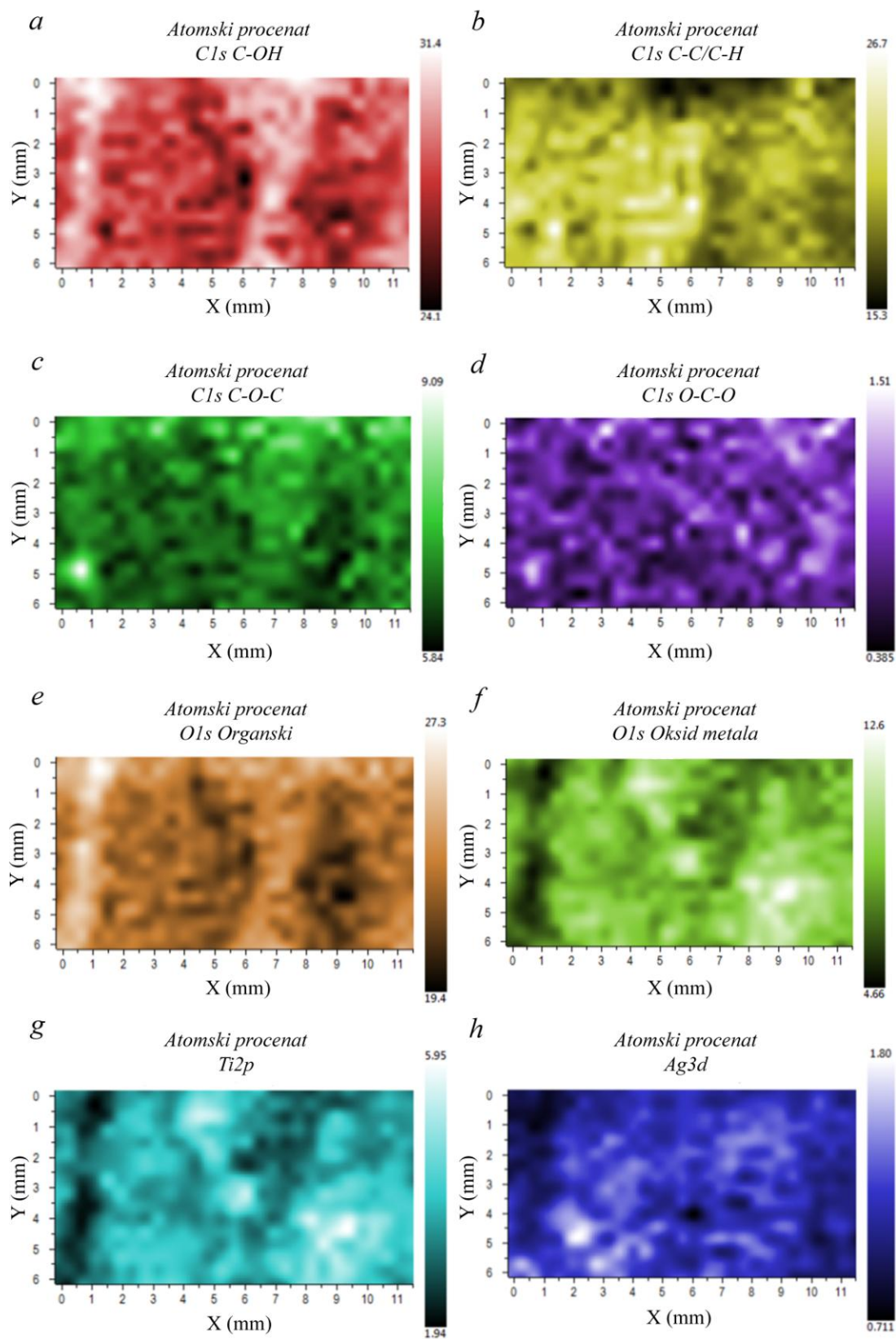


**Slika 63.** Visokorezolucioni XPS (a) C1s, (b) O1s, (c) Ti2p i (d) Ag3d spektri CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag vlakana

Poređenjem rezultata hemijskog sastava CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine može se videti da je praktično duplo veća količina Ti nađena u slučaju CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine (6,3 atom.%). Nasuprot tome, prikazani rezultati pokazuju da je veća količina Ag izmerena na površini CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine (1,2 atom.%), u poređenju sa CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkaninom (0,5 atom.%). Ovi rezultati ukazuju na veliku osetljivost XPS tehnike koja zavisi od analizirane površine. Obzirom na neuniformnost raspodele nanotuba TiO<sub>2</sub>/Ag na površini CO tkanine, relevantnijim se smatraju rezultati

dobijeni AAS merenjima koji potvrđuju veću deponovanu količinu nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  u poređenju sa nanočesticama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na CO tekstilnom materijalu.

Određena površina CO+nt- $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  uzorka je mapirana u koracima od  $850\ \mu\text{m}$  i C1s, O1s, Ti2p i Ag3d signali su mereni u svakoj tački. Rezultati koji su prikazani u okviru *Slike 64* pokazuju da je dobijena neuniformna distribucija nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na površini CO tkanine, kao i da neobrađenim oblastima odgovara viši sadržaj ugljenika. Može se primetiti da oblasti sa većom količinom Ti sadrže i veću količinu Ag i obrnuto, na osnovu čega može biti zaključeno da veći sadržaj deponovanih nanotuba  $\text{TiO}_2$  za posledicu ima efikasniju fotoredukciju  $\text{Ag}^+$ -jona, zbog čega je sintetisana veća količina metalnog Ag. Isti trend je zabeležen i u slučaju nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (*Poglavlje 9.4.2.3.*).



**Slika 64.** C1s (C-OH) (a), C1s (C-C/C-H) (b), C1s (C-O-C) (c), C1s (O-C-O) (d), O1s (organski) (e), O1s (oksid metala) (f), Ti2p (g) i Ag3d (h) mapiranje površine CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine



#### 10.3.4. Antibakterijska aktivnost CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Antibakterijska aktivnost CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine testirana je u mraku prema bakterijama *E. coli* i *S. aureus* (Tabela 33). Obzirom da CO tkanina ne poseduje antibakterijska svojstva, kao i da poli(etilenimin) može pokazivati antimikrobna svojstva prema *E. coli* i *S. aureus* (Gibney et al., 2012; Carmona-Ribeiro & de Melo Carrasco, 2013), modifikacijom ove tkanine poli(etileniminom) (CO+PEI) postiže se procenat redukcije *E. coli* od 71,2%. Daljom modifikacijom CO tkanine nanotubama TiO<sub>2</sub>/Ag postignuta je značajna redukcija rasta bakterije *E. coli* (R = 99,9%). Sa druge strane, ispitivanje antibakterijske aktivnosti prema bakteriji *S. aureus*, pokazalo je da CO tkanina modifikovana samo poli(etileniminom) ostvaruje značajnu redukciju rasta ove bakterije, a dobijeni rezultat je zadržan i nakon deponovanja nanotuba TiO<sub>2</sub>/Ag (R = 99,9%). Na prvi pogled moglo bi se reći da je poli(etilenimin) odgovoran za postizanje odlične antibakterijske aktivnosti CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine. Međutim, uzevši u obzir značajno veću količinu deponovanog Ag na CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanini (860,0 µg) u poređenju sa nanokompozitnim tekstilnim materijalima na bazi nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag, kada su postignuta odlična antibakterijska svojstva bez prisustva poli(etilenimina), može se zaključiti da poli(etilenimin) samo dodatno doprinosi izuzetnoj antibakterijskoj aktivnosti Ag, zahvaljujući prisustvu velikog broja protonovanih iminskih mesta (Gibney et al., 2012).

**Tabela 33.** Antibakterijska aktivnost CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Uzorak	Mikroorganizam	Broj kolonija mikroorganizma (CFU/ml)	R (%)
Kontrolni CO	<i>E. coli</i>	$3,0 \cdot 10^5$	71,2
CO+PEI		$8,7 \cdot 10^4$	
Kontrolni CO		$2,0 \cdot 10^5$	99,9
CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag		< 10	
Kontrolni CO	<i>S. aureus</i>	$1,2 \cdot 10^5$	99,9
CO+PEI		< 10	
Kontrolni CO		$1,4 \cdot 10^4$	99,9
CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag		$2,0 \cdot 10^1$	

Imajući u vidu da je poli(etilenimin) u ovom radu korišćen isključivo kao linker koji pospešuje adsorpciju nanotuba  $\text{TiO}_2$  za CO vlakna, a koji dodatno može doprineti antibakterijskoj aktivnosti dobijenih tkanina, ukratko će biti objašnjen mogući mehanizam njegove selektivnosti prema bakteriji *S. aureus* u odnosu na *E. coli*. Generalno, Gram-negativne bakterije karakteriše jednostavnija struktura i manja debljina ćelijskog zida, u poređenju sa Gram-pozitivnim bakterijama, usled čega je njihova otpornost prema uticaju sredine u kojoj se nalaze smanjena (Feng et al., 2000; Morones et al., 2005; Kim et al., 2007; Rai & Bai, 2011, Milošević et al., 2015). Međutim, ovo tvrđenje je u suprotnosti sa rezultatima prikazanim u Tabeli 33, obzirom da manju otpornost prema poli(etileniminu) pokazuje bakterija *S. aureus* (R = 99,9%) u odnosu na bakteriju *E. coli* (R = 71,2%). Naime, smatra se da je slojevitost ćelijskog zida bakterija ključan faktor za selektivnu aktivnost derivata katjonskih polinorborena prema *E. coli* u poređenju sa *S. aureus* (Lienkamp et al., 2009a, 2009b), odnosno da dvostruka membrana ćelijskog zida Gram-negativnih bakterija efikasnije blokira ove makromolekule velikih molarnih masa, u odnosu na arhitekturu ćelijskog zida Gram-pozitivnih bakterija (jedna membrana). Predloženi mehanizam je moguće primeniti na poli(etilenimin), međutim tačan mehanizam njegovog selektivnijeg dejstva prema *S. aureus*, prema dosadašnjim saznanjima, još uvek nije potpuno razjašnjen (Gibney et al., 2012).

Poređenjem rezultata antibakterijske aktivnosti nanokompozitnih CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina može se uočiti da oba sintetisana nanokompozitna sistema pokazuju značajnu redukciju rasta bakterija *E. coli* i *S. aureus*.

#### 10.3.5. Postojanost antibakterijske aktivnosti CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine na pranje

Antibakterijska aktivnost CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine nakon pet ciklusa pranja prikazana je u Tabeli 34. Rezultati pokazuju da je značajna redukcija rasta *E. coli* i *S. aureus* (R = 99,9%) zadržana i nakon pet ciklusa pranja, što govori o postizanju odlične postojanosti antibakterijske aktivnosti CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine.

**Tabela 34.** Antibakterijska aktivnost CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine nakon pet ciklusa pranja

Uzorak	Mikroorganizam	Broj kolonija mikroorganizma (CFU/ml)	R (%)
<b>Nakon 5 ciklusa pranja</b>			
<b>Kontrolni CO</b>	<i>E. coli</i>	$5,5 \cdot 10^5$	99,9
<b>CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag</b>		< 10	
<b>Kontrolni CO</b>	<i>S. aureus</i>	$1,2 \cdot 10^5$	99,9
<b>CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag</b>		$1,4 \cdot 10^2$	

Uprkos postignutoj redukciji rasta ispitivanih mikroorganizama od 99,9%, značajna količina Ag oslobođena je sa tkanina prilikom pranja (Tabela 35). Najveće otpuštanje je zabeleženo u toku prvog ciklusa pranja, kada je čak  $239,81 \pm 6,19 \mu\text{g}$  Ag oslobođeno sa 1 g CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine. Tokom drugog ciklusa pranja količina otpuštenog Ag je iznosila  $49,33 \pm 9,26 \mu\text{g}$  Ag, a naredni ciklusi su praćeni sve manjim, ali ipak značajnim, otpuštanjem Ag. Uzevši u obzir da je početni sadržaj Ag iznosio približno  $860,0 \mu\text{g}$ , kao i da je oko  $349,35 \mu\text{g}$  Ag oslobođeno sa 1 g CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine tokom pet ciklusa pranja, na tkanini je nakon pranja ostalo čak 60% ukupne količine Ag obezbeđujući odličnu postojanost antibakterijske aktivnosti.

**Tabela 35.** Količina otpuštenog Ag sa CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine tokom pet ciklusa pranja

Ciklusi pranja	Količina otpuštenog Ag ( $\mu\text{g/g}$ )
1	$239,81 \pm 6,19$
2	$49,33 \pm 9,26$
3	$23,85 \pm 2,63$
4	$20,43 \pm 0,65$
5	$15,93 \pm 3,16$

### 10.3.6. Otpuštanje Ag sa CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju

Otpuštanje Ag sa CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine ispitano je u kiselom i baznom veštačkom znoju (pH 5,5 i 8,0) (Tabela 36). Kao i do sada, ustanovljeno je da se Ag oslobađa i pri niskim i pri visokim pH-vrednostima. Međutim, za razliku od nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag, kada je veće otpuštanje zabeleženo u baznoj sredini, CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina je pokazala praktično jednako otpuštanje Ag u kiselim i baznim uslovima. Naime, sa 1 g CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine oslobođeno je približno 26,58 (pH 5,5) i 26,48 (pH 8,0) µg Ag. Ovaj rezultat ukazuje da stabilnost sintetisanog nanokompozitnog tekstilnog materijala ne zavisi od pH sredine, što je u saglasnosti sa istraživanjem Wagener i saradnika gde je zabeleženo da na oslobađanje Ag u veštačkom znoju pH-vrednost nema značajnog uticaja (Wagener *et al.*, 2016).

**Tabela 36.** Otpuštanje Ag sa CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju

Veštački znoj	Oslobođena količina Ag (µg)
pH 5,5	26,58 ± 1,73
pH 8,0	26,48 ± 1,48

Otpuštanje jednake količine Ag (~ 3,1% ukupne količine Ag) pri niskim i visokim pH-vrednostima veštačkog znoja, može biti objašnjeno prisustvom poli(etilenimina) za koji je poznato da poseduje puferska svojstva (Mady *et al.*, 2011; Miller *et al.*, 2015; Curtis *et al.*, 2016). Naime, pKa vrednosti primarnih, sekundarnih i tercijarnih amina prisutnih u strukturi poli(etilenimina) kreće se u opsegu od 4,5 do 11,6 (Willner *et al.*, 1993; Choosakoonkriang *et al.*, 2003; Demadis *et al.*, 2011). Obzirom da se pH-vrednost veštačkog znoja nalazi u pomenutom opsegu pKa vrednosti, može se pretpostaviti da poli(etilenimin) umanjuje uticaj promene pH-vrednosti okolnog medijuma, u ovom slučaju veštačkog znoja. Stoga je otpuštanje Ag gotovo identično za obe ispitivane pH-vrednosti veštačkog znoja.

### 10.3.7. UV zaštitna svojstva CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

U Tabeli 37 prikazane su UPF vrednosti i nivo zaštite kontrolne CO tkanine, CO+PEI tkanine, CO tkanine modifikovane nanotubama TiO<sub>2</sub> (CO+nt-TiO<sub>2</sub>), kao i CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag i CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag 5 tkanina.

Modifikovanje CO tkanine poli(etileniminom) ne doprinosi dodatnim UV zaštitnim svojstvima ovog materijala, obzirom da nivo UV zaštite ostaje nedovoljan (5) (AS/NSZ 4399:1996, 1996). Impregnacijom CO tkanine nanotubama TiO<sub>2</sub>, UPF vrednost raste približno 30 puta (211,0), u odnosu na kontrolnu CO tkaninu (7,2), pružajući maksimalnu UV zaštitu materijalu (50+). Nakon fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona, UPF vrednost CO tkanine dodatno raste na čak 303,3. Međutim, usled otpuštanja Ag tokom pet ciklusa pranja, vrednost UV zaštite se smanjuje na 214,9, što je približno jednako UPF vrednosti CO tkanine modifikovane samo nanotubama TiO<sub>2</sub>. Uprkos padu UPF vrednosti, nivo zaštite CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag 5 tkanine održan je na maksimalnom nivou (50+).

**Tabela 37.** UPF vrednosti i nivo UV zaštite CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Uzorci	UPF	Nivo UV zaštite
CO	7,2 ± 0,6	5
CO+PEI	5,9 ± 0,1	5
CO+nt-TiO <sub>2</sub>	211,0 ± 64,2	50+
CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag	303,3 ± 70,1	50+
CO+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag 5	214,9 ± 37,0	50+

Poređenjem rezultata UV zaštitnih svojstava CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine i tekstilnih nanokompozita na bazi nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag (CO+TiO<sub>2</sub>/Ag i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup>), može se zaključiti da su izmerene UPF vrednosti značajno veće u slučaju CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine. Dobijene su čak oko tri puta veće vrednosti u odnosu na CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkaninu. Pretpostavlja se da su razlog tome veće deponovane količine, kao i veće dimenzije nanotuba TiO<sub>2</sub> (l ~ 100 nm, d ~ 10 nm), u odnosu na nanočestice TiO<sub>2</sub> (d ~ 6 nm), zbog čega je pokrivenost površine CO tkanine nanotubama veća.

Ohrabrujući rezultati dobijeni za CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkaninu motivisali su nas da istraživanje nastavimo sa CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkaninom.

#### 10.4. Nanokompozit na bazi nanotuba TiO<sub>2</sub>/Ag i pamuk/poliestar tkanine - CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag

CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina dobijena je na način identičan proizvodnji CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine. Shodno tome, vreme obrade CO/PET tkanine katjonskim polimerom poli(etileniminom) iznosilo je 20 min, vreme obrade nanotubama TiO<sub>2</sub> 20 min, a vreme osvetljavanja prilikom fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona takođe 20 min (*Tabela 7*).

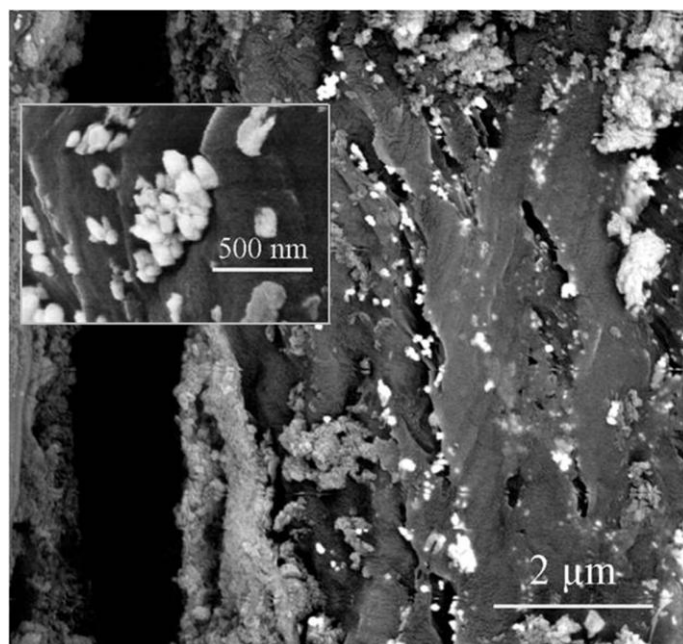
U okviru ove doktorske disertacije po prvi put je opisanim postupkom izvedena sinteza nanokompozitnog CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tekstilnog materijala.

##### 10.4.1. Morfološka svojstva CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Na *Slici 65* prikazana je FESEM mikrofotografija CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag vlakna. Imajući u vidu da poli(etilenimin) ne utiče na morfološka svojstva CO tkanine (*Slika 60b*), može se zaključiti da agregati prisutni na vlaknu ukazuju na prisustvo nanotuba TiO<sub>2</sub>/Ag.

Rezultati AAS analize pokazali su da 1 g CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine sadrži 480,0 µg Ag i 17,0 mg Ti (1,7 mas% Ti). Naime, izmerena količina Ag predstavlja 56% ukupne količine Ag deponovane na CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanini (860,0 µg), kao posledica manje deponovane količine Ti u odnosu na CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkaninu (20,0 mg). Ovo se može pripisati prisustvu hidrofobnih PET vlakana u CO/PET tkanini, koja otežavaju vezivanje hidrofilnih nanotuba TiO<sub>2</sub>. Sa druge strane, poređenjem morfoloških svojstava i rezultata AAS analize CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina uočene su drastičnije promene. S tim u vezi, izmerena količina Ag na CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanini je oko pet puta veća u odnosu na CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkaninu (165,0 µg). Kao što je već konstatovano, pretpostavlja se da su glavni faktori uočenih razlika veće dimenzije nanotuba TiO<sub>2</sub> u poređenju sa nanočesticama TiO<sub>2</sub>, prisustvo površinskog modifikatora tkanine (PEI), kao i primenjeno mešanje prilikom obrade

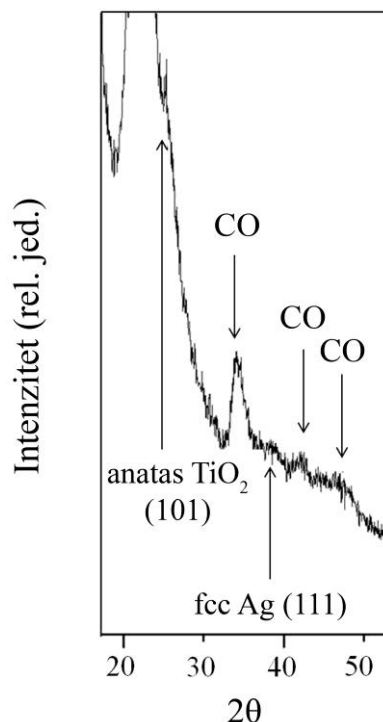
CO/PET tkanine nanotubama  $\text{TiO}_2$ , što posledično vodi efikasnijoj *in situ* sintezi nanočestica Ag.



**Slika 65.** FESEM mikrofotografija CO/PET vlakna modificiranog nanotubama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  ( $\text{CO/PET}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$ )

#### 10.4.2. XRD analiza $\text{CO/PET}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$ tkanine

XRD spektar  $\text{CO/PET}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine prikazan je na *Slici 66*. Difrakcioni maksimum slabijeg intenziteta (rame) na  $2\theta \sim 38,50^\circ$  odgovara (1 1 1) kristalnoj ravni površinski centrirane kubne (fcc) rešetke Ag metalne faze (*Hu et al., 2010*), difrakcioni maksimum na  $2\theta \sim 25,48^\circ$  anatas  $\text{TiO}_2$  kristalnoj ravni, dok ostali difrakcioni maksimumi potiču od CO vlakana (*Yin et al., 2007*). Kao i u slučaju  $\text{CO}+\text{nt-TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine, ovaj rezultat predstavlja indicaciju o prisustvu Ag metalne forme na površini nanotuba  $\text{TiO}_2$ , obzirom da difrakcioni maksimumi karakteristični za  $\text{Ag}_2\text{O}$  nisu primećeni.



Slika 66. XRD spektar CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

#### 10.4.3. XPS analiza CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

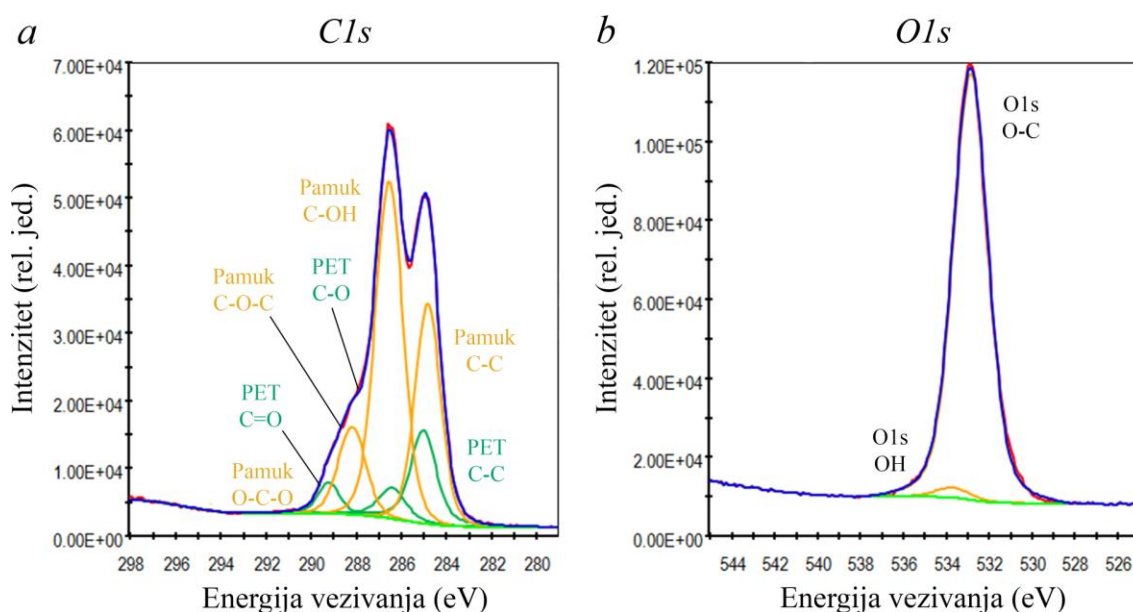
Promene u hemijskom sastavu CO/PET vlakana do kojih dolazi usled deponovanja nanotuba TiO<sub>2</sub>/Ag analizirane su XPS tehnikom. Visokorezolucioni spektri CO/PET vlakana u C1s i O1s regiji prikazani su na *Slici 67*, dok su spektri koji se odnose na CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorke u C1s, O1s, Ti2p i Ag3d regiji predstavljeni na *Slici 68*. Hemijski sastav kontrolnog CO/PET uzorka i CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorka dobijen je iz visokorezolucionihih spektara i dat je u okviru *Tabele 38*.

Karakteristične C-OH, O-C-O, C-O-C, kao i C-C/C-H grupe u XPS spektru CO/PET vlakna u C1s regiji (*Slika 67a*) potiču od CO vlakna, a detaljnija analiza porekla ovih grupa prikazana je u *Poglavlju 9.4.2.3*. Dodatne C=O, C-O i C-C grupe koje potiču od PET vlakana uočene su u C1s signalu CO/PET vlakna. Maksimumi energija na 284,7 i 286,45 eV redom se pripisuju ugljenikovom atomu u benzenovom prstenu (C-C) i ugljeniku iz metilenske grupe jednostruko vezanog za kiseonik (C-O) (*Poglavlje 9.3.3.*), dok je maksimum energije na 288,91 eV karakterističan za atome ugljenika iz karbonilne grupe (C=O).

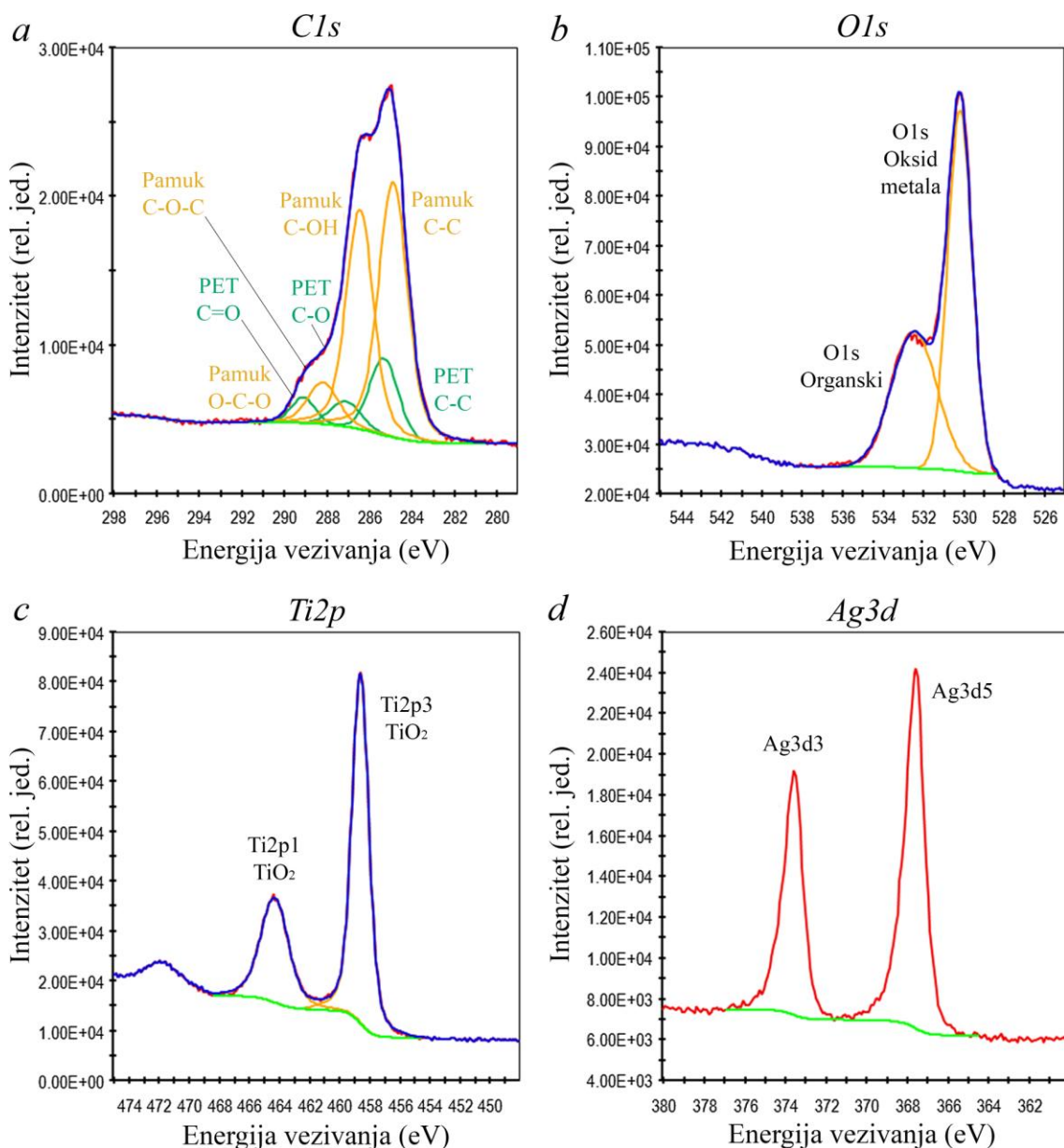


Na osnovu *Tabele 38* i *Slike 68* može se videti da je površina CO/PET vlakana uspešno modifikovana nanotubama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . Iz *Tabele 38* i *Slike 68a* primećuje se da količina C-OH (CO), C-C/C-H (CO), C-O-C (CO), C-C (PET), C-O (PET) i C=O (PET) funkcionalnih grupa na CO/PET+nt- $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanini opada nakon fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona. Kao i u slučaju ostalih nanokompozitnih tekstilnih materijala sintetisanih u okviru ove teze, pojavom jasnog maksimuma energije koji odgovara O iz  $\text{TiO}_2$  u O1s spektru CO/PET+nt- $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  uzorka (*Slika 68b*), kao i linijama  $\text{Ti}2p_{1/2}$  (464,2 eV) i  $\text{Ti}2p_{3/2}$  (458,6 eV) koje se pojavljuju u Ti2p spektru istog uzorka (*Slika 68c*) potvrđeno je prisustvo nanotuba  $\text{TiO}_2$ .

Visokorezolucioni XPS spektar CO/PET+nt- $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine u opsegu energija vezivanja koje odgovaraju Ag3d unutrašnjim elektronima predstavljen je na *Slici 68d*. Uzevši u obzir površinsku osetljivost XPS tehnike, pretpostavlja se da se detektovani maksimum energije  $\text{Ag}3d_{5/2}$  elektrona odnosi na hemijski vezani kiseonik u površinskom sloju nanočestica Ag (*Poglavlje 9.3.3.*).



**Slika 67.** Visokorezolucioni XPS a) C1s i b) O1s spektri CO/PET vlakana



**Slika 68.** Visokorezolucioni XPS (a) C1s, (b) O1s, (c) Ti2p i (d) Ag3d spektri CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag vlakana

U Tabeli 38 je prikazan hemijski sastav CO/PET i CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzoraka dobijen iz visokorezolucioni XPS spektara. Može se primetiti da kontrolni CO/PET uzorak sadrži samo organski O. Međutim, CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorak sadrži količinu od 24,9 atom.% O iz TiO<sub>2</sub>, što dokazuje prisustvo nanotuba TiO<sub>2</sub> (Tabela 38). Obzirom da netretirano CO/PET vlakno ne sadrži TiO<sub>2</sub> i Ag, prikazani rezultati pokazuju da njihovi sadržaji na CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorku redom iznose 13,8 i 1,0 atom.%.

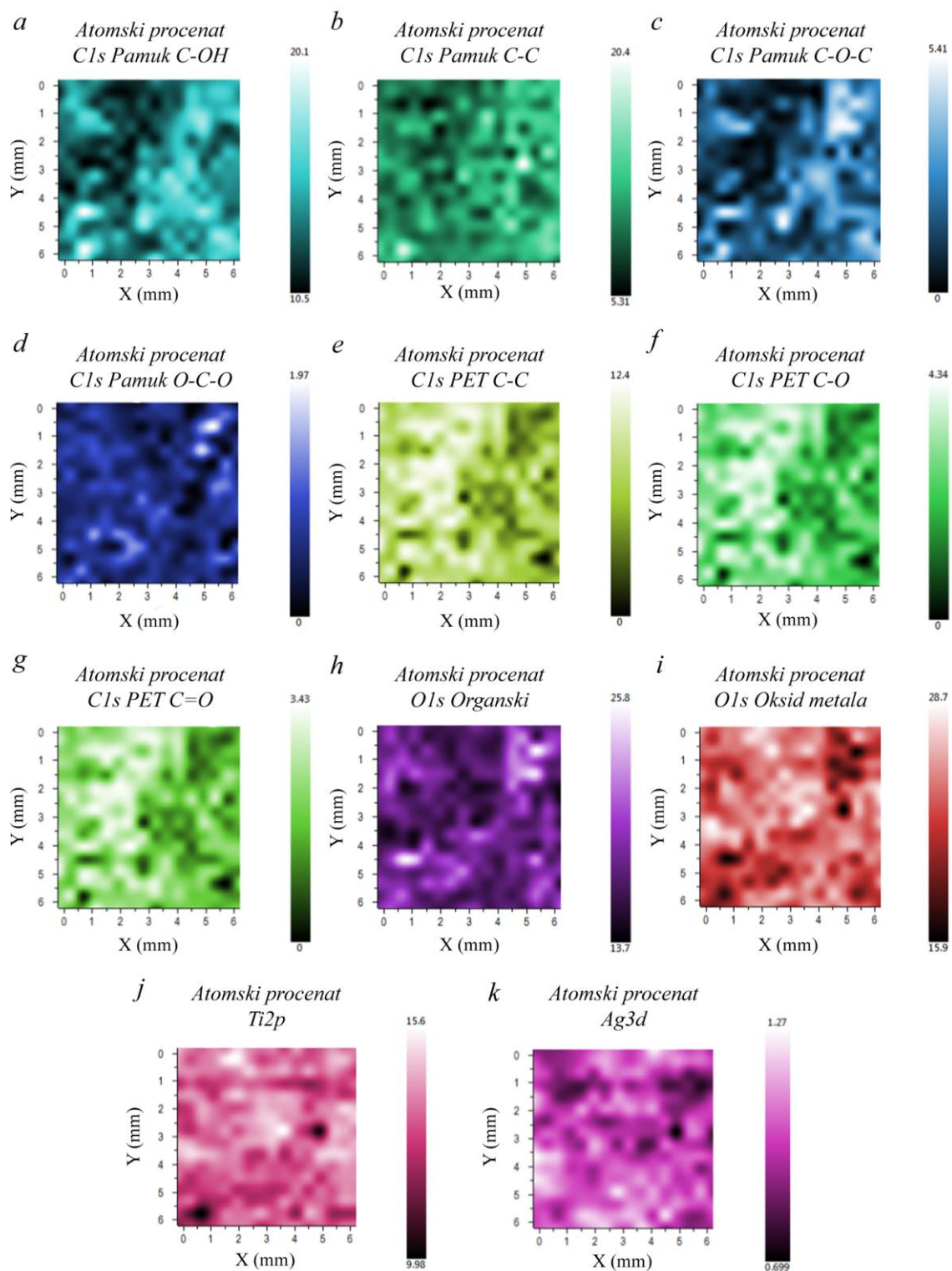
**Tabela 38.** Hemijski sastav CO/PET i CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag vlakana dobijen iz visokorezolucioni XPS spektara

	Atom. (%)	
	CO/PET	CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag
O1s (organski)	33,7	16,7
O1s (TiO <sub>2</sub> )	0,0	24,9
C1s C-OH (CO)	27,3	15,3
C1s C-C/C-H (CO)	18,6	14,9
C1s C-O-C (CO)	7,6	3,6
C1s O-C-O (CO)	0,4	0,7
C1s C-C (PET)	7,0	3,1
C1s C-O (PET)	2,5	1,1
C1s C=O (PET)	1,6	0,9
N1s C-NH <sub>2</sub>	0,4	2,1
N1s A	0,0	1,6
Ca2p	0,4	0,2
Si2p	0,5	0,1
TiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> )	0,0	13,8
Ag3d	0,0	1,0

Rezultati prikazani u Tabeli 38 pokazuju da je sadržaj Ti na površini CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorka približno četiri puta veći od izmerenog sadržaja Ti na CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorku, što nije bio slučaj kod CO/PET i CO vlakana modifikovanih nanočesticama TiO<sub>2</sub>/Ag (sadržaj Ti je bio praktično izjednačen). Dodatno, uprkos većem sadržaju Ti na CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag vlaknima, izmeren sadržaj Ag je nešto manji u poređenju sa CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag vlaknima (Tabela 32). Ovo može biti posledica neuniformne raspodele uglavnom aglomerisanih nanotuba TiO<sub>2</sub>/Ag, što je potvrđeno SEM analizom, kao i velike osetljivosti XPS tehnike. Prema tome, sadržaji Ti i Ag zavise od analizirane površine CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine. Precizniji rezultati o njihovoj količini na CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag i CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkaninama postignuti su

AAS merenjima - količina Ti i Ag je veća na CO tkanini u poređenju sa CO/PET tkaninom.

Odgovarajuća površina CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag uzorka je mapirana i C1s, O1s, Ti2p i Ag3d signali su mereni u svakoj tački. Rezultati koji su prikazani u okviru *Slike 69* pokazuju da je dobijena neravnomerna distribucija nanotuba TiO<sub>2</sub>/Ag na površini CO/PET tkanine, kao i da neobrađenim oblastima odgovara viši sadžaj ugljenika. Može se primetiti da, kao što je i do sada bio slučaj, oblasti sa većom količinom Ti sadrže i veću količinu Ag i obrnuto, što ukazuje da veći sadržaj deponovanih nanotuba TiO<sub>2</sub> implicira efikasniju fotoredukciju Ag<sup>+</sup>-jona i posledično vodi formiranju veće količine metalnog Ag.



**Slika 69.** C1s (pamuk C-OH) (a), C1s (pamuk C-C) (b), C1s (pamuk C-O-C) (c), C1s (pamuk O-C-O) (d), C1s (PET C-C) (e), C1s (PET C-O) (f), C1s (PET C=O) (g), O1s (organski) (h), O1s (oksid metala) (i), Ti2p (j) i Ag3d (k) mapiranje površine CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

#### 10.4.4. Antibakterijska aktivnost CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Antibakterijska aktivnost CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine testirana je u mraku prema bakteriji *E. coli* (Tabela 39). Modifikacijom CO/PET tkanine polimernim linkerom (CO/PET+PEI) postignut je procenat redukcije *E. coli* od 43,1%. Međutim, daljom impregnacijom ove tkanine nanotubama TiO<sub>2</sub>/Ag ostvarena je značajna redukcija rasta bakterije *E. coli* od 99,9%.

**Tabela 39.** Antibakterijska aktivnost CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Uzorak	Mikroorganizam	Broj kolonija mikroorganizma (CFU/ml)	R (%)
<b>Kontrolni CO/PET</b>	<i>E. coli</i>	2,6 · 10 <sup>5</sup>	43,1
<b>CO/PET+PEI</b>		1,5 · 10 <sup>5</sup>	
<b>Kontrolni CO/PET</b>		1,6 · 10 <sup>5</sup>	99,9
<b>CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag</b>		1,1 · 10 <sup>2</sup>	

#### 10.4.5. Postojanost antibakterijske aktivnosti CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine na pranje

Antibakterijska aktivnost CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine nakon pet ciklusa pranja prikazana je u Tabeli 40. Značajna antibakterijska aktivnost prema *E. coli* zadržana je i nakon pet ciklusa pranja (R = 99,9%), što ukazuje na odličnu postojanost dobijenog efekta.

**Tabela 40.** Antibakterijska aktivnost CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine nakon pet ciklusa pranja

Uzorak	Mikroorganizam	Broj kolonija mikroorganizma (CFU/ml)	R (%)
<b>Nakon 5 ciklusa pranja</b>			
<b>Kontrolni CO/PET</b>	<i>E. coli</i>	5,4 · 10 <sup>5</sup>	99,9
<b>CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag</b>		< 10	

U cilju utvrđivanja otpuštene količine Ag sa CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine prilikom pranja, AAS analizom je meren sadržaj Ag nakon svakog ciklusa pranja (Tabela 41). Najveće otpuštanje zabeleženo je tokom prvog ciklusa pranja, kada je približno 79,05 µg Ag otpušteno sa 1 g tkanine. Tokom naredna tri ciklusa otpuštene količine su bile sve manje, ali ipak značajne, dok je nakon petog ciklusa sadržaj Ag na CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanini bio ispod granice detekcije. Imajući u vidu da je početni sadržaj Ag iznosio približno 480,0 µg, kao i da je oko 118,00 µg Ag oslobođeno sa 1 g CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u toku pranja, na CO/PET tkanini je ostalo oko 75% početnog sadržaja Ag, obezbeđujući postizanje veoma dobrih antibakterijskih svojstava.

**Tabela 41.** Količina otpuštenog Ag sa CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine tokom pet ciklusa pranja

Ciklusi pranja	Količina otpuštenog Ag (µg/g)
1	79,05 ± 4,19
2	24,93 ± 1,03
3	10,08 ± 0,70
4	3,93 ± 1,69
5	ispod granice detekcije

Poređenjem rezultata otpuštanja Ag nakon pet ciklusa pranja CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag i CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina, može se uočiti da do većeg otpuštanja dolazi u slučaju CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine (349,35 µg), kao posledica veće deponovane količine Ag (860,0 µg). Obzirom na prethodno, preračunate vrednosti preostalog Ag na ovim tkaninama nakon pranja iznose oko 362,00 µg (CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag) i 510,65 µg (CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag). Uprkos prisustvu hidrofobnih PET vlakana, potvrđena je visoka stabilnost nanokompozitnog CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tekstilnog materijala.

#### 10.4.6. Otpuštanje Ag sa CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju

Otpuštanje Ag sa CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine ispitano je u kiselom (pH 5,5) i baznom (pH 8,0) veštačkom znoju (Tabela 42). Kao i u slučaju CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag

tkanine, zabeleženo je praktično jednako otpuštanje Ag u kiselim i baznim uslovima. Naime, sa 1 g CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine oslobođeno je približno 20,78 (pH 5,5) i 20,38 (pH 8,0) µg Ag. Podjednako otpuštanje Ag u kiselim i baznim uslovima već je zabeleženo u literaturi (Wagener et al., 2016).

**Tabela 42.** Otpuštanje Ag sa CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju

Veštački znoj	Oslobođena količina Ag (µg)
pH 5,5	20,78 ± 0,60
pH 8,0	20,38 ± 1,14

Izmerene vrednosti otpuštene količine Ag sa CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine u veštačkom znoju predstavljaju ~ 4,3% ukupne količine Ag deponovane na ovom uzorku. Ova vrednost je tek nešto viša u poređenju sa CO+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkaninom (~ 3,1% ukupne količine Ag je oslobođeno u kiselom i baznom veštačkom znoju), što se može pripisati prisustvu hidrofobnih PET vlakana. Podjednako otpuštanje Ag pri niskim i pri visokim pH-vrednostima veštačkog znoja može se objasniti puferskim efektima poli(etilenimina) (Mady et al., 2011; Miller et al., 2015; Curtis et al., 2016), kao što je već objašnjeno u Poglavlju 10.3.6.

#### 10.4.7. UV zaštitna svojstva CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

U Tabeli 43 prikazane su UPF vrednosti i nivo zaštite kontrolne CO/PET tkanine, CO/PET+PEI tkanine, CO/PET tkanine modifikovane nanotubama TiO<sub>2</sub> (CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>), kao i CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag i CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag 5 tkanina.

Kao što je već pomenuto, CO/PET tkanina pokazuje visok nivo UV zaštite (30) (AS/NSZ 4399:1996, 1996). Modifikacija ove tkanine poli(etileniminom) ne doprinosi dodatnoj zaštiti od UV zračenja. Sa druge strane, deponovanjem nanotuba TiO<sub>2</sub> na CO/PET+PEI tkaninu dolazi do značajnog porasta UPF vrednosti na 236,8, pri čemu nivo UV zaštite dostiže maksimalnu vrednost (50+). Nakon *in situ* fotoredukcije Ag<sup>+</sup>-jona UPF vrednost dodatno raste na 269,8. Međutim, otpuštanje nanotuba TiO<sub>2</sub>/Ag prilikom pranja dovodi do pada UPF vrednosti na 209,9. Bez obzira na pad UPF



vrednosti, nivo zaštite CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag 5 tkanine ostao je na maksimalnom nivou (50+).

**Tabela 43.** UPF vrednosti i nivo UV zaštite CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine

Uzorci	UPF	Nivo UV zaštite
CO/PET	36,7 ± 2,7	30
CO/PET+PEI	37,2 ± 3,4	30
CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub>	236,8 ± 28,0	50+
CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag	269,8 ± 50,9	50+
CO/PET+nt-TiO <sub>2</sub> /Ag 5	209,9 ± 47,3	50+

Bez ikakve sumnje je evidentno da nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanotuba TiO<sub>2</sub>/Ag ostvaruju značajnu zaštitu od UV zračenja. Poređenjem rezultata UV zaštitnih svojstava CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina (Tabela 43 i 31), primećuje se da su izmerene UPF vrednosti skoro tri puta veće u slučaju CO/PET+nt-TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine. Isti trend je već objašnjen u *Poglavlju 10.3.7*. Bez obzira na razlike, oba sintetisana nanokompozitna tekstilna materijala pokazala su maksimalni nivo UV zaštite od 50+.

Uporedni prikaz rezultata ispitivanja multifunkcionalnih svojstava nanokompozitnih tekstilnih materijala sintetisanih tokom izrade ove doktorske disertacije sumiran je u *Tabeli 44*.

**Tabela 44.** Usporedni prikaz multifunkcionalnih svojstava nanokompozitnih tekstilnih materijala sintetisanih tokom ovog istraživanja

Nanokompozit	Antimikrobna aktivnost R (%)			UV zaštitna svojstva		Ukupna deponovana količina Ag ( $\mu\text{g/g}$ )	Ukupna otpuštena količina Ag tokom ciklusa pranja ( $\mu\text{g/g}$ )	Oslobodena količina Ag u veštačkom znoju ( $\mu\text{g/g}$ )	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>C. albicans</i>	UPF	Nivo UV zaštite			pH 5,5	pH 8,0
<i>Nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanočestica <math>\text{TiO}_2/\text{Ag}</math></i>									
PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$	99,9	99,9	99,9	92,4	50+	166,4	111,15*	18,43	31,36
CO+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$	99,9	99,9	99,9	152,2	50+	448,5	158,19*	5,50	12,62
CO+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$	99,9	99,9	-	111,9	50+	290,3	159,44*	12,15	17,53
CO/PET+ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$	99,9	99,9	-	114,2	50+	165,0	50,13*	14,53	18,13
<i>Nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanotuba <math>\text{TiO}_2/\text{Ag}</math></i>									
CO+nt- $\text{TiO}_2/\text{Ag}$	99,9	99,9	-	211,0	50+	860,0	349,35**	26,58	26,48
CO/PET+nt- $\text{TiO}_2/\text{Ag}$	99,9	-	-	236,8	50+	480,0	117,99**	20,78	20,38

\* 10 ciklusa pranja

\*\* 5 ciklusa pranja

## 11. Biodegradacija nanokompozitnih tekstilnih materijala

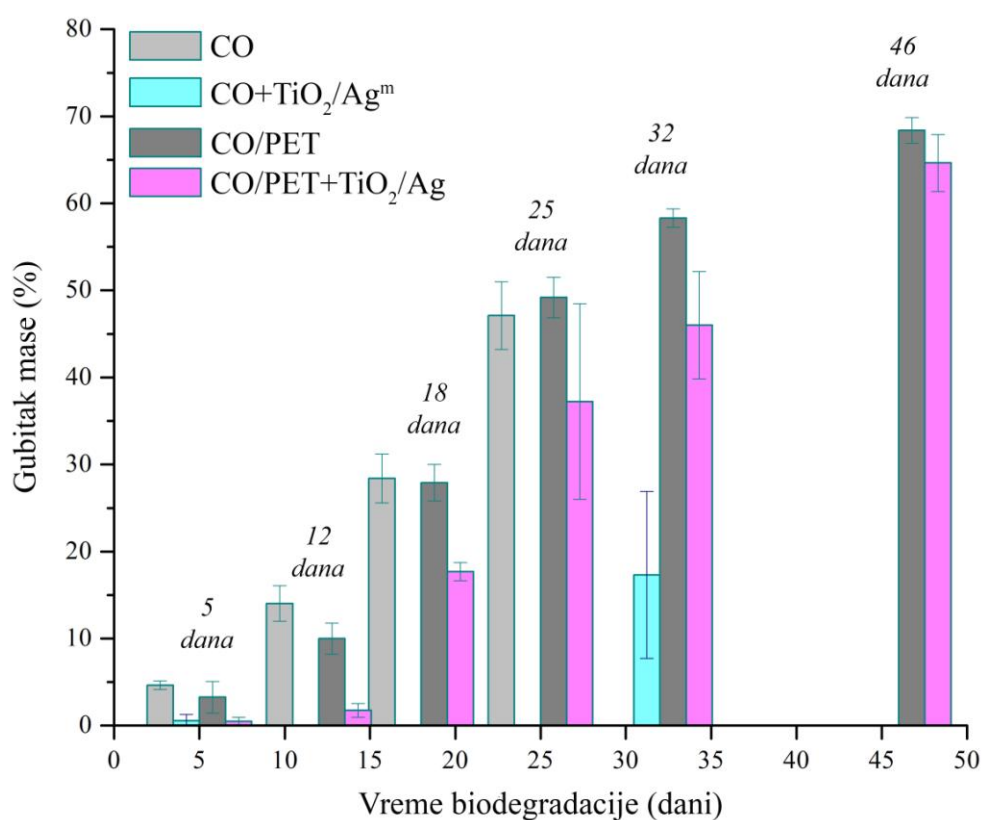
Uprkos očiglednom nizu prednosti nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , neophodna su istraživanja koja bi procenila potencijalne negativne efekte ovih nanomaterijala po životnu okolinu i zdravlje. Nedostatak pouzdanih činjenica o negativnom uticaju nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na celokupni ekološki sistem napravio je put da se u okviru ove disertacije obradi tema njihovog uticaja na prirodnu biodegradaciju tekstilnih materijala. S tim u vezi, ovo poglavlje se bavi upravo ovom problematikom.

Prikazano poglavlje se odnosi na ispitivanje obima biodegradacije CO i CO/PET tkanina impregniranih nanočesticama  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  ( $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  i  $\text{CO}/\text{PET}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$ ) u zemlji. Biodegradacija navedenih tkanina praćena je standardnom metodom zakopavanja (engl. *soil burial test*). Standardna metoda zakopavanja predstavlja laboratorijski test koji temeljno simulira proces prirodne biodegradacije tekstilnih materijala u zemlji, a obim biodegradacije se izražava preko gubitka mase tekstilnih materijala u funkciji vremena (*ISO 11721-1, 2001*). Morfološke promene CO i CO/PET vlakana tokom izvođenja testova biodegradacije analizirane su SEM metodom, dok su hemijske promene navedenih vlakana analizirane FTIR spektroskopijom.

Na *Slici 70* prikazani su rezultati gubitka mase kontrolne CO i CO/PET tkanine, kao i  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  i  $\text{CO}/\text{PET}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanina. Na osnovu dobijenih rezultata može se primetiti da biodegradacija kontrolnih CO i CO/PET tkanina pokazuje sličan trend. Naime, nakon 25 dana testiranja biodegradacije, CO i CO/PET tkanine su redom izgubile 47 i 49% svoje mase. Međutim, već nakon nedelju dana, CO tkanina je bila toliko oštećena da gubitak mase nije mogao biti precizno određen, obzirom da je tkanina bila u direktnom kontaktu sa zemljom. Sa druge strane, gubitak mase CO/PET tkanine nakon 46 dana testiranja iznosio je oko 67%.

Deponovanje nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na CO i CO/PET tkanine dovodi do značajnog usporavanja biodegradacije CO tkanine, dok biodegradacija CO vlakana u CO/PET tkanini počinje ranije i stepen biodegradacije je veći, u poređenju sa  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  tkaninom (*Slika 70*). Naime, tokom prvih 25 dana testiranja praktično da nije došlo do gubitka mase  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^{\text{m}}$  tkanine, međutim već nedelju dana kasnije je

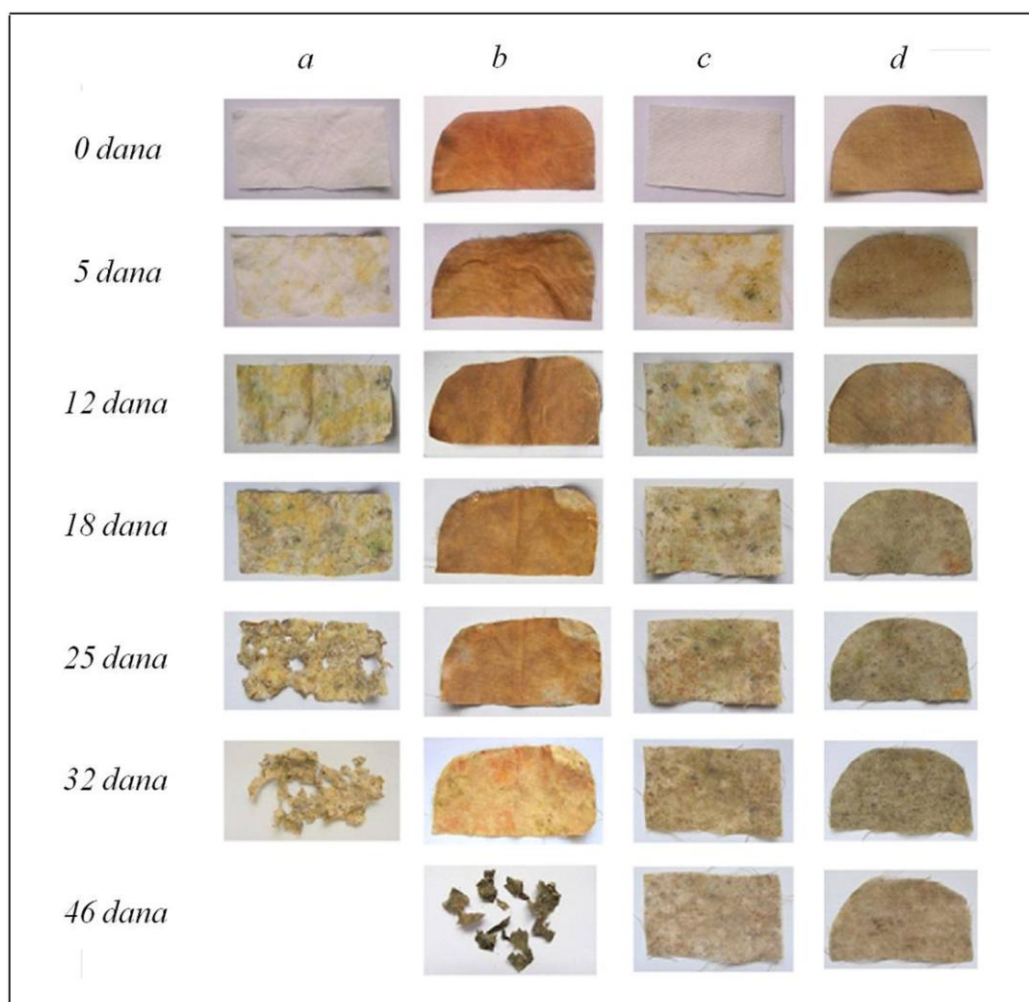
17% mase ove tkanine izgubljeno. Uzimajući u obzir trend biodegradacije tokom prvih 32 dana, bilo je iznenađujuće da je CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina ozbiljno oštećena u naredne dve nedelje. Naime, njen gubitak mase nije mogao biti precizno određen, obzirom da su ostali samo parčići tkanine uveliko zahvaćeni procesom truljenja u zemlji. Sa druge strane, iako je biodegradacija CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine bila konstantno slabija u poređenju sa kontrolnom CO/PET tkaninom, *Slika 71* pokazuje da su obe tkanine izgubile 65 - 67% svoje mase nakon 46 dana testiranja. Drugim rečima, ovaj rezultat ukazuje da su CO vlakna potpuno degradirana, obzirom da je njihov maseni udeo u CO/PET tkanini iznosio 67 mas%.



**Slika 70.** Biodegradacija kontrolne CO tkanine, CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine, kontrolne CO/PET tkanine i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine ispitana standardnom metodom zakopavanja u zemlji

Pretpostavlja se da je brža biodegradacija CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine, u poređenju sa CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkaninom, posledica različite konstrukcije ovih tkanina i, još važnije, sadržaja Ag. Naime, AAS merenja su pokazala da 1 g CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine sadrži 290,3 µg Ag, dok je u slučaju CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine izmereno 165,0 µg Ag. U tom smislu, istraživanje Lazić i saradnika je pokazalo da veća količina

deponovanih nanočestica Ag za posledicu ima jaču inhibiciju biodegradacije (Lazić *et al.*, 2015). Naime, dobro je poznato da nanočestice Ag pokazuju antimikrobnu aktivnost prema velikom broju mikroorganizama. U okviru ove disertacije pokazano je da CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine pokazuju odličnu antibakterijsku aktivnost prema bakterijama *E. coli* i *S. aureus*, koja se pripisuje prisustvu Ag (Poglavlja 9.4.2.4. i 9.5.4.). Prema tome, nanočestice Ag deponovane na površinu tekstilnih materijala mogu ometati aktivnost bakterija u zemlji odgovornih za proces biodegradacije, odnosno mogu direktno uticati na različite mikroorganizme iz zemlje i indirektno na aktivnost enzima u zemlji (Wigginton *et al.*, 2010; Shin *et al.*, 2012; Anjum *et al.*, 2013; Shah *et al.*, 2014; Peyrot *et al.*, 2014; Lazić *et al.*, 2015; Schaumann *et al.*, 2015).



**Slika 71.** Fotografije (a) kontrolne CO tkanine, (b) CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine, (c) kontrolne CO/PET tkanine i (d) CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine nakon određenih vremenskih intervala tokom 46 dana testiranja biodegradacije standardnom metodom zakopavanja u zemlji

Opisano ponašanje procesa biodegradacije je veoma dobro ilustrovano fotografijama uzoraka nakon određenih vremenskih intervala tokom testiranja biodegradacije standardnom metodom zakopavanja u zemlji (Milošević *et al.*, 2017b). Na Slici 71 prikazane su fotografije kontrolne CO tkanine (Slika 71a), CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine (Slika 71b), kontrolne CO/PET tkanine (Slika 71c), kao i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine (Slika 71d) nakon 5, 12, 18, 25, 32 i 46 dana testiranja standardnom metodom zakopavanja u zemlji.

Slika 71a jasno pokazuje da je CO tkanina pretrpela brzu biodegradaciju, obzirom da su već nakon 5 dana primećeni znakovi promena vidljivi golim okom. Naime, truljenje CO tkanine izazvano dejstvom mikroorganizama iz zemlje rezultiralo je pojavom sivo-žutih mrlja, što je već zabeleženo u literaturi (Klemenčič *et al.*, 2010; Tomšič *et al.*, 2011). Veći stepen truljenja praćen je većom promenom boje (Klemenčič *et al.*, 2010). Intenzitet ove pojave je postepeno rastao tokom vremena i nakon 25 dana mogla su se primetiti značajna oštećenja CO tkanina. U skladu sa prethodnim, nakon 32 dana testiranja biodegradacije došlo je do značajne dezintegracije CO tkanine. Međutim, impregnacijom CO tkanine nanočesticama TiO<sub>2</sub>/Ag može se videti da je proces biorazgradnje usporen, obzirom da ni nakon 32 dana testiranja nije došlo do pojave značajnog oštećenja tkanine (Slika 71b). Drugim rečima, nedostatak značajne biodegradacije CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine tokom prvih 25 dana (Slika 70) takođe je vizuelno dokazan i prikazanim fotografijama. Površinsko oštećenje tkanine nakon 18 dana testiranja (Slika 72) reflektovano je obezbojavanjem tkanine, verovatno kao rezultat hemijske reakcije sa sporednim proizvodima metabolizma mikroorganizama (Szostak-Kotowa, 2004). Ipak, nakon 46 dana testiranja CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanina je u velikoj meri postala zahvaćena procesom truljenja, što je praćeno intenzivnim tamnjenjem tkanine i njenom dezintegracijom u parčiće.

Kao i u slučaju kontrolne CO tkanine, na kontrolnoj CO/PET tkanini su već nakon 5 dana testiranja bili uočljivi prvi znaci dejstva mikroorganizama iz zemlje (Slika 71c). Međutim, do potpune dezintegracije ove tkanine nije došlo ni nakon 46 dana testiranja. Najmanja promena tokom biodegradacije tkanina zabeležena je u slučaju CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine (Slika 71d). Ovi rezultati predstavljaju još jednu potvrdu o većoj otpornosti CO/PET tkanina na biorazgradnju. Međutim, iako fotografije kontrolne CO/PET tkanine i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine nakon 46 dana testiranja odaju utisak da

su tkanine ostale praktično netaknute, one su postale više porozne i kada se izlože svetlu postaje očigledno da su preostala samo prediva sačinjena od PET vlakana.



*Slika 72. Fotografija CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine na tamnoj podlozi nakon 18 dana testiranja biodegradacije standardnom metodom zakopavanja u glistenjaku*

Smatra se da su negativni biološki efekti koje pokazuju nanočestice TiO<sub>2</sub> i Ag razlog smanjenog stepena biodegradacije tekstilnih materijala: 1) uticaj nanočestica TiO<sub>2</sub> i Ag na mikroorganizme iz zemlje, 2) uticaj nanočestica TiO<sub>2</sub> i Ag na aktivnost enzima iz zemlje, 3) afinitet nanočestica Ag prema organskim materijama iz zemlje (tioli, humična kiselina itd.), kao i 4) interakcije nanočestica TiO<sub>2</sub> sa teškim metalima iz zemlje (Fabrega et al., 2009; Klemenčič et al., 2010; Wigginton et al., 2010; Du et al., 2011; Tomšič et al., 2011; Coutris et al., 2012; Gutarowska & Michalski, 2012; Chen et al., 2012; Shin et al., 2012; Anjum et al., 2013; Colman et al., 2013; Ge et al., 2013; Peyrot et al., 2014; Shah et al., 2014; Yang et al., 2014; Lazić et al., 2015; Schaumann et al., 2015; Simonin et al., 2015). Prema dosadašnjim saznanjima, još uvek je nejasno da li nanočestice Ag, Ag<sup>+</sup>-joni ili kompleksi Ag najviše utiču na dejstvo mikroorganizama u zemlji (Colman et al., 2013; Anjum et al., 2013; Yang et al., 2014; Peyrot et al., 2014; Schaumann et al., 2015; Lazić et al., 2015). Sa druge strane, uticaj nanočestica TiO<sub>2</sub> na mikroorganizme prisutne u zemlji je vredan svake pažnje. Naime, dobro je poznato da fotoaktivirane nanočestice TiO<sub>2</sub> deaktiviraju bakterije, obzirom da pod dejstvom UV zračenja nastaju veoma reaktivni radikali (OH<sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), koji dovode do oštećenja ćelijskog zida bakterija i povećanja njegove propustljivosti, što dalje vodi uništavanju ćelijske membrane i kompletne deaktivacije bakterija (Matsunaga et al., 1985; Saito et al., 1992; Maness et al., 1992; Fujishima et al., 2000, 2008; Daoud et al., 2005; Kwon et al., 2008; Kiwi & Nadtochenko, 2005; Foster et al., 2011). Međutim,

novija istraživanja pokazuju da nanočestice  $\text{TiO}_2$  u zemlji čak i pri malim koncentracijama štetno utiču na mikroorganizme iz zemlje, bez osvetljavanja, smanjujući njihovu raznovrsnost (Ge *et al.*, 2013; Shah *et al.*, 2014; Lazić *et al.*, 2015; Simonin *et al.*, 2015). Smatra se da je mehanizam toksičnosti nanočestica  $\text{TiO}_2$  u odsustvu UV zračenja posledica agregacije nanočestica  $\text{TiO}_2$  i bakterijskih ćelija (Maness *et al.*, 1999; Zhukova *et al.*, 2012; Nesic *et al.*, 2014). Istraživanje Zhukova i saradnika ističe da pri pH-vrednostima u opsegu 4,0 - 4,5 nanočestice  $\text{TiO}_2$  značajno smanjuju kapacitet formiranja kolonija bakterije *E. coli* u odsustvu UV zračenja, obzirom da dolazi do agregacije bakterijskih ćelija, usled čega je onemogućena deoba ćelija (Zhukova *et al.*, 2012; Dalai *et al.*, 2012). U okviru studije Nesic i saradnika TEM analizom je potvrđeno da u odsustvu UV zračenja dolazi do nagomilavanja agregata nanočestica  $\text{TiO}_2$  na ćelijskom zidu *E. coli* i njihove međusobne interakcije pri pH-vrednostima bliskim izoelektričnoj tački  $\text{TiO}_2$  (6,8), što za posledicu ima smanjenje sposobnosti rasta bakterijskih ćelija (Nesic *et al.*, 2014).

### 11.1. Morfološka svojstva $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$ i $\text{CO}/\text{PET}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$ tkanina nakon 32 dana testiranja biodegradacije

U cilju dobijanja preciznije slike o promeni morfologije tokom 32 dana testiranja biodegradacije standardnom metodom zakopavanja, primenjena je SEM analiza. Na Slici 73 prikazane su SEM mikrofotografije kontrolne CO tkanine (Slika 73a-b), kontrolne CO tkanine nakon 32 dana testiranja u zemlji (CO-B, Slika 73c-d),  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$  tkanine nakon 32 dana testiranja u zemlji ( $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$ -B, Slika 73e-f), kontrolne CO/PET tkanine (Slika 73g-h), kontrolne CO/PET tkanine nakon 32 dana testiranja u zemlji (CO/PET-B, Slika 73i-j) i  $\text{CO}/\text{PET}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$  tkanine nakon 32 dana testiranja u zemlji ( $\text{CO}/\text{PET}+\text{TiO}_2/\text{Ag}$ -B, Slika 73k-l).

U slučaju kontrolnih CO vlakana došlo je do kompletnog narušavanja njihove fibrilarne strukture nakon 32 dana testiranja biodegradacije (Slika 73c-d). Naime, proces biodegradacije je zahvatio CO tkaninu do stepena pri kom individualni makrofibrili mogu biti jasno uočljivi (Tomšič *et al.*, 2007, 2011). Morfološke promene na  $\text{CO}+\text{TiO}_2/\text{Ag}^m$ -B vlaknima jasno pokazuju da vlakna bivaju oštećena usled zahvatanja procesom biodegradacije (Slika 73e-f), međutim stepen biodegradacije je manji u

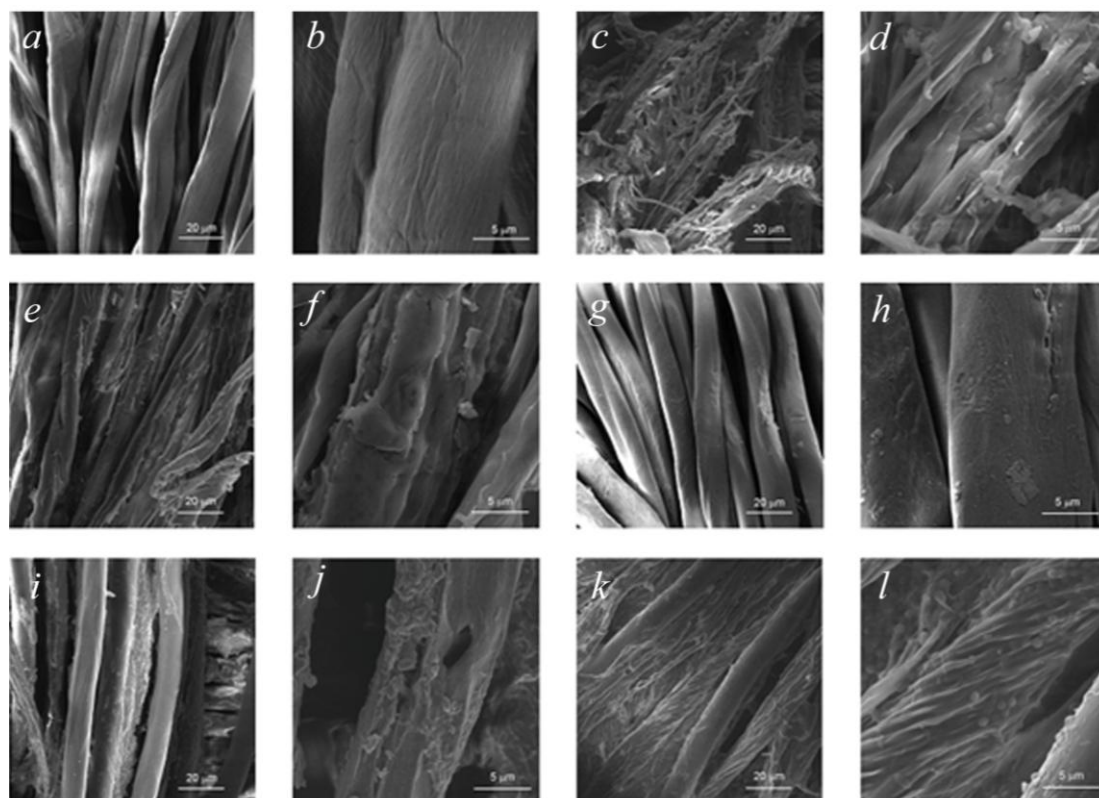


poređenju sa kontrolnim CO-B vlaknima. Zapravo, deluje da se slojevi vlakna neravnomerno ljušte, dok su neka od vlakana praktično „slomljena”. Kao što je već napomenuto, u naredne dve nedelje nastupilo je intenzivno truljenje usled dejstva mikroorganizama iz zemlje, što je dovelo do raspadanja tkanine u komadiće.

Sa druge strane, morfološke promene na CO/PET-B vlaknu dokazuju da su CO vlakna u CO/PET tkanini značajno oštećena, dok su PET vlakna ostala nepromenjena (*Slika 73i-j*). Visoka biološka otpornost PET vlakana prilikom ispitivanja biodegradacije standardnom metodom zakopavanja je u skladu sa literaturnim podacima (*Arshad & Mujahid, 2011; Tomšič et al., 2011*), a pripisuje se prisustvu aromatičnih prstenova u polimernom lancu (*Li et al., 2010; Tomšič et al., 2011*). Dublje i veće naprsline duž ose CO vlakna (označeno strelicama), kao i pojava rupa na vlaknima CO/PET-B tkanine su vidljive na *Slici 73i-j*. Međutim, CO vlakna u CO/PET tkanini su bila značajno manje oštećena u poređenju sa CO vlaknima kontrolne CO tkanine (*Slika 73c-d*), za razliku od studije Tomšič i saradnika, gde je bez ikakve sumnje zaključeno da biološka otpornost PET vlakana na proces truljenja ne doprinosi nikakvoj značajnoj zaštiti CO vlakana u CO/PET tkanini (*Tomšič et al., 2011*). SEM analiza CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag-B vlakana (*Slika 73k-l*) ukazuje takođe na postojanje izvesnih morfoloških promena.

Prikazani rezultati SEM analize su očigledno u dobroj korelaciji sa fotografijama prikazanim na *Slici 71 i 72*.

Poređenjem fotografija CO tkanina (*Slika 71a*) i SEM mikrofotografija ovih vlakana (*Slika 73c-d*) sa nedavno objavljenim fotografijama i SEM mikrofotografijama istih CO tkanina u istraživanju Lazić i saradnika, potvrđen je značaj uticaja temperature i vlažnosti zemlje na brzinu i intenzitet biodegradacije, što je već bilo ukazano u radu Park i saradnika (*Park et al., 2004; Lazić et al., 2015*). Suprotno od istraživanja primenjenih u okviru ove disertacije gde su fotografije napravljene već nakon 32 dana testiranja biodegradacije (obzirom da je nastupilo značajno truljenje CO tkanine), u studiji Lazić i saradnika uzorci su slikani nakon tri meseca testiranja standardnom metodom zakopavanja (*Lazić et al., 2015*). Naime, u pomenutom istraživanju je na osnovu fotografija i SEM analize pokazano da su CO tkanine bile oštećene, kao i da su se na CO vlaknima pojavile naprsline, ali su ove promene bile daleko manje od promena koje su uočene na *Slici 71a i Slici 73c-d*, već nakon 32 dana testiranja.



**Slika 73.** SEM mikrofotografije (a,b) kontrolne CO tkanine, (c,d) kontrolne CO tkanine nakon 32 dana testiranja biodegradacije standardnom metodom zakopavanja, (e,f) CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine nakon 32 dana testiranja biodegradacije standardnom metodom zakopavanja, (g,h) kontrolne CO/PET tkanine, (i,j) kontrolne CO/PET tkanine nakon 32 dana testiranja biodegradacije standardnom metodom zakopavanja i (k,l) CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine nakon 32 dana testiranja biodegradacije standardnom metodom zakopavanja (uveličanje za a, c, e, g, i, k: × 2500; uveličanje za b, d, f, h, j, l: × 10000)

Drugim rečima, primećene promene ukazuju da se u okviru ovog istraživanja odigrava brža biodegradacija. Pretpostavlja se da su razlog tome veća temperatura (29 °C u odnosu na 18 °C), kao i povećan sadržaj vlage u zemlji (96,5% prema 54%). Mikroorganizmi u zemlji su generalno više aktivni pri uslovima povišene temperature i vlažnosti (Hamlyn, 1990, 1998; Park et al., 2004; Gutarowska & Michalski, 2012; Lazić et al., 2015; Nam et al., 2016). Pored toga, tip zemlje takođe ne može biti zanemaren. Za razliku od zemlje korišćene u pomenutoj studiji koja se uglavnom sastojala od treseta, zemlja korišćena u ovom istraživanju sadrži čak 40% glistenjaka koji je bogat enzimima celulazom, amilazom, alkalnom fosfatazom i humičnom kiselinom (<http://www.farmalumbrikumradovanovic.rs/prednosti.html>). Postojeći enzimi u zemlji mogu značajno da ubrzaju proces biodegradacije.

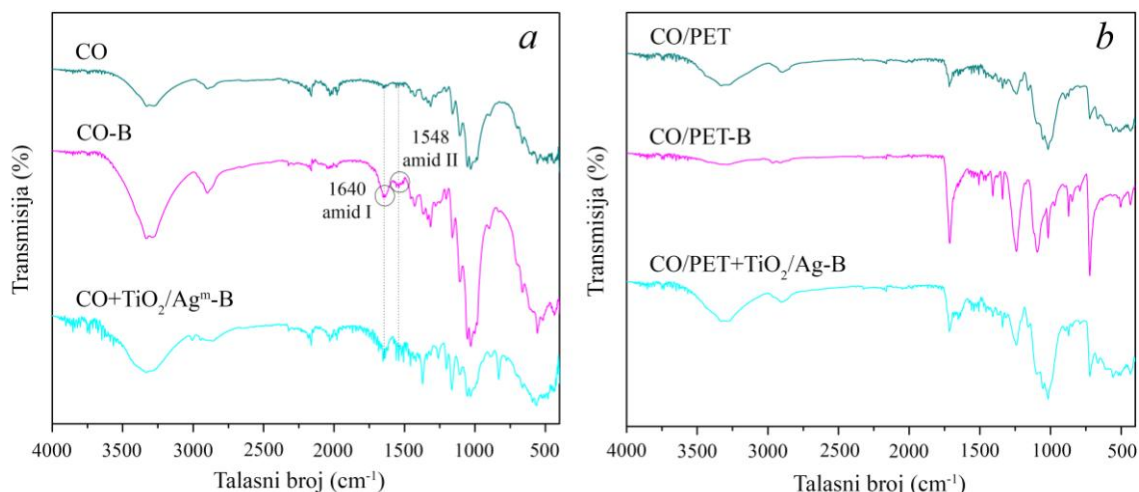
## 11.2. FTIR analiza CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina nakon 32 dana testiranja biodegradacije

Na *Slici 74* prikazani su FTIR spektri kontrolne CO tkanine (CO-B) i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup>-B tkanine (*Slika 74a*), kao i kontrolne CO/PET tkanine (CO/PET-B) i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag-B tkanine (*Slika 74b*).

Sve karakteristične veze koje se pripisuju celulozi detektovane su u spektru CO uzorka (*Proniewicz et al., 2001; Chung et al., 2004; Oh et al., 2005; Socrates, 2007; Ciolacu et al., 2011*). Međutim, biodegradacija koja je nastupila u periodu od 32 dana nije izazvala promene u spektrima kontrolne CO tkanine i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine koje se odnose na promene u kristaliničnosti celuloznih vlakana iz visoko kristalne u amorfnu regiju, što je zabeleženo u literaturi (*Tomšič et al., 2011; Arshad et al., 2014*). Sa druge strane, pojava novih traka u ovim spektrima, a posebno onih na 1640 i 1548 cm<sup>-1</sup>, može biti pripisana amidu I i II koji potiču od sekundarnih poliamida, usled proizvodnje proteina tokom rasta mikroorganizama (*Holland & Hay, 2002; Tomšič et al., 2007, 2011; Arshad et al., 2014*).

Analiza FTIR spektra CO/PET tkanine je veoma kompleksna usled doprinosa obe vrste vlakana i samo nekoliko veza je moguće precizno definisati. FTIR spektar CO/PET-B uzorka pokazuje da široka traka u opsegu između 3500 i 3100 cm<sup>-1</sup> (pripisana  $\nu_s(\text{OH})$  celuloze) i široka traka na 2893 cm<sup>-1</sup> (odnosi se na  $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ ), koje potiču od CO vlakana, praktično nestaju (*Chung et al., 2004*). Međutim, ove promene nisu detektovane u spektru CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag-B uzorka, što ukazuje da nanočestice ometaju biodegradaciju CO vlakana.

Nekoliko intenzivnih traka koje se odnose na PET vlakna u FTIR spektru CO/PET-B uzorka nisu evidentirane u FTIR spektru CO/PET uzorka, a javljaju se kao posledica dominacije PET vlakana u mešavini, obzirom da je 58% tkanine već degradirano nakon 32 dana (*Slika 70*). Prethodna istraživanja su pokazala da se, pod sličnim eksperimentalnim uslovima, struktura PET vlakana neznatno menja (*Tomšič et al., 2011*), ukazujući na to da je glavni gubitak mase posledica biodegradacije CO vlakana. PET vlakna su ostala netaknuta i ovaj rezultat je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim SEM analizom (*Slika 73*). Struktura PET vlakana je potvrđena trakom jakog intenziteta na 1710 cm<sup>-1</sup> koja se pripisuje  $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$  estarske veze i trakama na 870, 845 i



**Slika 74.** FTIR spektar (a) kontrolne CO tkanine (CO), kontrolne CO tkanine nakon 32 dana testiranja biodegradacije (CO-B) i CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> tkanine nakon 32 dana testiranja biodegradacije (CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup>-B) i (b) kontrolne CO/PET tkanine (CO/PET), kontrolne CO/PET tkanine nakon 32 dana testiranja biodegradacije (CO/PET-B) i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanine nakon 32 dana testiranja biodegradacije (CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag-B)

793 cm<sup>-1</sup> koje su pripisane C-H i C-C vibracijama benzenovog prstena (Holland & Hay, 2002; Tomšič *et al.*, 2011). Dodatno, intenzivna traka koja je centrirana na 720 cm<sup>-1</sup> pripisuje se deformacionim vibracijama van ravni dva karbonilna supstituenta na aromatičnom prstenu (Tomšič *et al.*, 2011).

Može se pretpostaviti da očigledan porast intenziteta trake na 1710 cm<sup>-1</sup> CO/PET-B uzorka, u poređenju sa kontrolnom CO/PET tkaninom, nije samo posledica C=O savijajućih vibracija koje se pripisuju PET vlaknu, već verovatno i posledica ozbiljne oksidacije celuloze. Naime, otvaranje β-D-glukopiranoznih prstenova dovodi do nastajanja aldehidnih i karboksilnih grupa koje su odgovorne za povećanje intenziteta ove trake (Tomšič *et al.*, 2011). Ista traka ostaje očuvana i u slučaju CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag-B uzorka sa intenzitetom jednakim onom u CO/PET tkanini.

Imajući u vidu složen odnos između biodegradacije tekstilnog otpada i životne sredine, dobijeni rezultati ukazuju da biodegradacija CO+TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>m</sup> i CO/PET+TiO<sub>2</sub>/Ag tkanina zavisi od hemijskih i morfoloških svojstava samih vlakana, kao i količine deponovanih nanočestica TiO<sub>2</sub>/Ag. Potvrđeno je da nanočestice TiO<sub>2</sub>/Ag inhibiraju biodegradaciju ispitivanih tkanina, te u budućnosti treba uložiti mnogo napora u proceni ekoloških i zdravstvenih rizika povezanih sa nanočesticama metala i oksida metala koje su prisutne u tekstilnom otpadu, ne samo u otpadnim vodama već takođe i u zemlji.

## Zaključak

Nanokompozitni tekstilni materijali sa antimikrobnim i UV zaštitnim svojstvima uspešno su sintetisani originalnom hemijskom *in situ* metodom, koja se bazira na fotoredukciji  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanokristala  $\text{TiO}_2$  različitih oblika, prethodno deponovanih na tekstilnim materijalima. U tom smislu, po prvi put je realizovana sinteza nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanočestica, odnosno nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  navedenom metodom. Takođe po prvi put je ostvarena fotoredukcija  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanotuba  $\text{TiO}_2$  prethodno modifikovanih amino-kiselinom alaninom, što je otvorilo mogućnost njihove primene za sintezu nanokompozitnih tekstilnih materijala.

Sinteza nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  uspešno je ostvarena u rastvoru fotoredukcijom  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanokristala  $\text{TiO}_2$  modifikovanih alaninom. Koloidne nanočestice  $\text{TiO}_2$  sintetisane su metodom kisele hidrolize  $\text{TiCl}_4$ , kojom je omogućeno dobijanje nanočestica uske raspodele veličina i kristalne forme anatas sa prečnikom od  $\sim 6$  nm. Ispitivanjem mogućnosti sinteze Ag na koloidnim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  potvrđeno je dobijanje nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  prosečne veličine od  $\sim 40 - 50$  nm. Rezultati FTIR spektroskopije ukazali su da je interakcija između nanočestica Ag i nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih alaninom uspešno ostvarena kroz istovremenu koordinaciju površinskih atoma Ti i  $\text{Ag}^+$ -jona karboksilnom grupom alanina, na osnovu čega je predložena moguća struktura njihovog vezivanja. Praćenjem promena optičkih svojstava nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  sa promenom vremena osvetljavanja, utvrđeno je da povećanje vremena osvetljavanja značajno utiče na efikasnost fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanočestica  $\text{TiO}_2$ , a samim tim i na efikasnost sinteze nanočestica Ag. Nanotube  $\text{TiO}_2$  uske raspodele veličina i kristalne forme anatas, čija dužina iznosi  $\sim 100$  nm, a prečnik  $\sim 10$  nm, sintetisane su hidrotermalnom metodom. Rezultati ispitivanja FTIR spektroskopijom potvrdili su postojanje uspešne interakcije između nanočestica Ag i nanotuba  $\text{TiO}_2$ , kao i mogućnost postojanja drugačijeg mehanizma vezivanja između atoma Ti i karboksilne grupe alanina, u poređenju sa približno sfernim nanočesticama  $\text{TiO}_2$ , što je posledica različite zakrivljenosti i izloženosti različitih kristalnih ravni na

površini nanotuba  $\text{TiO}_2$ . Na osnovu dobijenih rezultata predložena je moguća struktura vezivanja nanočestica Ag za nanotube  $\text{TiO}_2$  modifikovane alaninom.

Nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  uspešno su sintetisani *in situ* metodom fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini koloidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  modifikovanih alaninom i deponovanih na pamučnoj, poliestarskoj i pamuk/poliestar tkanini. Takođe, uspešno su sintetisani nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  *in situ* metodom fotoredukcije  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanotuba  $\text{TiO}_2$  modifikovanih alaninom i deponovanih na pamučnoj i pamuk/poliestar tkanini. Analizom morfoloških svojstava površine nanokompozitnih tekstilnih materijala FESEM tehnikom potvrđeno je prisustvo nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  (dimenzija  $\sim 70$  nm) i ustanovljena je uniformna raspodela nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na tekstilnim vlaknima. AAS analizom je ustanovljeno da nanokompozitni tekstilni materijali na bazi nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  sadrže značajno veću količinu Ag, u odnosu na nanokompozitne tekstilne materijale na bazi nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ . Ovo se može pripisati većim dimenzijama nanotuba  $\text{TiO}_2$  u poređenju sa nanočesticama  $\text{TiO}_2$ , prisustvu površinskog modifikatora tkanine (poli(etilenimin)), kao i primenjenom postupku mešanja prilikom obrade tkanina nanotubama  $\text{TiO}_2$ , što posledično vodi generisanju veće količine nanočestica Ag na površini nanotuba  $\text{TiO}_2$ . Ispitivanjem promena u molekulskoj strukturi i kristaliničnosti nanokompozitnih tekstilnih materijala XRD metodom, ustanovljeno je prisustvo anatas kristalne forme  $\text{TiO}_2$  i površinski centrirane kubne (fcc) rešetke Ag. EDX spektroskopijom jedne  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  nanočestice deponovane na površini tekstilnog vlakna potvrđeno je prisustvo sintetisanog Ag na površini nanočestica  $\text{TiO}_2$ . XPS analizom nanokompozitnih tekstilnih materijala takođe je potvrđena uspešnost sinteze nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  na tekstilnim vlaknima. Mapiranjem uzoraka u okviru iste analize pokazano je da su nanokristali  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  neuniformno raspoređeni po površini tkanina, kao i da veća količina deponovanih nanokristala  $\text{TiO}_2$  uzrokuje efikasniju fotoredukciju  $\text{Ag}^+$ -jona, što konačno vodi formiranju veće količine metalnog Ag.

Rezultati ispitivanja antimikrobne aktivnosti nanokompozitnih tekstilnih materijala prema bakterijama *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*, kao i gljivici *Candida albicans*, potvrdili su da je postignuta značajna redukcija rasta ispitivanih

mikroorganizama ( $R = 99,9\%$ ) tokom 2 h delovanja. Ispitivanjem postojanosti antimikrobne aktivnosti nanokompozitnih tekstilnih materijala nakon pet i deset ciklusa pranja, ukazano je na odličnu postojanost dobijenog efekta, s tim što je bolja antimikrobna aktivnost ostvarena u slučaju nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .

Testiranjem stabilnosti nanokristala  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  u veštačkom znoju (pH 5,5 i pH 8,0) utvrđeno je da do otpuštanja Ag dolazi i pri niskim i pri visokim pH-vrednostima. Kod svih nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  zabeleženo je veće otpuštanje Ag u baznom veštačkom znoju (pH 8,0). Međutim, u slučaju tekstilnih nanokompozita na bazi nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , otpuštanje Ag je bilo praktično izjednačeno u obe vrste veštačkog znoja. Ove razlike su objašnjene prisustvom poli(etilenimina), za koji je poznato da poseduje puferska svojstva, usled čega je pretpostavljeno da ovaj površinski modifikator umanjuje uticaj promene pH-vrednosti veštačkog znoja. Kao posledica toga, izmerene vrednosti otpuštenog Ag su bile gotovo identične u kiselom i baznom veštačkom znoju.

Ispitivanjem propustljivosti svetlosti kroz nanokompozitne tekstilne materijale UV-Vis spektroskopijom u transmisionom modu pokazano je da svi sintetisani nanokompozitni tekstilni materijali pružaju maksimalnu zaštitu od UV zračenja (50+), koja je zadržana i nakon primenjenih ciklusa pranja. U slučaju tekstilnih nanokompozita na bazi nanotuba  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  postignuta su značajno bolja UV zaštitna svojstva, u odnosu na one na bazi nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ , kao posledica veće deponovane količine i većih dimenzija nanotuba  $\text{TiO}_2$ , u poređenju sa nanočesticama  $\text{TiO}_2$ , usled čega je pokrivenost površine tkanina nanotubama veća.

Biodegradacija nanokompozitnih tekstilnih materijala na bazi nanočestica  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  testirana je standardnom metodom zakopavanja u zemlji, a rezultati ispitivanja su pokazali da nanočestice  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  značajno usporavaju prirodnu biodegradaciju tekstilnih materijala. Ustanovljena je brža biodegradacija impregnirane pamuk/poliestar tkanine, u poređenju sa impregniranom pamučnom tkaninom, kao posledica različite konstrukcije ispitivanih tkanina i manje količine sintetisanih nanočestica Ag u slučaju pamuk/poliestar tkanine. Ispitivanjem promena morfoloških (FESEM) i hemijskih (FTIR) svojstava nanokompozitnih tekstilnih materijala nakon 32 dana testiranja

biodegradacije potvrđeno je značajno oštećenje pamučnih vlakana u pamučnoj i pamuk/poliestar tkanini, dok su poliestarska vlakna u pamuk/poliestar tkanini ostala nepromenjena.

Imajući u vidu da nanokompozitni tekstilni materijali sintetisani fotoredukcijom  $\text{Ag}^+$ -jona na površini nanokristala  $\text{TiO}_2$  različitih oblika deponovanih na tekstilnim materijalima poseduju veliki potencijal u pogledu antimikrobne aktivnosti i UV zaštitnih svojstava, pri čemu postojanost dobijenih efekata ne izostaje, rezultati ove doktorske disertacije upućuju da se buduća istraživanja nastave u istom smeru, u cilju proširenja znanja i razvoja nanokompozita i nanomaterijala, koji bi se mogli koristiti u proizvodnji medicinskih, higijenskih i zaštitnih tekstilnih materijala, kao i sportske odeće. Takođe, dobijeni rezultati ukazuju na potrebu izvođenja budućih istraživanja u smeru dalje optimizacije sinteze i procesnih parametara, kao i u pravcu odabira novih nanomaterijala/nanokompozita, čija bi sinergija doprinela unapređenim multifunkcionalnim svojstvima tekstilnih materijala. Pri tome, procena aspekata ekoloških i zdravstvenih rizika povezanih sa nanokristalima metala i oksida metala ne sme biti zanemarena.



## *Literatura*

- Abazović N, Doktorska disertacija (2009) *Sinteza i karakterizacija nanomaterijala na bazi titan (IV) oksida*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd
- Abbaszadegan A, Ghahramani Y, Gholami A, Hemmateenejad B, Dorostkar S, Nabavizadeh M & Sharghi H (2015) *The effect of charge at the surface of silver nanoparticles on antimicrobial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a preliminary study*, Journal of Nanomaterials, 2015, Article ID 720654, 1 - 8
- Abbott LK & Robson AD (1985) *Formation of external hyphae in soil by four species of vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi*, New Phytologist, 99, 245 - 255
- Abidi N, Hequet E, Tarimala S & Dai LL (2007) *Cotton fabric surface modification for improved UV radiation protection using sol-gel process*, Journal of Applied Polymer Science, 104, 111 - 117
- Addamo M, Augugliaro V, Di Paola A, García-López E, Loddo V, Marci G & Palmisano L (2005) *Preparation and photoactivity of nanostructured TiO<sub>2</sub> particles obtained by hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 265, 23 - 31
- Agache P & Candas V (2004) *Eccrine sweat glands*. In: Agache P, Humbert P (Eds.), *Measuring the Skin*, Springer-Verlag, Germany, 302 - 309
- Alongi J, Carosio F & Malucelli G (2014) *Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: an overview*, Polymer Degradation and Stability, 106, 138 - 149
- Alvarez-Peral FJ, Zaragoza O, Pedreno Y & Argüelles J (2002) *Protective role of trehalose during severe oxidative stress caused by hydrogen peroxide and the adaptive oxidative stress response in Candida albicans*, Microbiology, 148, 2599 - 2606
- Amor SB, Jacquet M, Fioux P & Nardin M (2009) *XPS characterisation of plasma treated and zinc oxide coated PET*, Applied Surface Science, 255, 5052 - 5061
- Anjum NA, Gill SS, Duarte AC, Pereira E & Ahmad I (2013) *Silver nanoparticles in soil-plant systems*, Journal of Nanoparticle Research, 15, 1 - 26
- Apaydin K, Laachachi A, Ball V, Jimenez M, Bourbigot S & Ruch D (2015) *Layer-by-layer deposition of a TiO<sub>2</sub>-filled intumescent coating and its effect on the flame retardancy of polyamide and polyester fabrics*, Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects, 469, 1 - 10
- Arora B, Murar M & Dhumale V (2015) *Antimicrobial potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles against MDR Pseudomonas aeruginosa*, Journal of Experimental Nanoscience, 10, 819 - 827
- Arshad K & Mujahid M, Master teza (2011) *Biodegradation of Textile Materials*, The Swedish School of Textiles, University of Borås
- Arshad K, Skrifvars M, Vivod V, Valh JV & Vončina B (2014) *Biodegradation of natural textile materials in soil*, Tekstilec, 57, 118 - 132

- Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K & Taga Y (2001) *Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides*, *Science*, 294, 269 - 271
- Ashby MF, Ferreira PJ & Schodek DL (2009) *Nanomaterials, nanotechnologies and design: An introduction for engineers and architects (1st Edition)*, Elsevier Ltd., ISBNs: 978-0-7506-8149-0 (Hardback) & 978-0-0809-4153-0 (Electronic)
- Ashraf M, Doktorska disertacija (2012) *Development of multi self-cleaning PET fabric by growth of ZnO nanorods*, L'Université des sciences et technologiques de Lille
- Ashraf M, Campagne C, Perwuelz A, Champagne P, Leriche A & Courtois C (2013) *Development of superhydrophilic and superhydrophobic polyester fabric by growing zinc oxide nanorods*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 394, 545 - 553
- AS/NZS 4399:1996 (1996) *Australian/New Zealand Standard: Sun protective clothing - Evaluation and classification*
- ASTM E 2149-01 (2001) *Standard test method for determining the antimicrobial activity of immobilized antimicrobial agents under dynamic contact conditions*, USA
- Ateiza OJ, Holme I & McIntyre JE (1997) *Surface treatment of poly(ethylene terephthalate) fabric with polyethyleneimine*, *Chinese Journal of Polymer Science*, 15, 311 - 318
- Bahnemann D (2004) *Photocatalytic water treatment: solar energy applications*, *Solar Energy*, 77, 445 - 459
- Barakat MA, Schaeffer H, Hayes G & Ismat-Shah S (2004) *Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 23 - 30
- Bavykin DV, Parmon VN, Lapkin AA & Walsh FC (2004) *The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *Journal of Materials Chemistry*, 14, 3370 - 3377
- Bavykin DV, Friedrich JM & Walsh FC (2006) *Protonated titanates and TiO<sub>2</sub> nanostructured materials: synthesis, properties, and applications*, *Advanced Materials*, 18, 2807 - 2824
- Bavykin DV & Walsh FC (2009a) *Elongated titanate nanostructures and their applications*, *Journal of Inorganic Chemistry*, 8, 977 - 997
- Bavykin DV & Walsh FC (2009b) *Titanate and titania nanotubes synthesis, properties and applications*, *RSC Nanoscience & Nanotechnology*, No. 12, ISBN: 978-1-84755-910-4
- Bellamy LJ (1975) *The infrared spectra of complex molecules*, Chapman and Hall, London
- Berg JM, Romoser A, Banerjee N, Zebda R & Sayes CM (2009) *The relationship between pH and zeta potential of ~ 30 nm metal oxide nanoparticle suspensions relevant to in vitro toxicological evaluations*, *Nanotoxicology*, 3, 276 - 283
- Bisaria VS & Ghose TK (1981) *Biodegradation of cellulosic materials: Substrates, microorganisms, enzymes and products*, *Enzyme and Microbial Technology*, 3, 90 - 104
- Bohren CF & Huffman DR (1983) *Absorption and scattering of light by small particles*, New York, Wiley, 362, ISBNs: 9780471293408 (Hardback) & 9783527618156 (Electronic)
- Boryo DEA (2013) *The effect of microbes on textile material: a review on the way-out so far*, *The International Journal Of Engineering And Science*, 2, 9 - 13

- Boufi S, Vilar MR, Ferraria AM & Botelho do Rego AM (2013) *In situ photochemical generation of silver and gold nanoparticles on chitosan*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 439, 151 - 158
- Bozzi A, Yuranova T, Guasaquillo I, Laub D & Kiwi J (2005a) *Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO<sub>2</sub> at low temperatures under daylight irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 174, 156 - 164
- Bozzi A, Yuranova T & Kiwi J (2005b) *Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO<sub>2</sub>-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 172, 27 - 34
- BRASIL (2006). Resolução n.47, de 16 de março de 2006. Regulamento técnico Lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Brasília: Diário Oficial da União, 17 Mar. 2006.
- BRASIL (2013a). Ministério da Saúde. Instituto Nacional de Câncer. *Câncer tipo pele melanoma*. Disponível em: 17 Jan. 2013. Disponível na: [http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/tiposdecancer/site/home/pele\\_melanoma/definicao](http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/tiposdecancer/site/home/pele_melanoma/definicao).
- BRASIL (2013b). Ministério da Saúde. Instituto Nacional de Câncer. *Câncer tipo pele não melanoma*. Disponível em: 17 Jan. 2013. Disponível na: [http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/tiposdecancer/site/home/pele\\_nao\\_melanoma](http://www2.inca.gov.br/wps/wcm/connect/tiposdecancer/site/home/pele_nao_melanoma).
- Breitenkamp M, Henglein A & Lilie J (1976) *Mechanism of the reduction of lead ions in aqueous solution (a pulse radiolysis study)*, Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 80, 973 - 979
- Buzea C, Blandino IIP & Robbie K (2007) *Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity*, Biointerphases, 2, MR17 - MR172
- Cabeen MT & Jacobs-Wagner C (2005) *Bacterial cell shape*, Nature Reviews Microbiology, 3, 601 - 610
- Cappitelli F & Sorlini C (2008) *Microorganisms attack synthetic polymers in items represent our cultural heritage*, Applied and Environmental Microbiology, 74, 564 - 569
- Carlson C, Hussain SM, Schrand AM, Braydich-Stolle LK, Hess KL, Jones RL & Schlager JJ (2008) *Unique cellular interaction of silver nanoparticles: size-dependent generation of reactive oxygen species*, The Journal of Physical Chemistry B, 112, 13608 - 13619
- Carmona-Ribeiro AM & de Melo Carrasco LD (2013) *Cationic antimicrobial polymers and their assemblies*, International Journal of Molecular Sciences, 14, 9906 - 9946
- Carosio F, Alongi J & Frache A (2011a) *Influence of surface activation by plasma and nanoparticle adsorption on the morphology, thermal stability and combustion behavior of PET fabrics*, European Polymer Journal, 47, 893 - 902
- Carosio F, Laufer G, Alongi J, Camino G & Grunlan JC (2011b) *Layer-by-layer assembly of silica-based flame retardant thin film on PET fabric*, Polymer Degradation and Stability, 96, 745 - 750
- Carp O, Huisman CL & Reller A (2004) *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Progress in Solid State Chemistry, 32, 33 - 177

- Castellano JJ, Shafii SM, Ko F, Donate G, Wright TE, Mannari RJ, Payne WG, Smith DJ & Robson MC (2007) *Comparative evaluation of silver-containing antimicrobial dressing and drugs*, *International Wound Journal*, 4, 144 - 22
- Chaffin WL, López-Ribot JL, Casanova M, Gozalbo D & Martínez JP (1998) *Cell wall and secreted proteins of Candida albicans: identification, function, and expression*, *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 62, 130 - 180
- Chen D, Tan L, Liu H, Hu J, Li Y & Tang F (2010) *Fabricating superhydrophilic wool fabrics*, *Langmuir*, 26, 4675 - 4679
- Chen LX, Rajh T, Wang Z & Thurnauer MC (1997) *XAFS studies of surface structures of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and photocatalytic reduction of metal ions*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, 10688 - 10697
- Chen LX, Rajh T, Jäger W, Nedeljkovic J & Thurnauer MC (1999) *X-ray absorption reveals surface structure of titanium dioxide nanoparticles*, *Journal of Synchrotron Radiation*, 6, 445 - 447
- Chen Q, Zhou W, Du GH & Peng L-M (2002) *Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment*, *Advanced Materials*, 14, 1208 - 1211
- Chen X & Mao SS (2007) *Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications*, *Chemical Reviews*, 107, 2891 - 2959
- Chen Y, Lin A & Gan F (2006) *Preparation of nano-TiO<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub> by dialysis hydrolysis*, *Powder Technology*, 167, 109 - 116
- Chen Z, Campbell PGC & Fortin C (2012) *Silver binding by humic acid as determined by equilibrium ion-exchange and dialysis*, *The Journal of Physical Chemistry A*, 116, 6532 - 6539
- Cheng H, Ma J, Zhao Z & Qi L (1995) *Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles*, *Chemistry of Materials*, 7, 663 - 671
- Cho K-H, Park J-E, Osaka T, Park S-G (2005) *The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient*, *Electrochimica Acta*, 51, 956 - 960
- Choi O, Deng KK, Kim N-J, Ross L Jr, Surampalli RY & Hu Z (2008) *The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth*, *Water Research*, 42, 3066 - 3074
- Choosakoonkriang S, Lobo BA, Koe GS, Koe JG & Middaugh CR (2003) *Biophysical characterization of PEI/DNA complexes*, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 92, 1710 - 1722
- Chopra I (2007) *The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern?*, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 59, 587 - 590
- Chung C, Lee M & Choe EK (2004) *Characterization of cotton fabric scouring by FTIR ATR spectroscopy*, *Carbohydrate Polymers*, 58, 417 - 420
- Ciolacu D, Ciolacu F & Popa VI (2011) *Amorphous cellulose-structure and characterization*, *Cellulose Chemistry and Technology*, 45, 13 - 21

- Cole GT & Hoch HC (1991) *The fungal spore and disease initiation in plants and animals*, Cole GT, Hoch HC (Eds.), Springer Science+Business Media, New York, ISBN: 978-1-4899-2637-1
- Colman BP, Arnaout CL, Anciaux S, Gunsch CK, Hochella Jr MF, Kim B, Lowry GV, McGill BM, Reinsch BC, Richardson CJ, Urine JM, Wright JP, Yin L & Bernhardt ES (2013) *Low concentrations of silver nanoparticles in biosolids cause adverse ecosystem responses under realistic field scenario*, PLoS ONE, 8, Article number: e57189
- Coutris C, Joner EJ & Oughton DH (2012) *Aging and soil organic matter content affect the fate of silver nanoparticles in soil*, Science of the Total Environment, 420, 327 - 333
- Curtis KA, Miller D, Millard P, Basu S, Horkay F & Chandran PL (2016) *Unusual salt and pH induced changes in polyethylenimine solutions*, PLoS ONE, 11, Article number: e0158147
- Dalai S, Pakrashi S, Kumar RSS, Chandrasekaran N & Mukherjee A (2012) *A comparative cytotoxicity study of TiO<sub>2</sub> nanoparticles under light and dark conditions at low exposure concentrations*, Toxicology Research, 1, 116 - 130
- Daoud WA & Xin JH (2004) *Nucleation and growth of anatase crystallites on cotton fabrics at low temperatures*, Journal of the American Ceramic Society, 87, 953 - 955
- Daoud WA, Xin JH & Zhang YH (2005) *Surface functionalization of cellulose fibres with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities*, Surface Science, 599, 69 - 75
- Dastjerdi R & Montazer M (2010) *A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 79, 5 - 18
- Dastjerdi R, Montazer M & Shahsavan S (2010) *A novel technique for producing durable multifunctional textiles using nanocomposite coating*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 81, 32 - 41
- Davis JA, James RO & Leckie JO (1978) *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes*, Journal of Colloid and Interface Science, 63, 480 - 499
- De Groot PWJ, de Boer AD, Cunningham J, Dekker HL, de Jong L, Hellingwerf KJ, de Koster C, Klis FM (2004) *Proteomic analysis of Candida albicans cell walls reveals covalently bound carbohydrate-active enzymes and adhesions*, Eukaryotic Cell, 3, 955 - 965
- Demadis KD, Paspalaki M & Theodorou J (2011) *Controlled release of bis(phosphonate) pharmaceuticals from cationic biodegradable polymeric matrices*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 50, 5873 - 5876
- Derjaguin BV & Landau LD (1941) *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*, Acta Physicochimica URSS, 14, 733 - 62
- Dhananjeyan MR, Mielczarski E, Thampi KR, Buffat P, Bensimon M, Kulik A, Mielczarski J & Kiwi J (2001) *Photodynamics and surface characterization of TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalysts immobilized on modified polyethylene films*, The Journal of Physical Chemistry B, 105, 12046 - 12055

- Dibrov P, Dzioba J, Gosink K & Hase C (2002) *Chemiosmotic mechanism of antimicrobial activity of Ag<sup>+</sup> in Vibrio cholerae*, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 46, 2668 - 2670
- Diebold U (2003) *The surface science of titanium dioxide*, *Surface Science Reports*, 48, 53 - 229
- Dimitrijevic NM, Saponjic ZV, Bartels DM, Thurnauer MC, Tiede DM, Rajh T (2003) *Revealing the nature of trapping sites in nanocrystalline titanium dioxide by selective surface modification*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 7368 - 7375
- Dizaj SM, Lotfipour F, Barzegar-Jalali M, Zarrintan MH & Adibkia K (2014) *Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles*, *Materials Science and Engineering: C*, 44, 278 - 284
- Dizaj SM, Mennati A, Jafari S, Khezri K, Adibkia K (2015) *Antimicrobial activity of carbon-based nanoparticles*, *Advance Pharmaceutical Bulletin*, 5, 19 - 23
- Du W, Sun Y, Ji R, Zhu J, Wub J & Guo H (2011) *TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles negatively affect wheat growth and soil enzyme activities in agricultural soil*, *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 822 - 828
- Du X, Wang X, You S, Wang Q & Gong X (2015) *A case study of aggregation behaviors of titanium dioxide nanoparticles in the presence of dodecylbenzene sulfonate in natural water*, *Journal of Environmental Sciences*, 36, 84 - 92
- Dubas ST, Kumlangdudsana P & Potiyaraj P (2006) *Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 289, 105 - 109
- Dufour F, Cassaignon S, Durupthy O, Colbeau-Justin C & Chanéac C (2012) *Do TiO<sub>2</sub> nanoparticles really taste better when cooked in a microwave oven?*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 16, 2707 - 2715
- Durán N, Marcato PD, De Souza GIH, Alves OL & Esposito E (2007) *Antibacterial effect of silver nanoparticles produced by fungal process on textile fabrics and their effluent treatment*, *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 3, 203 - 208
- Đaković Lj (2006) *Koloidna hemija*, *Zavod za udžbenike i nastavna sredstva*, Beograd
- El-Gabry LK, Allam OG & Hakeim OA (2013) *Surface functionalization of viscose and polyester fabrics toward antibacterial and coloration properties*, *Carbohydrate Polymers*, 92, 353 - 359
- El-Hady MMA, Farouk A & Sharaf S (2013) *Flame retardancy and UV protection of cotton based fabrics using nano ZnO and polycarboxylic acids*, *Carbohydrate Polymers*, 92, 400 - 406
- El-Nour KMMA, Eftaiha A, Al-Warthan A & Ammar RAA (2010) *Synthesis and applications of silver nanoparticles*, *Arabian Journal of Chemistry*, 3, 135 - 140
- Fabrega J, Fawcett SR, Renshaw JC & Lead JR (2009) *Silver nanoparticle impact on bacterial growth: Effect of pH, concentration, and organic matter*, *Environmental Science and Technology*, 43, 7285 - 7290

- Farouk A, Moussa S, Ulbricht M, Schollmeyer E & Textor T (2014) *ZnO modified hybrid polymers as an antibacterial finish for textiles*, *Textile Research Journal*, 84, 40 - 51
- Feng QL, Wu J, Chen GQ, Cui FZ, Kim TN & Kim JO (2000) *A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus*, *Journal of Biomedical Materials Research*, 52, 662 - 668
- Fernández-García M & Rodríguez JA (2007) *Metal oxide nanoparticles*, In: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd. 2011
- Feynman R (1959) *Plenty of Room at the Bottom* - Transkript predavanja prezentovan Američkom fizičkom društvu (*American Physical Society*) u Pasadeni
- Foster HA, Ditta IB, Varghese S & Steele A (2011) *Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 90, 1847 - 1868
- Fujishima A & Honda K (1972) *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, *Nature*, 238, 37 - 38
- Fujishima A, Rao TN & Tryk DA (2000) *Titanium dioxide photocatalysis*, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1 - 21
- Fujishima A, Zhang X & Tryk DA (2008) *TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena*, *Surface Science Reports*, 63, 515 - 582
- Fun J & Hunter L (2009) *Engineering Apparel Fabrics and Garments (1st Edition)*, Fun J (Ed.), Woodhead Publishing Limited & CRC Press LLC, ISBNs: 9781845691349 (Hardback) & 9781845696443 (Electronic)
- Galoppini E (2004) *Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles*, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1283 - 1297
- Gambichler T, Hatch KL, Avermaete A, Altmeyer P & Hoffmann K (2002) *Influence of wetness on the ultraviolet protection factor (UPF) of textiles: in vitro and in vivo measurements*, *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*, 18, 29 - 35
- Gao Q, Zhu Q, Guo Y & Yang CQ (2009) *Formation of highly hydrophobic surfaces on cotton and polyester fabrics using silica sol nanoparticles and nonfluorinated alkylsilane*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 9797 - 9803
- Gao Y & Cranston R (2008) *Recent advances in antimicrobial treatments of textiles*, *Textile Research Journal*, 78, 60 - 72
- García AR, de Barros RB, Loureno JP & Ilharco LM (2008a) *The infrared spectrum of solid L-alanine: influence of pH-induced structural changes*, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112, 8280 - 8287
- García EJ, Wardle BL, Hart AJ & Yamamoto N (2008b) *Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown In Situ*, *Composites Science and Technology*, 68, 2034 - 2041
- Ge Y, Priester JH, Van De Werhorst LC, Schimel JP & Holden PA (2013) *Potential mechanisms and environmental controls of TiO<sub>2</sub> nanoparticle effects on soil bacteria communities*, *Environmental Science & Technology*, 47, 14411 - 14417

- Gibney KA, Sovadinova I, Lopez AI, Urban M, Ridgway Z, Caputo GA & Kuroda K (2012) *Poly(ethyleneimine)s as antimicrobial agents with selective activity*, *Macromolecular Bioscience*, 12, 1279 - 1289
- Gonçalves AG, Jarrais B, Pereira C, Morgado J, Freire C & Pereira MFR (2012) *Functionalization of textiles with multi-walled carbon nanotubes by a novel dyeing-like process*, *Journal of Materials Science*, 47, 5263 - 5275
- González S, Fernández-Lorente M & Gilaberte-Calzada Y (2008) *The latest on skin photoprotection*, *Clinics in Dermatology*, 26, 614 - 626
- Gorenšek M, Gorjanc M, Bukošek V, Kovač J, Jovančić P & Mihailović D (2010) *Functionalization of PET fabrics by corona and nano silver*, *Textile Research Journal*, 80, 253 - 262
- Gorjanc M, Gorenšek M, Jovančić P & Mozetič M (2013) *Multifunctional textiles - modification by plasma, dyeing and nanoparticles*, Günay M (Ed.), *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, Chapter 1, InTech, ISBN: 978-953-51-0892-4
- Gowri S, Almeida L, Amorim T, Carneiro N, Souto AP & Esteves MF (2010) *Polymer nanocomposites for multifunctional finishing of textiles - a Review*, *Textile Research Journal*, 80, 1290 - 1306
- Grandcolas M, Louvet A, Keller N & Keller V (2009) *Layer-by-layer deposited titanate-based nanotubes for solar photocatalytic removal of chemical warfare agents from textiles*, *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 161 - 164
- Grandcolas M, Sinault L, Mosset F, Louvet A, Keller N & Keller V (2011) *Self-decontaminating layer-by-layer functionalized textiles based on WO<sub>3</sub>-modified titanate nanotubes. Application to the solar photocatalytic removal of chemical warfare agents*, *Applied Catalysis A: General*, 391, 455 - 467
- Gross PA, Pronkin SN, Cottineau T, Keller N, Keller V & Savinova ER (2012) *Effect of deposition of Ag nanoparticles on photoelectrocatalytic activity of vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotubes*, *Catalysis Today*, 189, 93 - 100
- Gupta A & Silver S (1998) *Molecular genetics - silver as a biocide: will resistance become a problem?*, *Nature Biotechnology*, 16, 888
- Gupta KK, Tripathi VS, Ram H & Ray H (2002) *Sun protective coatings*, *Colourage*, 49, 35 - 40
- Gupta SM & Tripathi M (2011) *A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, *Chinese Science Bulletin*, 56, 1639 - 1657
- Gupta VK, Sreenivasaprasad S & Mach RL (2015) *Fungal bio-molecules: sources, applications and recent developments*, John Wiley & Sons
- Gutarowska B & Michalski A (2012) *Microbial degradation of woven fabrics and protection against biodegradation*, Han-Yong Jeon (Ed.), *Woven Fabrics*, InTech, doi: 10.5772/38412. Dostupno na: <https://www.intechopen.com/books/woven-fabrics/microbial-degradation-of-the-woven-fabrics-and-protection-against-biodegradation>



- Haider A, Haider S & Kang I-K (2015) *A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology*, Arabian Journal of Chemistry, doi:10.1016/j.arabjc.2015.11.015, In Press
- Hajipour MJ, Fromm KM, Ashkarran AA, Jimenez de Aberasturi D, Ruiz de Larramendi I, Rojo T, Serpooshan V, Parak WJ & Mahmoudi M (2012) *Antibacterial properties of nanoparticles*, Trends in Biotechnology, 30, 499 - 511
- Hamblin MR & Jori G (2011) *Photodynamic inactivation of microbial pathogens: Medical and environmental applications*, Hamblin MR, Jori G (Eds.), From series: Comprehensive Series in Photochemistry and Photobiology No. 11, The Royal Society of Chemistry, European Society for Photobiology, UK, ISBNs: 978-1-84973-144-7 (Hardback) & 978-1-84973-308-3 (Electronic)
- Hamlyn PF (1990, 1998) *Talking rot... and mildew. Why micro-organisms attack textiles and what can be done to prevent this happening*, Textiles, 19 (1990) 46 - 50, and also published in the december 1998 issue of NWFEG Newsletter (ISSN: 1465-8054)
- Hamouda T & Baker JR Jr (2000) *Antimicrobial mechanism of action of surfactant lipid preparations in enteric Gram-negative bacilli*, Journal of Applied Microbiology, 89, 397 - 403
- Hanaor DAH & Sorrell CC (2011) *Review of the anatase to rutile phase transformation*, Journal of Materials Science, 46, 855 - 874
- Hassabo AG, Mendrek A, Popescu C, Keul H & Möller M (2014) *Deposition of functionalized polyethylenimine-dye onto cotton and wool fibres*, Research Journal of Textile and Apparel, 18, 36 - 49
- Henderson MA (2011) *A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis*, Surface Science Reports, 66, 185 - 297
- Hoffmann MR, Martin ST, Choi W & Bahnemann DW (1995) *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*, Chemical Reviews, 95, 69 - 96
- Holland BJ & Hay JN (2002) *The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy*, Polymer, 43, 1835 - 1847
- Hossain MM, Hegemann D, Herrmann AS & Chabreck P (2006) *Contact angle determination on plasma-treated poly(ethylene terephthalate) fabrics and foils*, Journal of Applied Polymer Science, 102, 1452 - 1458
- Hu Y, Tsai H-L & Huang C-L (2003) *Phase transformation of precipitated TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Materials Science and Engineering A, 344, 209 - 214
- Hu Z-A, Wang YX, Xie Y-L, Yang Y-Y, Zhang Z-Y & Wu H-Y (2010) *Ag nanowires and its application as electrode materials in electrochemical capacitor*, Journal of Applied Electrochemistry, 40, 341 - 344
- Hurum DC, Agrios AG, Gray KA, Rajh T & Thurnauer MC (2003) *Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO<sub>2</sub> using EPR*, Journal of Physical Chemistry B, 107, 4545 - 4549

- Hwang I-S, Lee J, Hwang JH, Kim K-J & Lee DG (2012) *Silver nanoparticles induce apoptotic cell death in Candida albicans through the increase of hydroxyl radicals*, The FEBS Journal, 279, 1327 - 1338
- Ibanescu M, Musat V, Textor T, Badilita V & Mahltig B (2014) *Photocatalytic and antimicrobial Ag/ZnO nanocomposites for functionalization of textile fabrics*, Journal of Alloys and Compounds, 610, 244 - 249
- Ilić V, Šaponjić Z, Vodnik V, Lazović S, Dimitrijević S, Jovančić P, Nedeljković JM & Radetić M (2010) *Bactericidal efficiency of silver nanoparticles deposited onto radio frequency plasma pretreated polyester fabrics*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 7287 - 7293
- Iijima S (1991) *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 354, 56 - 58
- Iravani S, Korbekandi H, Mirmohammadi SV & Zolfaghari B (2014) *Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods*, Research in Pharmaceutical Sciences, 9, 385 - 406
- Ismagilov ZR, Tsykoza LT, Shikina NV, Zarytova VF, Zinoviev VV & Zagrebnyi SN (2009) *Synthesis and stabilization of nano-sized titanium dioxide*, Russian Chemical Reviews, 78, 873 - 885
- ISO 105-C04 (1989) *Textiles-Tests for colour fastness-Part C04: Colour fastness to washing: Test 4*
- ISO 105-E04 (1989) *Colour fastness to perspiration*
- ISO 11721-1 (2001) *Textiles-Determination of the resistance of cellulose-containing textiles to microorganisms-Soil burial test-Part 1:Assessment of rot-retardant finishing*
- Jesus MAML, Neto JTS, Timò G, Paiva PRP, Dantas MSS & Ferreira AM (2015) *Superhydrophilic self-cleaning surfaces based on TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composite films for photovoltaic module cover glass*, Applied Adhesion Science, 3, 1 - 9
- Jiang L, Jin Y & Marcus RK (2015) *Polyethylenimine modified poly(ethylene terephthalate) capillary channeled-polymer fibers for anion exchange chromatography of proteins*, Journal of Chromatography A, 1410, 200 - 209
- Jiang SX, Qin WF, Guo RH & Zhang L (2010) *Surface functionalization of nanostructured silver-coated polyester fabric by magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology, 204, 3662 - 3667
- Johansson K (2007) *Plasma modification of natural cellulosic fibres*, In: Shishoo R (Ed.) *Plasma Technologies for Textiles*, Woodhead Publishing in Textiles, Cambridge, 251 - 260
- Joshi & Bhattacharyya (2011) *Nanotechnology – a new route to high-performance functional textiles*, Textile Progress, 43, 155-233
- Jovanović DJ, Dugandžić IM, Ćirić-Marjanović G, Radetić T, Ahrenkiel SP, Milošević OB, Nedeljković JM, Šaponjić ZV & Mancic LT (2015) *Spherical assemblies of titania nanotubes generated through aerosol processing*, Ceramics International, 41, 14754 - 14759

- Kang SJ, Cho YI, Kim KH & Cho ES (2016) *Proteomic analysis to elucidate the antibacterial action of silver ions against bovine mastitis pathogens*, *Biological Trace Element Research*, 171, 101 - 106
- Karimi L, Zohoori S & Amini A (2014) *Multi-wall carbon nanotubes and nano titanium dioxide coated on cotton fabric for superior self-cleaning and UV blocking*, *New Carbon Materials*, 29, 380 - 385
- Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T & Niihara K (1998) *Formation of titanium oxide nanotube*, *Langmuir*, 14, 3160 - 3163
- Keese A, Doktorska disertacija (2012) *Investigation of dye functionalized TiO<sub>2</sub> nanoparticles using vibrational sum-frequency-generation spectroscopy*, Combined Faculty of Natural Sciences and Mathematics of the University of Heidelberg, Heidelberg, Germany
- Kim JS, Kuk E, Yu KN, Kim JH, Park SJ, Lee HJ, Kim SH, Park YK, Park YH, Hwang CY, Kim YK, Lee YS, Jeong DH & Cho MH (2007) *Antimicrobial effects of silver nanoparticles*, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 3, 95 - 101
- Kim KD, Han DN, Lee JB & Kim HT (2006) *Formation and characterization of Ag-deposited TiO<sub>2</sub> nanoparticles by chemical reduction method*, *Scripta Materialia*, 54, 143 - 146
- Kim KJ, Sung WS, Suh BK, Moon S-K, Choi J-S, Kim JG & Lee DG (2009) *Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on Candida albicans*, *Biometals*, 22, 235 - 242
- Kiwi J & Nadtochenko V (2005) *Evidence for the mechanism of photocatalytic degradation of the bacterial wall membrane at the TiO<sub>2</sub> interface by ATR-FTIR and laser kinetic spectroscopy*, *Langmuir*, 21, 4631 - 4641
- Kiwi J & Pulgarin C (2010) *Innovative self-cleaning and bactericide textiles*, *Catalysis Today*, 151, 2 - 7
- Klabunde KJ, Stark J, Koper O, Mohs C, Park D, Decker S, Jiang Y, Lagadic I & Zhang D (1996) *Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry*, *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 12142 - 12153
- Klabunde KJ (2001) *Nanoscale materials in chemistry*, Klabunde KJ (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, ISBNs: 0-471-38395-3 (Hardback) & 0-471-22062-0 (Electronic)
- Klasen H (2000) *A historical review of the use of silver in the treatment of burns. II. Renewed interest for silver*, *Burns*, 26, 131 - 138
- Klaus T, Joerger R, Olsson E & Granqvist C-G (1999) *Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated*, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96, 13611 - 13614
- Klemenčič D, Simončič B, Tomšič B & Orel B (2010) *Biodegradation of silver functionalized cellulose fibres*, *Carbohydrate Polymers*, 80, 426 - 435
- Komeily-Nia Z, Montazer M & Latifi M (2013) *Synthesis of nano copper/nylon composite using ascorbic acid and CTAB*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 167 - 175

- Kontturi E, Thüne PC & Niemantsverdriet JW (2003) *Novel method for preparing cellulose model surfaces by spin coating*, Polymer, 44, 3621 - 3625
- Korani M, Ghazizadeh E, Korani S, Hami Z & Mohammadi-Bardbori A (2015) *Effects of silver nanoparticles on human health*, European Journal of Nanomedicine, 7, 51 - 62
- Kosmulski M (2009) *Surface charging and points of zero charge*, CRC Press, 145, Boca Raton, ISBNs: 978-1-4200-5188-9 (Hardback) & 978-1-4200-5189-6 (Electronic)
- Kreibg U (1985) *Optical absorption of small metallic particles*, Surface Science, 156, 678 - 700
- Krishnaraj C, Jagan EG, Rajasekar S, Selvakumar P, Kalaichelvan PT & Mohan N (2010) *Synthesis of silver nanoparticles using Acalypha indica leaf extracts and its antibacterial activity against water borne pathogens*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 76, 50 - 56
- Krklješ AN, Marinović-Cincović MT, Kačarević-Popović ZM & Nedeljković JM (2007) *Radiolytic synthesis and characterization of Ag-PVA nanocomposites*, European Polymer Journal, 43, 2171 - 2176
- Kulthong K, Srisung S, Boonpavanitchakul K, Kangwansupamonkon W & Maniratanachote R (2010) *Determination of silver nanoparticle release from antibacterial fabrics into artificial sweat*, Particle and Fibre Toxicology, 7, 1 - 9
- Kuljanin-Jakovljević J, Radoičić M, Radetić T, Konstantinović Z, Šaponjić Z & Nedeljković J (2009) *Presence of room temperature ferromagnetism in Co<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized through shape transformation*, The Journal of Physical Chemistry C, 113, 21029 - 21033
- Kumar KNP, Keizer K, Burggraaf AJ, Okubo T, Nagamoto H & Morooka S (1992) *Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation*, Nature, 358, 48 - 51
- Kumar KNP, Kumar J & Keizer K (1994) *Effect of peptization on densification and phase-transformation behavior of sol-gel-derived nanostructured titania*, Journal of the American Ceramic Society, 77, 1396 - 1400
- Kumar SG & Devi LG (2011) *Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/Visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics*, The Journal of Physical Chemistry A, 115, 13211 - 13241
- Kwon S, Fan M, Cooper AT & Yang H (2008) *Photocatalytic applications of micro- and nano-TiO<sub>2</sub> in environmental engineering*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 38, 197 - 226
- Larese FF, D'Agostin F, Crosera M, Adami G, Renzi N, Bovenzi M & Maina G (2009) *Human skin penetration of silver nanoparticles through intact and damaged skin*, Toxicology, 255, 33 - 37
- Larese FF, Mauro M, Adami G, Bovenzi M & Crosera M (2015) *Nanoparticles skin absorption: New aspects for a safety profile evaluation*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 72, 310 - 322
- Lazić V, Doktorska disertacija (2010) *Ispitivanje antimikrobnih svojstava tekstilnih materijala obrađenih nanočesticama srebra*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

- Lazić V, Šaponjić Z, Vodnik V, Dimitrijević S, Jovančić P, Nedeljković J & Radetić M (2012) *A study of the antibacterial activity and stability of dyed cotton fabrics modified with different forms of silver*, Journal of the Serbian Chemical Society, 77, 225 - 234
- Lazić V, Šaponjić Z, Vodnik V, Jovančić P, Nedeljković J & Radetić M (2013) *Antibacterial and colorimetric evaluation of cotton fabrics dyed with direct dyes and loaded with Ag nanoparticles*, Industria Textilă, 64, 89 - 97
- Lazić V, Radoičić M, Šaponjić Z, Radetić T, Vodnik V, Nikolić S, Dimitrijević S & Radetić M (2015) *Negative influence of Ag and TiO<sub>2</sub> nanoparticles on biodegradation of cotton fabrics*, Cellulose, 22, 1365 - 1378
- Leavens TL, Monteiro-Riviere NA, Inman AO, Brooks JD, Oldenburg SJ & Riviere JE (2012) *In vitro biodistribution of silver nanoparticles in isolated perfused porcine skin flaps*, Journal of Applied Toxicology, 32, 913 - 919
- Lee HJ, Kim J & Park CH (2013) *Fabrication of self-cleaning textiles by TiO<sub>2</sub>-carbon nanotube treatment*, Textile Research Journal, 84, 267 - 278
- Lee KE, Gomez MA, Elouatik S & Demopoulos GP (2010) *Further understanding of the adsorption mechanism of N719 sensitizer on anatase TiO<sub>2</sub> films for DSSC applications using vibrational spectroscopy and confocal raman imaging*, Langmuir, 26, 9575 - 9583
- Li G, Liu H, Zhao H, Gao Y, Wang J, Jiang H & Boughton RI (2011) *Chemical assembly of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>@Ag nanoparticles on silk fiber to produce multifunctional fabrics*, Journal of Colloid and Interface Science, 358, 307 - 315
- Li L, Frey M & Browning KJ (2010) *Biodegradability study on cotton and polyester fabrics*, Journal of Engineered Fibers and Fabrics, 5, 42 - 53
- Li M, Deng T, Liu S, Zhang F & Zhang G (2014) *Superhydrophilic surface modification of fabric via coating with nano-TiO<sub>2</sub> by UV and alkaline treatment*, Applied Surface Science, 297, 147 - 152
- Li W, Ni C, Lin H, Huang CP & Shah SI (2004) *Size dependence of thermal stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Journal of Applied Physics, 96, 6663 - 6668
- Li Y, White TJ & Lim SH (2004) *Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles*, Journal of Solid State Chemistry, 177, 1372 - 1381
- Liang HC, Li XZ & Nowotny J (2010) *Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes*, Solid State Phenomena, 162, 295 - 328
- Lienkamp K, Kumar K-N, Som A, Nüsslein K & Tew GT (2009a) *"Doubly selective" antimicrobial polymers: how do they differentiate between bacteria?*, Chemistry – A European Journal, 15, 11710 - 11714
- Lienkamp K, Madkour AE, Kumar K-N, Nüsslein K & Tew GT (2009b) *Antimicrobial polymers prepared by ring-opening metathesis polymerization: manipulating antimicrobial properties by organic counterion and charge density variation*, Chemistry – A European Journal, 15, 11715 - 11722
- Linsebigler AL, Lu G & Yates JT Jr (1995) *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results*, Chemical Reviews, 95, 735 - 758

- Liu J, Wang Z, Liu FD, Kane AB & Hurt RH (2012) *Chemical transformations of nanosilver in biological environments*, ACS Nano, 6, 9887 - 9899
- Liu JY & Hurt RH (2010) *Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids*, Environmental Science & Technology, 44, 2169 - 2175
- Liu Y, Wang X, Qi K & Xin JH (2008) *Functionalization of cotton with carbon nanotubes*, Journal of Materials Chemistry, 18, 3454 - 3460
- Lok C, Ho C, Chen R, He Q, Yu W, Sun H, Tam P, Chiu J & Che C (2007) *Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities*, Journal of Biological Inorganic Chemistry, 12, 527 - 534
- Loosli F, Coustumer PL & Stoll S (2013) *TiO<sub>2</sub> nanoparticles aggregation and disaggregation in presence of alginate and Suwannee River humic acids. pH and concentration effects on nanoparticle stability*, Water Research, 47, 6052 - 6063
- Lu Y, Xue L & Li F (2011) *Adhesion enhancement between electroless nickel and polyester fabric by a palladium-free process*, Applied Surface Science, 257, 3135 - 3139
- Lucas N, Bienaime C, Belloy C, Queneudec M, Silvestre F & Nava-Saucedo J-M (2008) *Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques*, Chemosphere, 73, 429 - 442
- Ma R, Sasaki T & Bando Y (2004) *Layer-by-layer assembled multilayer films of titanate nanotubes, Ag- or Au-loaded nanotubes, and nanotubes/nanosheets with polycations*, Journal of the American Chemical Society, 126, 10382 - 10388
- Machado NRCF & Santana VS (2005) *Influence of thermal treatment on the structure and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> P25*, Catalysis Today, 107 - 108, 595 - 601
- Mady MM, Mohammed WA, El-Guendy NM & Elsayed AA (2011) *Effect of polymer molecular weight on the DNA/PEI polyplexes properties*, Romanian Journal of Biophysics, 21, 151 - 165
- Manaia EB, Kaminski RCK, Corrêa MA & Chiavacci LA (2013) *Inorganic UV filters*, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, 49, 201 - 209
- Mandzy N, Grulke E & Druffel T (2005) *Breakage of TiO<sub>2</sub> agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions*, Powder Technology, 160, 121 - 126
- Maness P-C, Smolinski S, Blake DM, Huang Z, Wolfrum EJ & Jacoby WA (1999) *Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: toward an understanding of its killing mechanism*, Applied and Environmental Microbiology, 65, 4094 - 4098
- Marambio-Jones C & Hoek EMV (2010) *A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment*, Journal of Nanoparticle Research, 12, 1531 - 1551
- Marković D, Doktorska disertacija (2011) *Multifunkcionalna svojstva tekstilnih materijala modifikovanih nanočesticama titan-dioksida*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd
- Marten E, Müller R-J & Deckwer W-D (2005) *Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters. II. Aliphatic-aromatic copolyesters*, Polymer Degradation and Stability, 88, 371 - 381

- Matsumura Y, Yoshikata K, Kunisaki SI & Tsuchido T (2003) *Mode of bactericidal action of silver zeolite and its comparison with that of silver nitrate*, Applied and Environmental Microbiology, 69, 4278 - 4281
- Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T & Wake H (1985) *Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders*, FEMS Microbiology Letters, 29, 211 - 214
- Mehlhorn H (2016) *Nanoparticles in the fight against parasites*, In: *Parasitology Research Monographs 8*, Mehlhorn H (Ed.), Springer International Publishing Switzerland, ISBNs: 978-3-319-25290-2 (Hardback) & 978-3-319-25292-6 (Electronic)
- Mejía MI, Marín JM, Restrepo G, Pulgarín C, Mielczarski E, Mielczarski J, Arroyo Y, Lavanchy J-C & Kiwi J (2009) *Self-cleaning modified TiO<sub>2</sub>-cotton pretreated by UVC light (185 nm) and RF-plasma in vacuum and also under atmospheric pressure*, Applied Catalysis B, 91, 481 - 488
- Mejía MI, Marín JM, Restrepo G, Pulgarín C & Kiwi J (2011) *Photocatalytic evaluation of TiO<sub>2</sub>/nylon systems prepared at different impregnation times*, Catalysis Today, 161, 15 - 22
- Messaoud M, Chadeau E, Brunon C, Ballet T, Rappenne L, Roussel F, Leonard D, Oulahal N & Langlet M (2010) *Photocatalytic generation of silver nanoparticles and application to the antibacterial functionalization of textile fabrics*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 215, 147 - 156
- Mihailović D, Šaponjić Z, Molina R, Puač N, Jovančić P, Nedeljković J & Radetić M (2010a) *Improved properties of oxygen and argon RF plasma-activated polyester fabrics loaded with TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, ACS Applied Materials and Interfaces, 2, 1700 - 1706
- Mihailović D, Šaponjić Z, Radoičić M, Radetić T, Jovančić P, Nedeljković J & Radetić M (2010b) *Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Carbohydrate Polymers, 79, 526 - 532
- Mihailović D, Šaponjić Z, Molina R, Radoičić M, Esquena J, Jovančić P, Nedeljković J & Radetić M (2011a) *Multifunctional properties of polyester fabrics modified by corona discharge/air RF plasma and colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Polymer Composites, 32, 390 - 397
- Mihailović D, Šaponjić Z, Vodnik V, Potkonjak B, Jovančić P, Nedeljković J & Radetić M (2011b) *Multifunctional PES fabrics modified with colloidal Ag and TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Polymers for Advanced Technologies, 22, 2244 - 2249
- Miller DN, Roby K, Chandran PL & Curtis K (2015) *Characterizing the polyethylenimine polymer dynamics as a pH buffer for its use as DNA aggregating agent*, Biophysical Journal, 108, 485a
- Milošević M, Radoičić M, Šaponjić Z, Nunney T, Marković D, Nedeljković J & Radetić M (2013a) *In situ generation of silver nanoparticles on polyester fabrics by photoreduction using TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Journal of Materials Science, 48, 5447 - 5455
- Milošević M, Radoičić M, Šaponjić Z, Marković D, Nedeljković J & Radetić M (2013b) *In situ generation of Ag nanoparticles by photoreduction with TiO<sub>2</sub> nanoparticles deposited onto cotton fabric*, Proceedings of the 14<sup>th</sup> European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes EUROMAT 2013, Sevilla, Spain, 145

- Milošević M, Radoičić M, Šaponjić Z, Nunney T, Deeks C, Lazić V, Mitrić M, Radetić T & Radetić M (2014) *In situ photoreduction of Ag<sup>+</sup>-ions by TiO<sub>2</sub> nanoparticles deposited on cotton and cotton/PET fabrics*, Cellulose, 21, 3781 - 3795
- Milošević M, Krkobabić A, Radoičić M, Šaponjić Z, Lazić V, Stoiljković M & Radetić M (2015) *Antibacterial and UV protective properties of polyamide fabric impregnated with TiO<sub>2</sub>/Ag nanoparticles*, Journal of the Serbian Chemical Society, 80, 705 - 715
- Milošević M, Šaponjić Z, Nunney T, Deeks C, Radoičić M, Mitrić M, Radetić T & Radetić M (2017a) *In situ photoreduction of Ag<sup>+</sup>-ions on the surface of titania nanotubes deposited on cotton and cotton/PET fabrics*, Cellulose, 24, 1597 - 1610
- Milošević M, Krkobabić A, Radoičić M, Šaponjić Z, Radetić T & Radetić M (2017b) *Biodegradation of cotton and cotton/polyester fabrics impregnated with Ag/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in soil*, Carbohydrate Polymers, 158, 77 - 84
- Mitrano DM, Motellier S, Clavaguera S & Nowack B (2015) *Review of nanomaterial aging and transformations through the life cycle of nano-enhanced products*, Environment International, 77, 132 - 147
- Moafi HF, Shojaie AF & Zanjanchi MA (2011) *Flame-retardancy and photocatalytic properties of cellulosic fabric coated by nano-sized titanium dioxide*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 104, 717 - 724
- Montazer M & Pakdel E (2011) *Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 12, 293 - 303
- Montazer M, Behzadnia A, Pakdel, Rahimi MK & Moghadam MB (2011) *Photo induced silver on nano titanium dioxide as an enhanced antimicrobial agent for wool*, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 103, 207 - 214
- Montazer M, Shamei A & Alimohammadi F (2014) *Synthesis of nanosilver on polyamide fabric using silver/ammonia complex*, Materials Science and Engineering C, 38, 170 - 176
- Morones JR, Elechiguerra JL, Camacho A, Holt K, Kouri JB, Ramírez JT & Yacaman MJ (2005) *The bactericidal effect of silver nanoparticles*, Nanotechnology, 16, 2346 - 2353
- Morrison ID & Ross S (2002) *Colloidal dispersions: suspensions, emulsions, and foams*, Wiley-Interscience, New York, ISBN: 978-0-471-17625-1
- Mura S, Greppi G, Malfatti L, Lasio B, Sanna V, Mura ME, Marceddu S & Lugliè A (2015) *Multifunctionalization of wool fabrics through nanoparticles: A chemical route towards smart textiles*, Journal of Colloid and Interface Science, 456, 85 - 92
- Nakamura R, Tanaka T & Nakato Y (2004) *Mechanism for visible light responses in anodic photocurrents at N-doped TiO<sub>2</sub> film electrodes*, The Journal of Physical Chemistry B, 108, 10617 - 10620
- Nam S, Slopek R, Wolf D, Warnock M, Condon BD, Sawhney P, Gbur E, Reynolds M & Allen C (2016) *Comparison of biodegradation of low-weight hydroentangled raw cotton nonwoven fabric and that of commonly used disposable nonwoven fabrics in aerobic Captina silt loam soil*, Textile Research Journal, 86, 155 - 166



- National Institute for Occupational Safety and Health, U.S. Department of Health, Education, and Welfare (1992) *Report and Memoranda, NIOSH, Publication No. 92-100*
- Navarro E, Baun A, Behra R, Hartmann NB, Filser J, Miao A-J, Quigg A, Santschi PH & Sigg L (2008) *Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi*, *Ecotoxicology*, 17, 372 - 386
- Nesic J, Rtimi S, Laub D, Roglic GM, Pulgarin C & Kiwi J (2014) *New evidence for TiO<sub>2</sub> uniform surfaces leading to complete bacterial reduction in the dark: Critical issues*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 123, 593 - 599
- Nicholls D (1974) *Complexes and first-row transition elements*, Sykes P (Ed.), A Macmillan Chemistry Text, New York, Chapter 11, ISBNs: 978-0-333-17088-5 (Hardback) & 978-1-349-02335-6 (Electronic)
- Nima ZA, Mahmood M, Xu Y, Mustafa T, Watanabe F, Nedosekin DA, Juratli MA, Fahmi T, Galanzha EI, Nolan JP, Basnakian AG, Zharov VP & Biris AS (2014) *Circulating tumor cell identification by functionalized silver-gold nanorods with multicolor, super-enhanced SERS and photothermal resonances*, *Scientific Reports*, 4, 4752
- Nogami G & Kennedy JH (1989) *Investigation of "current doubling" mechanism of organic compounds by the rotating ring disk electrode technique*, *Journal of the Electrochemical Society*, 136, 2583 - 2588
- Nowack B, Krug HF & Height M (2011) *120 years of nanosilver history: implications for policy makers*, *Environmental Science & Technology*, 45, 1177 - 1183
- Nuraje N, Asmatulu R & Mul G (2015) *Green Photo-active Nanomaterials: Sustainable Energy and Environmental Remediation*, Nuraje N, Asmatulu R, Mul G (Eds.), *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, UK, ISBNs: 978-1-84973-959-7 (Hardback) & 978-1-78262-264-2 (Electronic)
- Oh SY, Yoo DI, Shin Y & Seo G (2005) *FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide*, *Carbohydrate Research*, 340, 417 - 428
- Ohara S & Adschiri T (2007) *Nanostructure and function (characterization of local nanostructure)*. In: *Nanoparticle Technology Handbook*, Hosakawa M, Nogi K, Naito M, Yokoyama T (Eds.), Elsevier, The Netherlands, 269 - 270
- Ohtani B, Okugawa Y, Nishimoto S & Kagiya T (1987) *Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powders suspended in aqueous silver nitrate solution. Correlation with pH-dependent surface structures*, *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 3550 - 3555
- Ohtani B, Ogawa Y & Nishimoto S (1993) *Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101, 3746 - 3752
- Oldenburg SJ (2012) *Silver nanoparticles: properties and applications*, Sigma-Aldrich, Pristupljeno: 1 Dec. 2016. Dostupno na: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>
- Onar N, Ebeoglugil MF, Kayatekin I & Celik E (2007) *Low-temperature, sol-gel-synthesized, silver-doped titanium oxide coatings to improve ultraviolet-blocking properties for cotton fabrics*, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 514 - 525

- Öteyaka MÖ, Chevallier P, Robitaille L & Laroche G (2012) *Effect of surface modification by ammonia plasma on vascular graft: PET film and PET scaffold*, *Acta Physica Polonica A*, 121, 125 - 7
- Pakdel E, Daoud WA & Wang X (2013) *Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite*, *Applied Surface Science*, 275, 397 - 402
- Pal S, Tak YK & Song JM (2007) *Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gram-negative bacterium Escherichia coli*, *Applied and Environmental Microbiology*, 73, 1712 - 1720
- Panáček A, Kolář M, Večeřová R, Pruček R, Soukupová J, Kryštof V, Hamal P, Zbořil R & Kvítek L (2009) *Antifungal activity of silver nanoparticles against Candida spp.*, *Biomaterials*, 30, 6333 - 6340
- Pant HR, Pandeya DR, Nam KT, Baek W, Hong ST & Kim HY (2011) *Photocatalytic and antibacterial properties of a TiO<sub>2</sub>/nylon-6 electrospun nanocomposite mat containing silver nanoparticles*, *Journal of Hazardous Materials*, 189, 465 - 471
- Papavassiliou GC (1979) *Optical properties of small inorganic and organic metal particles*, *Progress in Solid State Chemistry*, 12, 185 - 271
- Park CH, Kang YK & Im SS (2004) *Biodegradability of cellulose fabrics*, *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 248 - 253
- Park H, Kim J, Kim J, Lee J, Hahn J, Gu M & Yoon J (2009) *Silver-ion-mediated reactive oxygen species generation affecting bactericidal activity*, *Water Research*, 43, 1027 - 1032
- Park S, Lee S, Kim B, Lee S, Lee J, Sim S, Gu M, Yi J & Lee J (2012) *Toxic effects of titanium dioxide nanoparticles on microbial activity and metabolic flux*, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 17, 276 - 282
- Parks GA (1965) *The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems*, *Chemical Reviews*, 65, 177 - 198
- Paul R, Bautista L, De la Varga M, Botet JM, Casals E, Puntès V & Marsal F (2010) *Nano-cotton fabrics with high ultraviolet protection*, *Textile Research Journal*, 80, 454 - 462
- Peng X, Ding E & Xue F (2012) *In situ synthesis of TiO<sub>2</sub>/polyethylene terephthalate hybrid nanocomposites at low temperature*, *Applied Surface Science*, 258, 6564 - 6570
- Perelshtein I, Applerot G, Perkash N, Grinblat J & Gedanken A (2012) *A one-step process for the antimicrobial finishing of textiles with crystalline TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, *Chemistry - A European Journal*, 18, 4575 - 4582
- Pérez J, Muñoz-Dorado J, de la Rubia T & Martínez J (2002) *Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicelluloses and lignin: an overview*, *International Microbiology*, 5, 53 - 63
- Peyrot C, Wilkinson KJ, Desrosiers M & Sauvé S (2014) *Effects of silver nanoparticles on soil enzyme activities with and without added organic matter*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33, 115 - 125
- Pipelzadeh E, Babaluo AA, Haghghi M, Tavakoli A, Valizadeh Derakhshan M & Karimzadeh Behnami A (2009) *Silver doping on TiO<sub>2</sub> nanoparticles using a sacrificial acid and its*

- photocatalytic performance under medium pressure mercury UV lamp*, Chemical Engineering Journal, 155, 660 - 665
- Pişkin S, Palantöken A & Yılmaz MS (2013) *Antimicrobial activity of synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Proceedings of the International Conference on Emerging Trends in Engineering and Technology ICETET 2013, Patong Beach, Phuket, Thailand
- Pottier A, Chanéac C, Tronc E, Mazerolles L & Jolivet J-P (2001) *Synthesis of brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles by thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in strongly acidic aqueous media*, Journal of Materials Chemistry, 11, 1116 - 1121
- Prabhu S & Poulose EK (2012) *Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects*, International Nano Letters, 2, 1 - 10
- Proniewicz LM, Paluszkiwicz C, Wesełucha-Birczyńska A, Majcherczyk H, Barański A & Konieczna A (2001) *FT-IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded cellulose*, Journal of Molecular Structure, 596, 163 - 169
- Qi K, Xin JH & Daoud WA (2007) *Functionalizing polyester fiber with a self-cleaning property using anatase TiO<sub>2</sub> and low-temperature plasma treatment*, International Journal of Applied Ceramic Technology, 4, 554 - 563
- Quadros ME, Pierson IVR, Tulve NS, Willis R, Rogers K, Thomas TA & Marr LC (2013) *Release of silver from nanotechnology-based consumer products for children*, Environmental Science & Technology, 47, 8894 - 8901
- Radetić M, Ilić V, Vodnik V, Dimitrijević S, Jovančić P, Šaponjić Z & Nedeljković JM (2008) *Antibacterial effect of silver nanoparticles deposited on corona-treated polyester and polyamide fabrics*, Polymers for Advanced Technologies, 19, 1816 - 1821
- Radetić M (2013a) *Functionalization of textile materials with TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 16, 62 - 76
- Radetić M (2013b) *Functionalization of textile materials with silver nanoparticles*, Journal of Materials Science, 48, 95 - 107
- Radić N, Obradović B, Kostić M, Dojčinović B, Hudcová M, Kuraica M & Černák M (2013) *Deposition of gold nanoparticles on polypropylene nonwoven pretreated by dielectric barrier discharge and diffuse coplanar surface barrier discharge*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 33, 201 - 218
- Radoičić M, Doktorska disertacija (2013) *Nanokompoziti na bazi polianilina i titan(IV)-oksida: sinteza, karakterizacija i primena u fotokatalizi*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd
- Radoičić M, Milošević M, Miličević D, Suljovrujić E, Ćirić-Marjanović G, Radetić M & Šaponjić Z (2015) *Influence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on formation mechanism of PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coating on PET fabric and its structural and electrical properties*, Surface & Coatings Technology, 278, 38 - 47
- Raffi M, Hussain F, Bhatti T, Akhter J, Hameed A & Hasan M (2008) *Antibacterial characterization of silver nanoparticles against E. coli ATCC-15224*, Journal of Materials Science & Technology, 24, 192 - 196
- Rai M, Yadav A & Gade A (2009) *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*, Biotechnology Advances, 27, 76 - 83

- Rai RV & Bai JA (2011) *Nanoparticles and their potential application as antimicrobials*, Méndez-Villas A (Ed.), Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances, Formatex, Microbiology Series, Spain, 1, 197 - 209
- Raimondi F, Scherer GG, Kotz R & Wokaun A (2005) *Nanoparticles in energy technology: examples from electrochemistry and catalysis*, Angewandte Chemie International Edition, 44, 2190 - 2209
- Rajh T, Šaponjić ZV & Mičić OI (1992) *Reactions of hydrous titanium oxide colloids with strong oxidizing agents*, Langmuir, 8, 1265 - 1270
- Rajh T, Ostafin AE, Micic OI, Tiede DM & Thurnauer MC (1996) *Surface modification of small particle TiO<sub>2</sub> colloids with cysteine for enhanced photochemical reduction: an EPR study*, The Journal of Physical Chemistry, 100, 4538 - 4545
- Rajh T, Nedeljković J, Chen LX, Tiede DM & Thurnauer MC (1998) *Photoreduction of copper on TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified with polydentate ligands*, Journal of Advanced Oxidation Technologies, 3, 292 - 298
- Rajh T, Nedeljkovic JM, Chen LX, Poluektov O & Thurnauer MC (1999) *Improving optical and charge separation properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by surface modification with vitamin C*, The Journal of Physical Chemistry B, 103, 3515 - 3519
- Rajh T, Chen LX, Lukas K, Liu T, Thurnauer MC & Tiede DM (2002) *Surface restructuring of nanoparticles: an efficient route for ligand-metal oxide crosstalk*, The Journal of Physical Chemistry B, 106, 10543 - 10552
- Rajh T, Saponjić Z, Liu J, Dimitrijevic NM, Scherer NF, Vega-Arroyo M, Zapol P, Curtiss LA & Thurnauer MC (2004) *Charge transfer across the nanocrystalline-DNA interface: Probing DNA recognition*, Nano Letters, 4, 1017 - 1023
- Rivero PJ, Urrutia A, Goicoechea J & Arregui FJ (2015) *Nanomaterials for functional textiles and fibres*, Nanoscale Research Letters, 10, 501
- Rosado MTS, Duarte MLRS & Fausto R (1997) *Vibrational spectra (FT-IR, Raman and MI-IR) of  $\alpha$ - and  $\beta$ -alanine*, Journal of Molecular Structure, 410 - 411, 343 - 348
- Ruiz-Herrera J, Mormeneo S, Vanaeloch P, Font-de-Mora J, Iranzo M, Puertes I & Sentandreu R (1994) *Structural organization of the components of the cell wall from Candida albicans*, Microbiology, 140, 1513 - 1523
- Ruparelia JP, Chatterjee AK, Duttagupta SP & Mukherji S (2008) *Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles*, Acta Biomaterialia, 4, 707 - 716
- Ruvarac-Bugarčić IA, Šaponjić ZV, Zec S, Rajh T & Nedeljković JM (2005) *Photocatalytic reduction of cadmium on TiO<sub>2</sub> nanoparticles modified with amino acids*, Chemical Physics Letters, 407, 110 - 113
- Sadr FA & Montazer M (2014) *In situ sonosynthesis of nano TiO<sub>2</sub> on cotton fabric*, Ultrasonics Sonochemistry, 21, 681 - 691

- Saito T, Iwase T & Morioka T (1992) *Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO<sub>2</sub> on mutans streptococci*, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 14, 369 - 379
- Salerno-Kochan R & Szostak-Kotowa J (1997) *Biodegradation of polyester fibres*, Proceedings of the 11<sup>th</sup> IGWT Symposium, Vienna, Austria, 314 - 316
- Savitha KU & Prabu HG (2013) *Polyaniline–TiO<sub>2</sub> hybrid-coated cotton fabric for durable electrical conductivity*, Journal of Applied Polymer Science, 127, 3147 - 3151
- SCENIHR (2014) *Opinion on nanosilver: safety, health and environmental effects and role in antimicrobial resistance*, Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks
- Schaechter M (2009) *Encyclopedia of microbiology (Third edition)*, Schaechter M (Ed.) Elsevier Inc., ISBNs: 978-0-12-373939-1 (Hardback) & 978-0-12-373944-5 (Electronic)
- Schaumann GE, Philippe A, Bundschuh M, Metreveli G, Klitzke S, Rakcheev D, Grün A, Kumahor SK, Kühn M, Baumann T, Lang F, Manz W, Schulz R & Vogel H-J (2015) *Understanding the fate and biological effects of Ag- and TiO<sub>2</sub>-nanoparticles in the environment: The quest for advanced analytics and interdisciplinary concepts*, Science of the Total Environment, 535, 3 – 19
- Seery MK, George R, Floris P & Pillai SC (2007) *Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 189, 258 - 263
- Shah V, Jones J, Dickman J & Greenman S (2014) *Response of soil bacterial community to metal nanoparticles in biosolids*, Journal of Hazardous Materials, 274, 399 - 403
- Sharma VK, Yngard RA & Lin Y (2009) *Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities*, Advances in Colloid and Interface Science, 145, 83 - 96
- Sharonova A, Loza K, Surmeneva M, Surmenev R, Prymak O & Epple M (2016) *Synthesis of positively and negatively charged silver nanoparticles and their deposition on the surface of titanium*, IOP Publishing, AMNT 2015, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 116, Article ID 012009
- Shin Y-J, Kwak JII & An Y-J (2012) *Evidence for the inhibitory effects of silver nanoparticles on the activities of soil exoenzymes*, Chemosphere, 88, 524 - 529
- Silver (2003) *Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds*, FEMS Microbiology Reviews, 27, 341 - 353
- Silver S, Phung LT & Silver G (2006) *Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds*, Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 33, 627 - 634
- Simonin M, Guyonnet JP, Martins JMF, Ginot M & Richaume A (2015) *Influence of soil properties on the toxicity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on carbon mineralization and bacterial abundance*, Journal of Hazardous Materials, 283, 529 - 535
- Smijs TG & Pavel S (2011) *Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness*, Nanotechnology, Science and Applications, 4, 95 - 212

- Socrates G (2001) *Infrared and raman characteristic group frequencies*, Wiley, England
- Sondi I & Salopek-Sondi B (2004) *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*, Journal of Colloid and Interface Science, 275, 177 - 182
- Stanford DG, Georgouras KE & Pailthorpe MT (1997) *Rating clothing for sun protection: current status in Australia*, Journal of the European Academy of Dermatology and Venerology, 8, 12 - 17
- Stefaniak AB & Harvey CJ (2006) *Dissolution of materials in artificial skin surface film liquids*, Toxicology in Vitro, 20, 1265 - 1283
- Stefaniak AB, Duling MG, Lawrence RB, Thomas TA, LeBouf RF, Wade EE & Virji MA (2014) *Dermal exposure potential from textiles that contain silver nanoparticles*, International Journal of Occupational and Environmental Health, 20, 220 - 234
- Stockhausen VK & Henglein A (1971) *Pulsradiolytische untersuchung des mechanismus der oxidation and autooxidation von formaldehyd in waessriger loesung*, Berichte der Bunsengesellschaft für Physichalische Chemie, 75, 833 - 840
- Stohs SJ & Bagchi D (1995) *Oxidative mechanisms in the toxicity of metal-ions*, Free Radical Biology and Medicine, 18, 321 - 336
- Stoimenov PK, Klinger RL, Marchin GL & Klabunde KJ (2002) *Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents*, Langmuir, 18, 6679 - 6686
- Stumm W & Morgan JJ (1996) *Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*, Wiley-Interscience, New York, ISBN: 978-0-471-51185-4
- Suttioponarnit K, Jiang J, Sahu M, Suvachittanont S, Charinpanitkul T & Biswas P (2011) *Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties*, Nanoscale Research Letters, 6, 1 - 8
- Szostak-Kotowa J (2004) *Biodeterioration of textiles*, International Biodeterioration & Biodegradation, 53, 165 - 170
- Šaponjić Z, Doktorska disertacija (2000) *Reakcije fotoredukcije na nanometarskim česticama TiO<sub>2</sub>*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd
- Šaponjić ZV, Dimitrijević NM, Tiede DM, Goshe AJ, Zuo X, Chen LX, Barnard AS, Zapol P, Curtiss L & Rajh T (2005) *Shaping nanometer scale architecture through surface chemistry*, Advanced Materials, 17, 965 - 971
- Takeuchi M, Sakamoto K, Martra G, Coluccia S & Anpo M (2005) *Mechanism of photoinduced superhydrophilicity on the TiO<sub>2</sub> photocatalyst surface*, The Journal of Physical Chemistry B, 109, 15422 - 15428
- Teoh WY, Mädler L, Beydoun D, Pratsinis SE & Amal R (2005) *Direct (one-step) synthesis of TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic mineralisation of sucrose*, Chemical Engineering Science, 60, 5852 - 5861
- Thompson RC (1984) *Oxidation of peroxotitanium(IV) by chlorine and cerium(IV) in acidic perchlorate solution*, Inorganic Chemistry, 23, 1794 - 1798

- Thompson TL & Yates JT (2006) *Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub> - new photochemical processes*, Chemical Reviews, 106, 4428 - 4453
- Todar K (2005) *Todar's online textbook of bacteriology*, University of Wisconsin, Department of Bacteriology, Madison, Wisconsin
- Tomšič B, Simončič B, Orel B, Vilčnik A & Spreizer H (2007) *Biodegradability of cellulose fabric modified by imidazolidinone*, Carbohydrate Polymers, 69, 478 - 488
- Tomšič B, Klemenčič D, Simončič B & Orel B (2011) *Influence of antimicrobial finishes on the biodeterioration of cotton and cotton/polyester fabrics: Leaching versus bio-barrier formation*, Polymer Degradation and Stability, 96, 1286 - 1296
- Topalovic T, Nierstrasz VA, Bautista L, Jovic D, Navarro A & Warmoeskerken MMCG (2007) *XPS and contact angle of cotton surface oxidation by catalytic bleaching*, Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 296, 76 - 85
- Tourrette O, De Geyter N, Jovic D, Morent R, Warmoeskerken MMCG & Leys C (2009) *Incorporation of poly(N-isopropylacrylamide)/chitosan microgel onto plasma functionalized cotton fibre surface*, Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 352, 126 - 135
- Trop M, Novak M, Rodl S, MD, Hellbom B, MD, Kroell W & Goessler W (2006) *Silver-coated dressing Acticoat caused raised liver enzymes and argyria-like symptoms in burn patient*, The Journal of Trauma, 60, 648 - 652
- Tsai C-C & Teng H (2006) *Structural features of nanotubes synthesized from NaOH treatment on TiO<sub>2</sub> with different post-treatments*, Chemistry of Materials, 18, 367 - 373
- Uddin MJ, Cesano F, Bonino F, Bordiga S, Spoto G, Scarano D & Zecchina A (2007) *Photoactive TiO<sub>2</sub> films on cellulose fibres: synthesis and characterization*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 189, 286 - 294
- Uğur ŞŞ, Sarıışık M & Aktaş AH (2011) *Nano-TiO<sub>2</sub> based multilayer film deposition on cotton fabrics for UV-protection*, Fibers and Polymers, 12, 190 - 196
- Vazquez-Muñoz R, Avalos-Borja M & Castro-Longoria E (2014) *Ultrastructural analysis of Candida albicans when exposed to silver nanoparticles*, PLoS ONE, 9, e108876, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0108876>
- Verwey EJW & Overbeek JTG (1948) *Theory of the stability of lyophobic colloids: the interaction of sol particles having an electric double layer*, K. van Nes (Collab.), Elsevier Publishing Company, Inc., New York, Amsterdam, London, Brussels
- Vigneshwaran N, Kathe AA, Varadarajan PV, Nachane RP & Balasubramanya RJ (2007) *Functional finishing of cotton fabrics using silver nanoparticles*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 7, 1893 - 1897
- Vittadini A, Selloni A, Rotzinger FP & Grätzel M (2000) *Formic acid adsorption on dry and hydrated TiO<sub>2</sub> anatase (101) surfaces by DFT calculations*, The Journal of Physical Chemistry B, 104, 1300 - 1306
- Vodnik V, Doktorska disertacija (2008) *Uticaj oblika nanočestica srebra na optička i termička svojstva kompozita Ag/polimer*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

- Von Goetz N, Lorenz C, Windler L, Nowack B, Heuberger M & Hungerbühler K (2013) *Migration of Ag- and TiO<sub>2</sub> (nano)particles from textiles into artificial sweat under physical stress: experiments and exposure modelling*, Environmental Science & Technology, 47, 9979 - 9987
- Vranješ M, Šaponjić VZ, Živković SLJ, Despotović NV, Šojić VD, Abramović FB & Čomor IM (2014) *Elongated titania nanostructures as efficient photocatalysis for degradation of selected herbicides*, Applied Catalysis B: Environmental, 160, 589 - 596
- Vranješ M, Doktorska disertacija (2015) *Sinteza i karakterizacija nanočestica titan(IV) oksida dopiranih jonima Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup>*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd
- Wagener S, Dommershausen N, Jungnickel H, Laux P, Mitrano D, Nowack B, Schneider G & Luch A (2016) *Textile functionalization and its effects on the release of silver nanoparticles into artificial sweat*, Environmental Science & Technology, 50, 5927 - 5934
- Wang G, Xu L, Zhang J, Yin T & Han D (2012) *Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powders (P25) via calcination treatment*, International Journal of Photoenergy, 2012, 1 - 9
- Wang N, Lin H, Li J, Yang X & Chi B (2006) *Electrophoretic deposition and optical property of titania nanotubes films*, Thin Solid Films, 496, 649 - 652
- Wang SQ, Balagula Y & Osterwalder U (2010) *Photoprotection: a review of the current and future technologies*, Dermatologic Therapy, 23, 31 - 47
- Wang W-N, Lenggoro IW, Terashi Y, Kim TO & Okuyama K (2005) *One-step synthesis of titanium oxide nanoparticles by spray pyrolysis of organic precursors*, Materials Science and Engineering B, 123, 194 - 202
- Wedler M & Hirthe B (1999) *UV-absorbing micro additives for synthetic fibers*, Chemical Fibers International, 49, 528
- Wei M, Konishi Y & Arakawa H (2007) *Synthesis and characterization of nanosheet-shaped titanium dioxide*, Journal of Materials Science, 42, 529 - 533
- Wigginton NS, de Titta A, Piccapietra F, Dobias J, Nesatyy VJ, Suter MJF & Bernier-Latmani R (2010) *Binding of silver nanoparticles to bacterial proteins depends on surface modifications and inhibits enzymatic activity*, Environmental Science & Technology, 44, 2163 - 2168
- Willner I, Eichen Y, Frank AJ & Fox MA (1993) *Photoinduced electron-transfer processes using organized redox-functionalized bipyridinium-polyethylenimine-titania colloids and particulate assemblies*, The Journal of Physical Chemistry, 97, 7264 - 7271
- Wong CL, Tan YN & Mohamed AR (2011) *A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment*, Journal of Environmental Management, 92, 1669 - 1680
- Woodrow Wilson Database (2010) (<http://www.nanotechproject.org>). Accessed: 2 July 2013
- Wu D, Long M, Zhou J, Cai W, Zhu X, Chen C & Wu Y (2009) *Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO<sub>2</sub> through a facile approach*, Surface & Coatings Technology, 203, 3728 - 3733



- Xie Y, Ye R & Liu H (2006) *Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 279, 175 - 178
- Xiu ZM, Ma J & Alvarez PJJ (2011) *Differential effect of common ligands and molecular oxygen on antimicrobial activity of silver nanoparticles versus silver ions*, Environmental Science & Technology, 45, 9003 - 9008
- Xiu ZM, Zhang QB, Puppala HL, Colvin VL & Alvarez PJJ (2012) *Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles*, Nano Letters, 12, 4271 - 4275
- Xu L, Cai Z, Shen Y, Wang L & Ding Y (2014) *Facile preparation of superhydrophobic polyester surfaces with fluoropolymer/SiO<sub>2</sub> nanocomposites based on vinyl nanosilica hydrosols*, Journal of Applied Polymer Science, 131, 40340
- Yan Y, Yang H, Li J, Lu X & Wang C (2012) *Release behavior of nano-silver textiles in simulated perspiration fluids*, Textile Research Journal, 82, 1422 - 1429
- Yang H, Zhu S & Pan N (2004) *Ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme*, Journal of Applied Polymer Science, 92, 3201 - 3210
- Yang J, Zhang Z, Men X, Xu X & Zhu X (2010a) *Reversible superhydrophobicity to superhydrophilicity switching of a carbon nanotube film via alternation of UV irradiation and dark storage*, Langmuir, 26, 10198 - 10202
- Yang W, Shen C, Ji Q, An H, Wang J, Liu Q, Zhang Z (2009) *Food storage material silver nanoparticles interfere with DNA replication fidelity and bind with DNA*, Nanotechnology, 20, 1 - 7
- Yang Y, Quensen J, Mathieu J, Wang Q, Wang J, Li M, Tiedje JM & Alvarez PJJ (2014) *Pyrosequencing reveals higher impact of silver nanoparticles than Ag<sup>+</sup> on the microbial community structure of activated sludge*, Water Research, 48, 317 - 325
- Yang Z, Liu ZW, Allaker RP, Reip P, Oxford J, Ahmad Z & Ren G (2010b) *A review of nanoparticle functionality and toxicity on the central nervous system*, Journal of the Royal Society Interface, 7, S411 - S422
- Yin C, Li J, Xu Q, Peng Q, Liu Y & Shen X (2007) *Chemical modification of cotton cellulose in supercritical carbon dioxide: synthesis and characterization of cellulose carbamate*, Carbohydrate Polymers, 67, 147 - 154
- Yuranova T, Rincon AG, Bozzi A, Parra S, Pulgarin C, Albers P & Kiwi J (2003) *Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 161, 27 - 34
- Yuranova T, Rincon AG, Pulgarin C, Laub D, Xantopoulos N, H-J Mathieu & Kiwi J (2006) *Performance and characterization of Ag-cotton and Ag/TiO<sub>2</sub> loaded textiles during the abatement of E. coli*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 181, 363 - 369
- Yuranova T, Laub D & Kiwi J (2007) *Synthesis, activity and characterization of textiles showing self-cleaning activity under daylight irradiation*, Catalysis Today, 122, 109 - 117

- Zaikov G, Semenov SA & Gumargalieva KZ (2003) *Biodegradation and durability of materials under the effect of microorganisms (New concepts in polymer science) (1st Edition)*, VSP International Science, Zeist, 232, ISBN: 978-9067643887
- Zhang H & Banfield JF (2000) *Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO<sub>2</sub>*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 3481 - 3487
- Zhang L, Zhao N & Xu J (2012) *Fabrication and application of superhydrophilic surfaces: a review*, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28, 1 - 22
- Zhang M, Jin Z, Zhang J, Guo X, Yang J, Li W, Wang X & Zhang Z (2004) *Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 217, 203 - 210
- Zhang Q, Gao L & Guo J (2000) *Effect of hydrolysis conditions on morphology and crystallization of nanosized TiO<sub>2</sub> powder*, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2153 - 2158
- Zhang S, Peng L-M, Chen Q, Du GH, Dawson G & Zhou WZ (2003) *Formation mechanism of H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> nanotubes*, *Physical Review Letters*, 91, 256103
- Zhang X, Jin M, Liu Z, Tryk DA, Nishimoto S, Murakami T & Fujishima A (2007) *Superhydrophobic TiO<sub>2</sub> surfaces: preparation, photocatalytic wettability conversion, and superhydrophobic-superhydrophilic patterning*, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111, 14521 - 14529
- Zhang Y, Yu L, Ke S, Shen B, Meng X, Huang H, Lv F, Xin JH & Chan HLW (2011) *TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> hybrid nanomaterials: synthesis and variable UV-blocking properties*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 58, 326 - 329
- Zhao YP, Cai ZS, Zhou ZY & Fu XL (2011) *Fabrication of conductive network formed by polyaniline-ZnO composite on fabric surfaces*, *Thin Solid Films*, 519, 587 - 589
- Zhou X, Guo X, Ding W & Chen Y (2008) *Superhydrophobic or superhydrophilic surfaces regulated by micro-nano structured ZnO powders*, *Applied Surface Science*, 255, 3371 - 3374
- Zhu X, Zhang Z, Yang J, Xu X, Men X & Zhou X (2012) *Facile fabrication of a superhydrophobic fabric with mechanical stability and easy-repairability*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 380, 182 - 186
- Zhukova LV, Kiwi J & Nikandrov VV (2012) *TiO<sub>2</sub> nanoparticles suppress Escherichia coli cell division in the absence of UV irradiation in acidic conditions*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 97, 240 - 247

---

## Biografija autora

Milica Milošević rođena je 01.08.1985. godine u Beogradu, gde je stekla osnovno i srednje obrazovanje. Studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, smer Hemijsko inženjerstvo, upisala je školske 2004/05. godine. Diplomirala je u oktobru 2010. godine sa prosečnom ocenom 8,78 i ocenom 10 na diplomskom radu kod mentora prof. dr Željka Grbavčića sa temom „Ispitivanje mogućnosti uklanjanja etilen-oksida iz emisionih gasova apsorpcijom u tečnosti” čime je stekla zvanje diplomiranog inženjera tehnologije.

Tokom 2008. godine podržana je od strane „DAAD“ fondacije te je boravila na stručnoj praksi u Nemačkoj, gde je posetila sledeće institucije: Institut „Max Planck“ u Magdeburgu, Univerzitet „TFH“ u Berlinu, Univerzitet „Otto-von-Guericke“ u Magdeburgu, Institut „Fraunhofer“ u Magdeburgu, kao i postrojenje „DOMO“ u Leuni. Od 2010. godine član je Društva za ispitivanje materijala Srbije, a od 2017. član je Srpskog keramičkog društva.

Od oktobra 2010. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, na naučno-istraživačkim projektima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije „Uticaj veličine, oblika i strukture nanočestica na njihova svojstva i svojstva nanokompozita“ (ON 172056) i „Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije“ (III 45020) (2011 - do danas). U zvanje istraživač-saradnik izabrana je 2013. godine. Školske 2010/11. godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemija. Ispite predviđene planom i programom doktorskih studija položila je sa prosečnom ocenom 10. Završni ispit na doktorskim studijama kod mentora prof. dr Katarine Jeremić pod nazivom „Antimikrobna svojstva i UV zaštita poliestarskog tekstilnog materijala modifikovanog nanočesticama  $TiO_2$  i Ag“ položila je u septembru 2012. godine sa ocenom 10.

Milica Milošević je objavila šest naučnih radova od kojih je tri rada u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti (M21a), dva rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21) i jedan rad u časopisu međunarodnog značaja (M23). Na skupovima od međunarodnog značaja je učestvovala sa dva saopštenja štampana u celini (M33) i dva saopštenja štampana u izvodu (M34).

Naučno-istraživački rad Milice Milošević se odvija pod rukovodstvom dr Zorana Šaponjića, naučnog savetnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, dr Marije Radoičić, naučnog saradnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča“ i dr Maje Radetić, redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_ Milica V. Milošević \_\_\_\_\_

број индекса \_\_\_\_\_ 4064/2010 \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Nanokompoziti sa antimikrobnim svojstvima sintetisani fotoredukcijom jona srebra na površini nanokristala titan(IV)-oksida različitih oblika deponovanih na tekstilnim materijalima

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

Потпис докторанда

У Београду, 17.07.2017.

Milica Milošević

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_ Milica V. Milošević \_\_\_\_\_

Број индекса \_\_\_\_\_ 4064/2010 \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_ Hemija \_\_\_\_\_

Наслов рада \_\_\_\_\_ Nanokompoziti sa antimikrobnim svojstvima sintetisani fotoredukcijom jona srebra na površini nanokristala titan(IV)-oksida različitih oblika deponovanih na tekstilnim materijalima \_\_\_\_\_

Ментори: dr Marija Nikolić, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

dr Marija Radočić, naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu

Потписани/а \_\_\_\_\_ Milica V. Milošević \_\_\_\_\_

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда

У Београду, \_\_\_\_\_ 17.07.2017. \_\_\_\_\_

Milica Milošević

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

Nanokompoziti sa antimikrobnim svojstvima sintetisani fotoredukcijom jona srebra na površini nanokristala titan(IV)-oksida različitih oblika deponovanih na tekstilnim materijalima

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

Потпис докторанда

У Београду, 17.07.2017.

Milica Milošević