

Sinteza nanoštapića bakrova(II) oksida

Borić, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:767910>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Borić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Borić

Sinteza nanoštapića bakrova(II) oksida

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi ispitnog povjerenstva : prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac

dr. sc. Katarina Mužina

Zagreb, 2023.

Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na Zavodu za anorgansku kemijsku tehnologiju i nemetale pod mentorstvom prof. dr. sc. Stanislava Kurajice

Zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici, na savjetima, pomoći i vremenu uložnim u izradi ovog završnog rada.

Zahvaljujem asistentici Ivani Katarini Ivković, mag. ing. cheming., na pomoći oko provedbe laboratorijskog dijela te na pomoći pri pisanju ovog završnog rada.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Mariji Vuković Domanovac što je za potrebe završnog rada napravila eksperimentalno ispitivanje antimikrobnog djelovanja dobivenog uzorka.

Zahvaljujem svojoj Evi, roditeljima, obitelji i prijateljima na podršci pri izradi ovoga završnog rada kao i na podršci tijekom dosadašnjeg obrazovanja.

SAŽETAK:

U ovom radu pripravljene su i karakterizirane nanočestice bakrova(II) oksida. Sinteza nanočestice bakrova(II) oksida provedena je sonokemijskom metodom. Kako bi se dobio uvid u sastav i svojstva dobivenog uzorka, uzorak je podvrgnut brojnim analizama. Kristalna struktura i veličina kristalita određene su rendgenskom difrakcijskom analizom, uzorak je analiziran i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom, termogravimetrijskom analizom, pretražnom elektronskom mikroskopijom, energijski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom, a veličina i oblik čestica istraženi su mikroskopom atomskih sila. Potvrđeno je postojanje jedne faze u uzorku, bakrova(II) oksida, s kristalitima veličine do 20 nm. TGA analiza pokazala da je u uzorku prisutna i organska faza. Između 800 i 1000 °C dolazi do gubitka gotovo 10 % mase uzorka zbog pretvorbe bakrova(II) oksida u bakrov(I) oksid. Morfologija uzorka može se opisati kao homogeni pahuljasti aglomerati CuO nanočestica. Antimikrobna svojstva nanočestice bakrova(II) oksida određena su na bakterijama *Pseudomonas aeruginosa* i *Bacillus subtilis* nakon 24 h, te na gljivicama *Candida albicans* i *Aspergillus niger* nakon 72 h određivanjem zone inhibicije.

Ključne riječi: nanočestice, bakrov(II) oksid, sonokemijska sinteza

ABSTRACT:

In this work, copper(II) oxide nanoparticles were prepared and characterized. Synthesis of copper(II) oxide nanoparticles as accomplished using the sonochemical method. In order to gain insight into the composition and properties of the obtained sample, the sample was subjected to various analyses. The crystal structure and size of the crystallites were determined by X-ray diffraction analysis, the sample was also analyzed by infrared spectroscopy with Fourier transformation, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and the size and shape of the particles were investigated with atomic force microscopy. The existence of one phase in the sample, identified as copper(II) oxide, with crystallite size up to 20 nm as confirmed. TGA analysis showed that a small part of precursor organic phase is present in the sample. Almost 10 % of the mass of the sample is lost to the chemical transformation of copper(II) oxide to copper(I) oxide between 800 and 1000 °C. The morphology of the sample consists of homogeneously distributed fluffy-looking agglomerates of CuO nanoparticles. Antimicrobial properties of copper(II) oxide nanoparticles were determined on the bacteria *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus subtilis* after 24 h, and on the fungi *Candida albicans* and *Aspergillus niger* after 72 h.

Key words: nanoparticles, copper(II) oxide, sonochemical synthesis

Sadržaj

1. Uvod	1
2.1. Primjena nanočestica bakrova(II) oksida	2
2.2. Načini sinteze nanočestica bakrovog(II) oksida	2
2.2.1. Fizikalne metode sinteze	2
2.2.2. Kemijska sinteza	3
2.2.3. Biosinteza	3
2.3. Sonokemija	4
2.3.1. Kavitacija	4
2.4. Metode karakterizacije uzoraka	5
2.4.1. Difrakcija rendgenskog zračenja (XRD)	5
2.4.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)	8
2.4.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)	9
2.4.6. Mikroskop atomskih sila (AFM)	10
2.4.7. Antimikrobno djelovanje	11
3. Eksperimentalni dio	12
3.1. Cilj rada	12
3.2. Materijali	12
3.3. Priprema nanočestica bakrova(II) oksida	13
3.4. Karakterizacija nanočestica bakrova(II) oksida	14
3.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza na prahu	14
3.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	15
3.4.3. Termogravimetrijska analiza	15
3.4.4. Pretražna elektronska mikroskopija	15
3.4.5. Energetski razlučujuća rendgenska spektroskopija	15
3.4.6. Mikroskop atomskih sila	16
4. Rezultati i rasprava	17
4.1. Pripravljena otopina za sonokemijsku sintezu	17
4.2. Karakterizacija uzorka	19
5. Zaključak	29
6. Popis simbola i kratica	30
7. Literatura	31
Životopis	34

1. Uvod

Nanotehnologija se smatra znanstvenim područjem dvadeset prvog stoljeća, iako je njezin razvoj počeo već ranih 1980-ih. Atraktivnost nanotehnologije je u činjenici da nanoobjekti pokazuju nove strukturne, optičke, električne, magnetske i mehaničke karakteristike zbog svoje veličine odnosno nanodimenzija. Objekti kojima se bavi nanotehnologija imaju barem jednu dimenziju u području veličina između 1 i 100 nm. Nanočestice su čestice koje su manje od 100 nm u sve tri dimenzije. Bitno je za naglasiti da kemijska i fizikalna svojstva nanočestica ovise o njihovoj veličini pa se mijenjanjem veličine može utjecati na svojstva. Nanočesticama prijelaznih metalnih oksida u novije vrijeme pridaje se sve veća pozornost zbog njihove široke primjene u područjima katalize, kozmetike, farmacije, hrane i poljoprivrede, elektronike, stomatologije te u različitim područjima biomedicine budući da mogu djelovati kao baktericidna, katalitička i antikarcinogena sredstva. [1]

Bakar je kemijski element koji je dostupan i mnogo jeftiniji od plemenitih metala poput srebra i zlata. Nanočestice bakrovog(II) oksida imaju svojstva koja omogućavaju njihovu uporabu u optici, katalizi i sl. [2] Karakterizira ih niska cijena, niska toksičnost i fizikalno-toplinska stabilnost. [3]

U ovom radu sonokemijskom metodom pripravljene su nanočestice bakrovog(II) oksida, ispitana su njihova svojstva te antimikrobna aktivnost.

2.1. Primjena nanočestica bakrova(II) oksida

Nanočestice bakrovog(II) oksida naširoko se, zahvaljujući dobrom antimikrobnom djelovanju, koriste u medicinske svrhe i upotrebljavaju kao potencijalni dezinficijensi protiv bolničkih infekcija. Primjenjuju protiv različitih sojeva kako Gram pozitivnih tako i Gram negativnih bakterija. [4] Osim što djeluje baktericidno dokazana je i fungicidna aktivnost nanočestica bakrova(II) oksida protiv nekoliko sojeva gljivica te imaju potencijalnu ulogu kao antitumorska sredstva u liječenju raka pluća, dojke, prostate i bubrega. [5, 6] Nanočestice bakrovog(II) oksida mogu se koristiti i kao biosenzori za detekciju glukoze, dopamina, kolesterola, laktata i DNK. [5, 6] Iako imaju odlične karakteristike za primjenu u biomedicini za liječenje raznih bolesti, glavni nedostatak za korištenje nanočestica bakrovog(II) oksida u terapijske svrhe su toksični učinci budući da je zabilježeno da nanočestice bakrovog(II) oksida izazivaju oksidativni stres što rezultira prekomjernim stvaranjem reaktivnih kisikovih vrsta koji može dovesti do oštećenja DNK i staničnih organela, a biokompatibilnost i netoksičnost ključni su parametri kod odabira nanočestica koja će se koristiti u kliničkim istraživanjima. [1]

2.2. Načini sinteze nanočestica bakrovog(II) oksida

Sinteza nanočestica bakrovog(II) oksida može se provesti na različite načine od kojih se često koriste metode kao što su toplinska razgradnja, sol-gel, sonokemijska i elektrokemijska metoda te mikrovalno zračenje ili taloženje. Kemijska sinteza zahtijeva metalni prekursor, redukcijsko sredstvo i stabilizator. Nedostatak kemijske metode je što obično rezultiraju zaostatom reagensa na nanočesticama. Kako bi se to izbjeglo, u današnje vrijeme sve je veća uporaba biljnih ekstrakata kao održivog i dostupnog izvora za pripremu biokompatibilnih nanočestica. Ono što biosintezu čini pogodnijom je to što takve metode uključuju netoksičnost, biokompatibilnost i jednostavnost pripreme. Na taj način mogu se proizvoditi nanočestice visoke čistoće. [1]

2.2.1. Fizikalne metode sinteze

Kada se govori o fizikalnoj sintezi najčešće se navode metode u kojima se materijale pod utjecajem neke sile usitnjava do veličine nanočestica. Najjednostavnija

mehanička metoda je mljevenje u kugličnom mlinu. Osim mljevenjem nanočestice se mogu pripremiti i laserskom ablacijom gdje do usitnjavanja prekursora do nanočestica dolazi izlaganjem laserskim zrakama. Prednost fizičkih metoda je to što proizvode čiste nanoproizvode, ali glavni nedostatak je ekonomski, budući da zahtijevaju skupe instrumente i veliki utrošak energije. [1]

2.2.2. Kemijska sinteza

Ove su metode, za razliku od fizikalnih, isplativije i rezultiraju stvaranjem proizvoda ujednačene veličine i oblika. Sol-gel metoda je najkorištenija za kemijsku proizvodnju nanočestica bakrovih oksida jer je relativno jednostavan i ekonomičan proces. Redukcijska i stabilizirajuća sredstva uglavnom se dodaju zajedno s prekursorima na početku reakcije tijekom kemijske proizvodnje nanočestica. U kemijske metode sinteze pripada i sonokemijska metoda koja energiju potrebnu za reakciju dobiva korištenjem ultrazvučnih valova te ovisno o amplitudi i frekvenciji može rezultirati raznim nanoobjektima. [1]

2.2.3. Biosinteza

Biosinteza nanočestica koristi biljne i mikrobne ekstrakte. Proizvodnja biosintezom je ekološki prihvatljiva jer rezultira manje toksičnim nusproduktima za razliku od fizikalnih i kemijskih metoda za koje su potrebne kemikalije koje mogu biti opasne i skupe. Biosinteza korištenjem biljnih ekstrakata ne zahtijeva redukcijska i stabilizirajuća sredstva budući da se u ekstraktima nalaze fenoli, alkaloidi, flavonoidi i terpenoidi te enzimi koji djeluju kao redukcijska i stabilizirajuća sredstva. Biosinteza koja se temelji na mikrobima znatno je skuplja pa nije komercijalno prihvatljiva. [1] Primjer za biosintezu CuO nanočestica je korištenje ekstrakta latica suncokreta u kojoj se ni za regeneraciju ni stabilizaciju nisu koristila kemijska sredstva. Optimalni uvjeti za sintezu nanočestica CuO, u ovom slučaju, bili su ekstrakcija 5 g latica u 100 mL deionizirane vode i temperatura peći od 400 °C. [7] Dobivene su čiste nanočestice CuO bez nusprodukata s veličinom čestica oko 50 nm.

2.3. Sonokemija

Sonokemija je grana istraživanja u kemiji koja se bavi utjecajem visokoenergetskih ultrazvučnih valova na kemijske reakcije, te je danas dobro priznata tehnika za proizvodnju nanomaterijala. Ultrazvuk obuhvaća zvučne valove frekvencija većih od maksimalne frekvencije koju odrasla osoba može detektirati, a to je približno 18000 Hz. Za raspon granica ultrazvuka uglavnom se uzimaju frekvencije od 20 kHz do 500 MHz. U sonokemijskoj sintezi koriste se zvučni valovi samo dijela navedenog raspona. Sonokemijska metoda se zasniva na kavitaciji, to jest nastanku kavitacijskih mjehurića djelovanjem ultrazvučne energije, njihovom rastu te naposljetku kolapsu u tekućoj fazi. Prednost sonokemijske sinteze je ta što ne zahtjeva prisutnost posebnih reagensa, ali zahtjeva tekući medij jer se kroz medij prijenosi zvučni val. Postoji indirektna i direktna sonokemijska metoda, razlika je u načinu prijenosa ultrazvuka od izvora do reaktanata. Kod indirektna sonokemijske metode prisutna je ultrazvučna kupelj u kojoj se nalazi tekući medij u koji je uronjena posuda u kojoj se zbiva reakcija. Kod direktne sonokemijske metode prisutna je ultrazvučna sonda, koja je uronjena u uzorak te direktno provodi valove u uzorak. Direktna sonokemijska metoda nudi veći raspon parametara koji utječu na proces kao što je sam oblik sonde koji, ukoliko se sužava prema vrhu, omogućava veću energiju ultrazvuka. Na rezultat direktne sonokemijske metode može se utjecati amplitudom te vremenom pulsa. Mana sonokemijske metode je gubitak reakcijskog medija koji se događa zbog razvijanja visokih temperatura pod utjecajem ultrazvučne energije. [8]

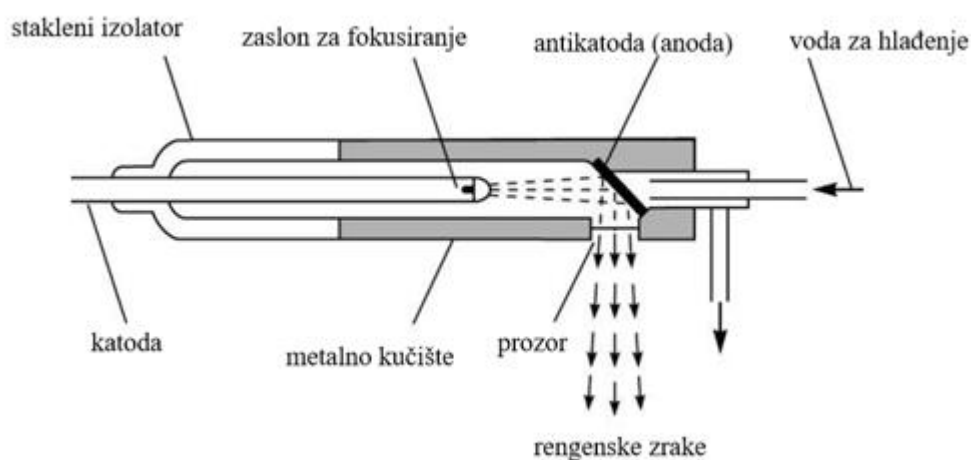
2.3.1. Kavitacija

Kavitacija je proces nastajanja mjehurića pare kapljevine u strujanju te njihovog nestanka pri čemu dolazi do udarnog tlaka. Naime, prilikom širenja longitudinalnih valova dolazi do strujanja u tekućem mediju što rezultira promjenom lokalnoga tlaka (na mjestima gdje je strujanje brže dolazi do smanjenja tlaka). Ako na tim mjestima tlak padne ispod kritičnog, kapljevine počinje isparavati te nastaju mjehurići pare. Kada zbog strujanja kapljevine ti mjehurići dođu u područje višeg tlaka dolazi do njihove implozije. Pri tome okolna tekućina velikom brzinom struji prema središtu mjehurića te sudarom čestica fluida nastaje visoki udarni tlak. [8]

2.4. Metode karakterizacije uzoraka

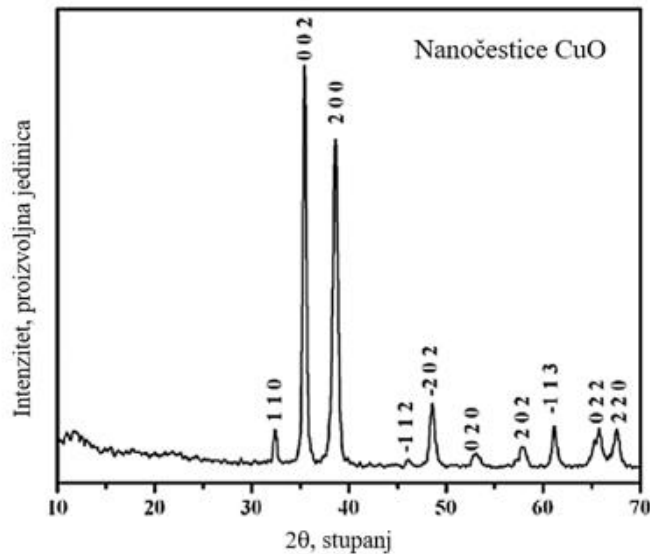
2.4.1. Difrakcija rendgenskog zračenja (XRD)

Rendgensko zračenje je zračenje malih valnih duljina, a visokih energija. Cijeli proces nastanka rendgenskog zračenja odvija se u rendgenskoj cijevi koja se sastoji od anode i katode. [9] Rendgensko zračenje nastaje kada brzi elektroni, pod djelovanjem visokog napona, udare u metalnu anodu te tako dolazi do emisije rendgenskog zračenja. Prilikom udara elektrona u anodu dolazi do izbacivanja elektrona iz ljuske atoma od kojih je građena anoda. Kada se pobuđeni elektron vrati u ravnotežno stanje, odnosno iz ljuske višeg energetskeg stanja u niže dolazi do oslobađanja energije u obliku rendgenskih zraka. Rendgensko zračenje je pogodno za snimanje kristaličnih materijala budući da valna duljina zračenja redom veličine odgovara udaljenosti između atoma u kristalu. Na slici 1 prikazan je shematski prikaz rendgenske cijevi.



Slika 1. Shematski prikaz rendgenske cijevi [10]

U praškastom uzorku prisutan je velik broj kristalita koji imaju nasumičnu orijentaciju. Broj difrakcijskih maksimuma vidljiv na difraktogramu ovisi o broju ekvidistantnih ravnina u kristalima, dok njihov intenzitet ovisi o vrsti, broju i rasporedu atoma u ravnini na kojoj dolazi do difrakcije. Na slici broj 2 prikazan je primjer difrakcijske slike nanočestica bakrova(II) oksida, odnosno difraktograma.



Slika 2. Difraktogram nanočestica CuO [11]

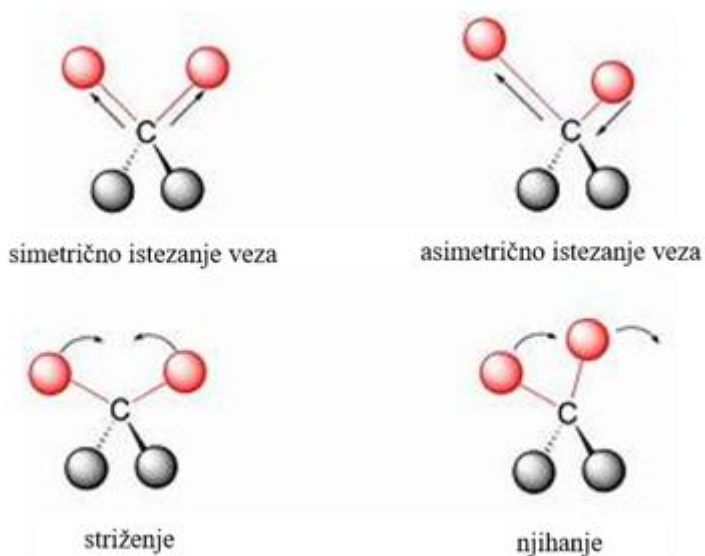
Širina difrakcijskog maksimuma najviše ovisi o veličini kristalita što se manifestira tako da veći kristali pokazuju uže difrakcijske maksimume obično visokih intenziteta, dok se manji odlikuju širim difrakcijskim maksimumom. Utočnjavanjem na prikladnu funkciju može se odrediti širina na pola visine difrakcijskog maksimuma, B, iz koje se može odrediti srednja veličina kristalita, d. Obje veličine povezane su Scherrerovom jednačbom (1)

$$d = \frac{K\lambda}{(B-b)\cos\theta} \quad (1)$$

pri čemu je λ - valna duljina, B širina na pola visine maksimuma, b - instrumentalno proširenje, θ - Braggov kut i K - faktor oblika (ovisi o kristalnom sustavu i obliku nanoobjekta te približno iznosi 0,9). [9]

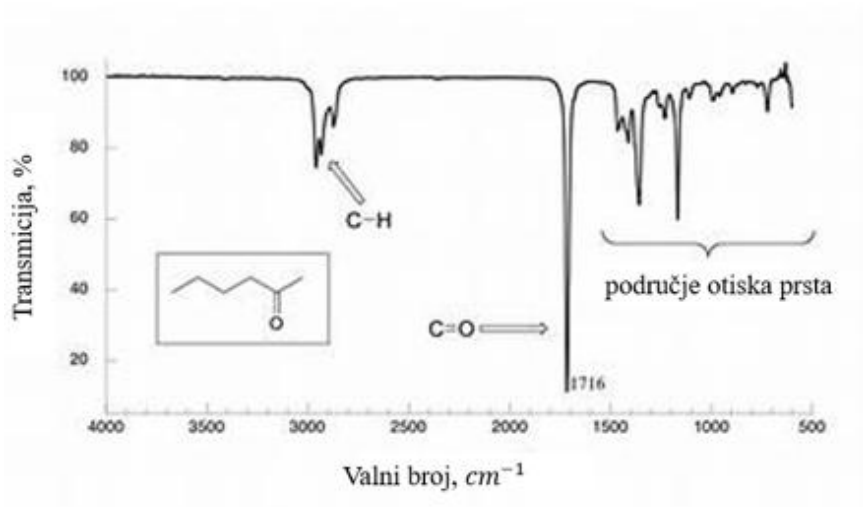
2.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Spektroskopske metode su najznačajnije kod određivanja struktura organskih molekula. Princip rada jest taj da se kroz uzorak propušta široki spektar infracrvenih zraka te se pojedini dijelovi tog spektra apsorbiraju u molekule uzorka. Apsorpcijom infracrvenog zračenja dolazi do vibracije i/ili rotacije molekule. [8] Na slici broj 3 prikazani su različiti načini vibracija molekula.



Slika 3. Karakteristični načini vibracija molekula [12]

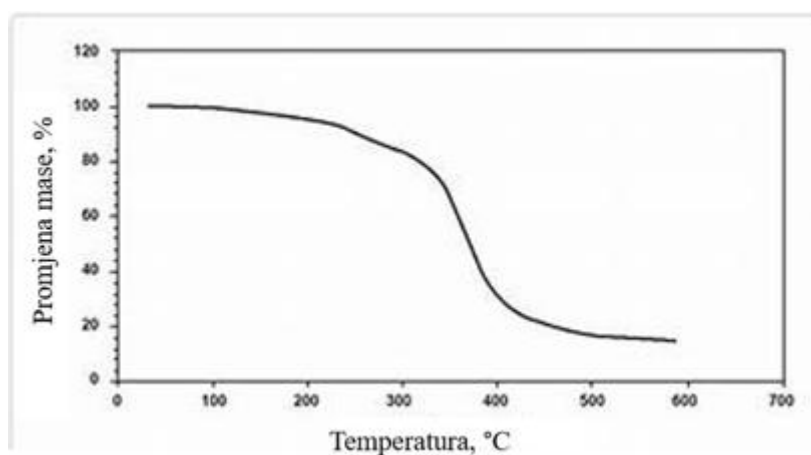
Spektar se sastoji od dva područja, prvo područje se naziva područje otiska prsta ($1400-400\text{ cm}^{-1}$) i to je područje specifično za svaku molekulu, a drugo područje je područje funkcionalnih skupina ($4000-1400\text{ cm}^{-1}$) te to područje može pokazivati visoki stupanj poklapanja sa spektrima sličnih molekula. Metoda FTIR je kombinacija infracrvene spektroskopije i Fourier – ovih matematičkih transformacija. [8] Na slici broj 4 prikazan je primjer FTIR spektra za uzorak 2-heksanona.



Slika 4. Primjer FTIR interferograma [12]

2.4.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza je metoda kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi ili vremenu tijekom kontroliranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere. Termogravimetrijska analiza može biti dinamička ili izotermna. Kod dinamičke analize prati se promjena mase uzorka dok se zagrijavanje odvija određenom brzinom, dok se kod izotermne prati promjena mase ovisno o vremenu uz konstantnu temperaturu. Termogravimetrijska analiza daje informacije vezane uz termičku stabilnost uzorka te procese razgradnje. Zagrijavanjem uzorka dolazi do njegove razgradnje na krute i plinovite produkte. Isparavanje plinovitih produkata rezultira promjenom mase uzorka što se očituje na termogravimetrijskoj krivulji. [13] Na slici broj 5 prikazan je primjer TGA krivulje, dobivene termogravimetrijskom analizom polivinil acetata i epoksidne pjene.



Slika 5. TGA krivulja mješavine polivinil acetata i epoksidne pjene [14]

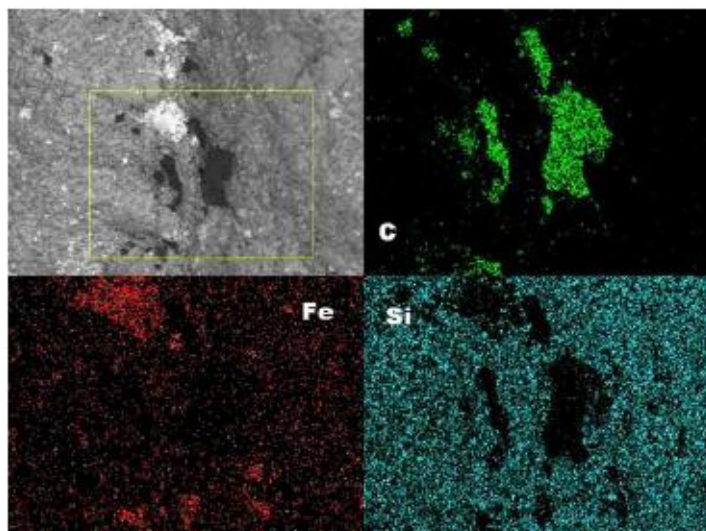
Aparatura za termogravimetrijsku analizu sastoji se od termovage, peći, temperaturnog programatora te računala. Parametri koji utječu na rezultat termogravimetrijske analize su masa i geometrija uzorka, priroda uzorka i produkata razvijenih tijekom mjerenja, tip i oblik lončića, brzina zagrijavanja te atmosfera u kojoj se provodi mjerenje. Atmosfera u kojoj se provode mjerenja može biti inertna (dušik, argon) ili oksidacijska (zrak, kisik). [13]

2.4.4. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Princip rada pretražnog elektronskog mikroskopa zasniva se na bombardiranju površine uzorka preciznim fokusiranim snopom elektrona, a služi za određivanje morfologije površine. Izvor elektrona je katoda koja je smještena u emisijskoj komori. Elektroni se ubrzavaju na način da putuju između katode i anode pod visokim naponom te se elektroni fokusiraju pomoću elektromagnetskih leća. Kada elektroni udaraju u površinu uzorka uzrokuju razne efekte koji se detektiraju te koriste za dobivanje slike. Jedan od efekata je raspršivanje, prilikom sudara elektrona iz elektronskog snopa mikroskopa s atomskom jezgrom, a drugi je izbijanje elektrona iz elektronskog omotača uzorka u trenutku sudara elektrona iz elektronskog snopa i uzorka. Pretražni elektronski mikroskopi posjeduju i detektor sekundarnih elektrona i detektor povratnog raspršenja. Nedostatak metode je da se nevodljivi materijali moraju nanijeti na vodljivu podlogu i prevući tankim vodljivim filmom kao na primjer zlatom, platinom ili paladijem. Još jedan od nedostataka metode je da su uvjeti mjerenja prilično strogi pa bi instrument trebao biti u prostoriji u kojoj nema vibracija te električnog i magnetskog djelovanja. [15]

2.4.5 Energijski-disperzivna rendgenska spektroskopija (EDS)

Metoda koja se također zasniva na bombardiranju uzorka snopom elektrona pri čemu dolazi do emisije rendgenskog zračenja iz uzorka. Kada se elektron izbije iz elektronskog omotača atoma nastaje vakancija te se to mjesto popuni elektronom iz više energetske ljuske, a budući da elektron prelazi s više na nižu energetska ljusku emitira se kvant energije ili rendgensko zračenje. Energije koje se emitiraju pri ovim energetskim tranzicijama karakteristične su za svaki kemijski element. Služi za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju energija rendgenskih zraka koje emitira uzorak. Neki od nedostataka ove analize je što uzorci moraju biti čvrsti te stabilni u vakuumu, EDS metoda nije pogodna za određivanje lakih elemenata poput vodika, helija i litija. Na slici broj 6 prikazano je EDS mapiranje uzorka koji sadrži ugljik, željezo i silicij.



Slika 6. Rezultati SEM i EDS analize na uzorku ugljičnog hondrita [16]

2.4.6. Mikroskop atomskih sila (AFM)

Mikroskop atomskih sila moćan je alat koji se može koristiti za generiranje topografskih slika površine vrlo visoke rezolucije u uzorcima na zraku, u tekućini ili vakuumu. [17] Pomoću oštrog vrha sonde za skeniranje površine uzorka i mjerenja sila između vrha i površine uzorka mogu se dobiti slike površine analiziranog uzorka visoke rezolucije. Mikroskop atomskih sila se osim za dobivanje slike površine uzorka može koristiti za mjerenje hrapavosti površine te drugih fizičkih svojstva. Pomoću mikrostrojno obrađene silicijske sonde s vrlo finim vrhom, mikroskop atomskih sila očitava površinu na način da prelazi preko površine uzorka liniju po liniju te se preko odziva sonde računalno stvara slika.

Neke od prednosti ove metode su da analiza uzorka ne oštećuje uzorak, a može se analizirati široki raspon uzoraka poput metala, polimera, keramike te bioloških uzoraka. Ova vrsta mikroskopa može proizvesti trodimenzionalne slike površine uzorka što uvelike pomaže pri određivanju same morfologije površine uzorka. Mane ovog tipa mikroskopa je to što se radi o složenim instrumentima koji zahtijevaju obuku i stručnost. Potrebna je priprema uzorka jer uzorak mora biti ravan i stabilan, što za neke vrste uzoraka može biti teško izvedivo. Mikroskopija atomskih sila je također površinska metoda koja ne daje podatke o unutrašnjosti uzorka te je u usporedbi s drugim vrstama mikroskopije relativno spora. [18]

2.4.7. Antimikrobno djelovanje

Metalni oksidi poput cinkova i bakrova oksida često imaju antimikrobna svojstva. Neka istraživanja antimikrobnih svojstava temelje se na praćenju fronte bakterija i gljivica koja se stvara oko antimikrobnog sredstva dok se druga temelje na određivanju koncentracije mikroba. Jedno od istraživanja koje dokazuje antivirusno djelovanje nanočestica bakrova oksida istraženo je na virusu H1N1. Nakon izlaganja virusa nanočesticama bakrovog(II) oksida tijekom 4 sata, 70% virusa je inaktivirano te je time dokazana značajno antivirusno djelovanje. [19]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Cilj rada



Cilj ovog rada bio je:

- pripremiti nanočestice bakrovog(II) oksida
- ispitati strukturu i sastav pripremljenih nanočestica bakrovog(II) oksida
- ispitati antimikrobno djelovanje dobivenog uzorka

3.2. Materijali

Natrijev hidroksid (kaustična soda ili lužina) korozivna je bijela kristalna krutina bez mirisa molekulske formule NaOH i molekulske mase 39,997 g mol⁻¹. Higroskopna je tvar. Kada se otopi u vodi ili neutralizira kiselinom, oslobađa velike količine toplinske energije pa je potrebno pažljivo rukovanje. Koristi se u izradi sapuna, papira, eksploziva, bojila i naftnih proizvoda kao i pri obradi tkanine, pranju i izbjeljivanju. Također je prisutan u sredstvima za čišćenje odvoda i pećnica. U tablici broj 1 prikazana su svojstva natrijevog hidroksida. [20]

Tablica 1. Svojstva natrijevog hidroksida [20]

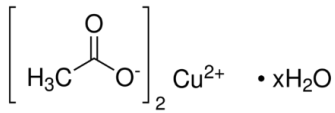

Struktura molekule NaOH	Molekulska formula	NaOH
	<i>M</i> , g mol ⁻¹	39,997
	Izgled	Bijela kristalna krutina
	<i>T_v</i> , °C	1388
	<i>T_t</i> , °C	323
	Piktogrami	

Bakrov acetat monohidrat

Bakrov(II) acetat monohidrat je zelenoplavi kristal bez mirisa, molekulske mase 199,65 g mol⁻¹. Topljiv je u alkoholu, a slabo topiv u eteru i glicerolu. Bakrov(II) acetat monohidrat ima široku primjenu, koristi se kao fungicid, insekticid te je katalizator visoke čistoće (99,999%) za organske reakcije. Acetati su izvrsni

prekursori za proizvodnju spojeva ultra visoke čistoće, katalizatora i nanomaterijala. U tablici broj 2 prikazana su svojstva bakrova(II) acetata monohidrata. [21]

Tablica 2. Svojstva bakrova(II) acetata monohidrata [21]

Struktura molekule barova(II) monohidrata	molekule acetata	Molekulska formula	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		$M, \text{ g mol}^{-1}$	199,65
		Izgled	Zelenoplavi kristali
		$T_v, ^\circ\text{C}$	240
		$T_t, ^\circ\text{C}$	116
		Piktogrami	

Korištene kemikalije bile su analitičke čistoće:

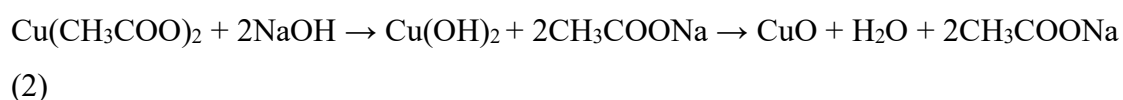
1. Natrijev hidroksid, Gram-Mol, Hrvatska
2. Bakrov(II) acetat monohidrat, Carlo Erba, Njemačka

3.3. Priprema nanočestica bakrova(II) oksida

Nanoštapići CuO pripremljeni su jednostavnom sonokemijskom metodom iz prekursora bakrova(II) acetata monohidrata i natrijeva hidroksida. Pripremljena je vodena otopina bakrova(II) acetata monohidrata koncentracije 0,2 M otapanjem 1,99 g bakrova(II) acetata monohidrata u 50 ml destilirane vode, dok se 25 ml vodene otopine natrijevog hidroksida koncentracije 0,8 M pripremi otapanjem 0,8 g natrijeva hidroksida u 25 ml destilirane vode. Prije početka reakcije provedeno je zasebno miješanje otopina u trajanju od 30 minuta pri 300 okretaja po minuti kako bi se osiguralo potpuno otapanje prekursora. Nakon miješanja otopina natrijevog hidroksida dokapavana je u otopinu bakrova(II) acetata monohidrata kap po kap. Tokom dokapavanja brzina miješanja povećana je na 600 okretaja u minuti kako bi se spriječilo lokalno prezasićenje. Kada je cijeli volumen natrijevog hidroksida dodan u bakrov(II) acetat monohidrat miješanje je nastavljeno istom brzinom kako bi se osigurala homogenost otopine. Dobivena otopina plave je boje te je u nju uronjena ultrazvučna sonda snage 500 W kojom je provedena sonifikacija u trajanju od jednog sata pri sobnoj temperaturi i 60% amplitude.

Dobiveni crni uzorak ispiran je u tri ciklusa. Prva dva ciklusa sastojala su se od ispiranja s destiliranom vodom, dok je treći ciklus ispiranja izvršen s etanolom. Nakon što je dodana tekućina koja služi za ispiranje, uzorak se stavlja u ultrazvučnu kupelj na 5 minuta te se nakon ultrazvučne kupelji 5 minuta centrifugira brzinom od 3500 okretaja po minuti. Dobiveni talog prebaci se u Petrijevu zdjelicu te se uzorak suši preko noći na temperaturi od 80 °C.

Mehanizam reakcije nastanka bakrenog(II) oksida prikazan je kemijskom jednačicom (2)



Koncentracija NaOH je vrlo važan parametar u reakciji formiranja CuO nanoštapića, budući da Cu(OH)₂ klasteri mogu u otopini djelovati kao nukleacijske jezgre za rast CuO nanoštapića. Za vrijeme sonokemijskog procesa rasta, klasteri Cu(OH)₂ se otapaju pod djelovanjem ultrazvučnih vibracija na sobnoj temperaturi. Kada koncentracije Cu²⁺ i OH⁻ dosegnu kritičnu vrijednost prezasićenja, počinje spontano stvaranje nukleusa CuO u vodenoj kompleksnoj otopini, a kako bi nanočestice CuO smanjile slobodnu energiju površine one se spajaju. Tendencija spajanja nanočestica CuO pripisuje se višoj energiji atoma na površini u odnosu na one u nutrašnjosti kristala. Prilikom same ugradnje u kristalnu rešetku nanoštapića dolazi do reakcije dehidracije. [22]

3.4. Karakterizacija nanočestica bakrova(II) oksida

Pripravljen uzorak karakterizan je rendgenskom difrakcijskom analizom, infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom, termogravimetrijskom analizom, pretražnom elektronskom mikroskopijom, energetski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom, mikroskopom atomskih sila te je ispitano antimikrobno djelovanje.

3.4.1. Rendgenska difrakcijska analiza na prahu

Instrument za analizu bio je Shimadzu XRD 6000 difraktometar s CuK α zračenjem. Napon tijekom mjerenja bio je 40 kV a jačina struje 30 mA. Korišten je

koračni način prikupljanja podataka u kojem je korak iznosio $0,02^\circ 2\theta$ s zadržavanjem od 0,6 s. Uzorci su snimani od 20 do $80^\circ 2\theta$.

3.4.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Instrument za analizu bio je Bruker Vertex 70 spektrometar korišten u načinu prigušene totalne refleksije (ATR) na kojem su uzorci pritisnuti na dijamant te se mjerila apsorbancija s 64 snimanja u području od 400 do 4000 cm^{-1} sa spektralnom rezolucijom od 1 cm^{-1} .

3.4.3. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza provedena je u korundnom lončiću na NetzschSTA409 instrumentu. Brzina zagrijavanja iznosila je 10°C po minuti za temperaturni režim od 30°C do 1300°C uz protok sintetičkog zraka $30\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ i dušika $150\text{ cm}^3\text{min}^{-1}$.

3.4.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Morfologija uzoraka napravljena je na Tescan VEGA 3 mikroskopu u visokom vakuumu s radnim naponom od 10 kV . Kako bi se omogućilo snimanje nevodljivih uzoraka, uzorci su napareni sa zlatom i paladijem u Quorum SC 7620 instrumentu za depoziciju raspršivanjem.

3.4.5. Energetski razlučujuća rendgenska spektroskopija

Elementalna analiza napravljena je na instrumentu za analizu Oxford INCA X-sight. Uzorak je analiziran u visokom vakuumu pri radnom naponu od 10 kV .

3.4.6. Mikroskop atomskih sila

Karakterizacija je provedena na instrumentu CoreAFM (Nanosurf) pri standardnim uvjetima. Korišten je ne kontaktni način rada, s Tap300Al-G sondom čiji je vrh manji od 10nm, rezonantne frekvencije od 300 kHz te konstantom opruge 40 Nm^{-1} . Početni parametri skeniranja $1000 \times 1000 \text{ nm}$ površine uzorka bili su 60 % nominalne rezonantne frekvencije te vremenom odziva od 0,78 s.

4. Rezultati i rasprava

4.1. Pripravljena otopina za sonokemijsku sintezu

Na slici 7 prikazana je aparatura za sonokemijsku sintezu koja se sastoji od posude u kojoj se nalazi otopina dobivena miješanjem vodenih otopina NaOH i $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ te LSP-500 (Industrial Sonomechanics) sonde direktno uronjene u otopinu.



Slika 7. Otopina za sonokemijsku sintezu

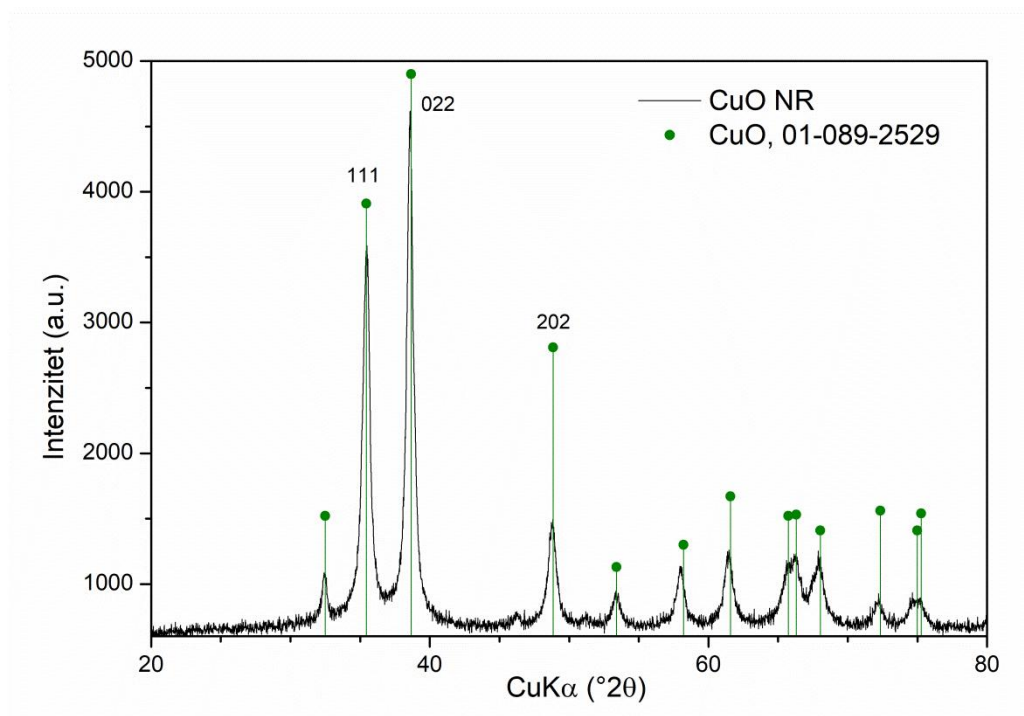
Nakon što je namještena amplituda od 60 % započeta je sonokemijska sinteza. Već nakon 5 minuta plava boja otopine mijenja se u crnu (slika 8). Promjena boje ukazuje na početak reakcije po jednadžbi 2. Trajanje sonokemijske sinteze iznosilo je 1 h.



Slika 8. Promjena boje reakcijske otopine

4.2. Karakterizacija uzorka

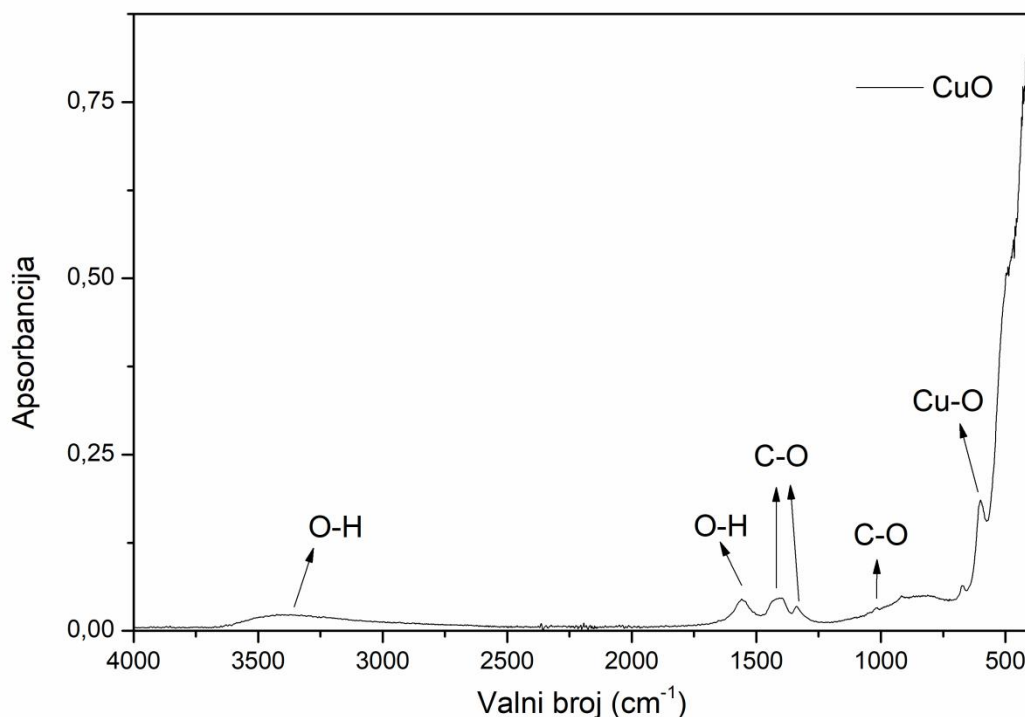
Slika 9 prikazuje difraktogram uzorka dobivenog sonokemijskom metodom. Usporedbom s ICDD bazom utvrđeno je da je sintezom nastao bakrov(II) oksid, CuO, ICDD kartica broj 89-2529. Tri najviša difrakcijska maksimuma indeksirana su Millerovim indeksima (111), (022) te (202). [23] Budući da nema drugih difrakcijskih maksimuma može se zaključiti da je bakrov(II) oksid jedina kristalna faza u uzorku.



Slika 9. Difraktogram pripravljenog uzorka

Veličine kristalita izračunate su koristeći Scherrerovu jednadžbu. Za izračun je korištena širina na pola visine (202) difrakcijskog maksimuma koji se javlja pri $48,79^{\circ} 2\theta$. Za određivanje veličine kristalita se uglavnom koriste maksimumi najvećeg intenziteta no s obzirom na blagu preklopljenost (111) i (022) maksimuma umjesto maksimuma (022) korišten je maksimum (202). Izračunate veličine kristalita iznose 19,2 nm što potvrđuje nano-karakter pripravljenog uzorka.

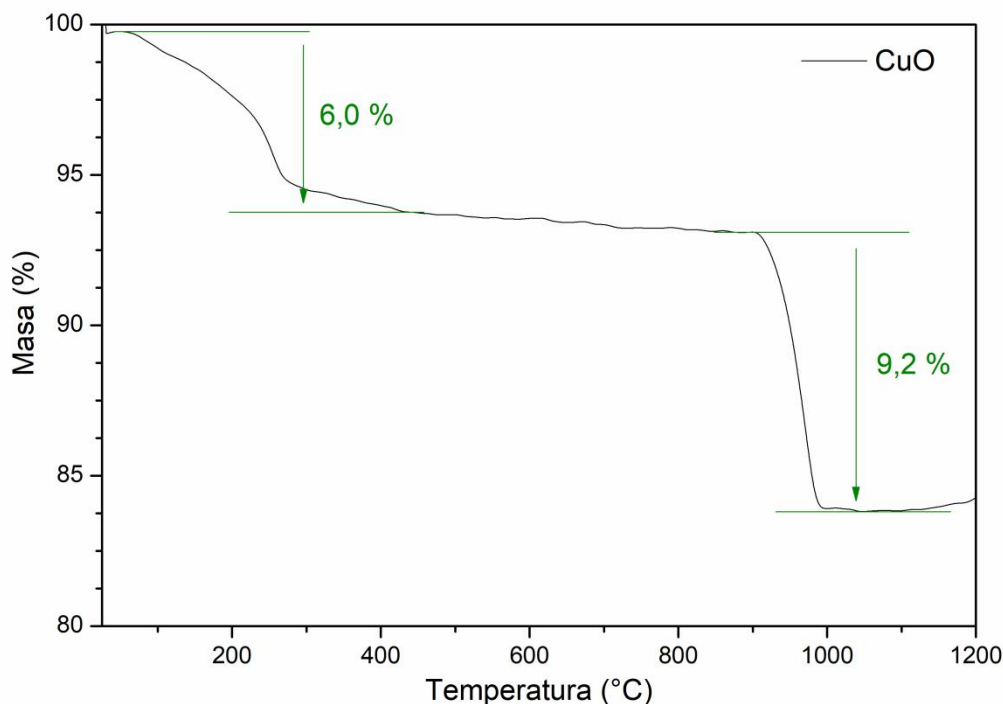
Na slici 10 prikazan je FTIR pripravljenog uzorka.



Slika 10. FTIR interferogram pripravljenog uzorka

Vibracije koje se mogu pripisati vezi Cu(II)-O nalaze se na valnim brojevima oko 600 cm⁻¹. Na intervalu od 3000 cm⁻¹ do 3600 cm⁻¹ nalazi se vrpca sa blagim vrhom na 3400 cm⁻¹. To područje odgovara adsorbiranim molekulama vode jer kristalni materijali, pogotovo oni nanodimenzija, mogu apsorbirati značajnu količinu vlage upravo zbog svoje male veličine odnosno velikog omjera površine i volumena. [24] Više vrpci vidljivih u rasponu od 1350 cm⁻¹ do 1700 cm⁻¹ rezultat su prisutnosti CO₂ i H₂O. [23] Međutim, moguće je da su neke od ovih vrpci indikacija prisustva zaostale organske faze.

Na slici 11 prikazana je termogravimetrijska krivulja za uzorak bakrova(II) oksida na kojoj su vidljiva dva područja značajnih gubitaka mase.



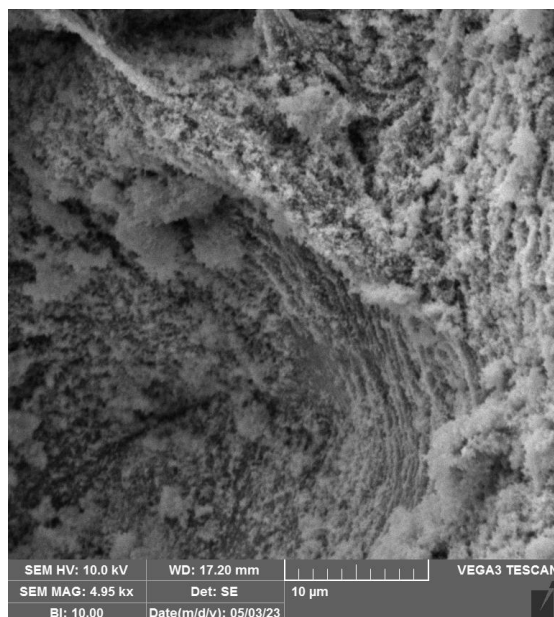
Slika 11. Termogravimetrijska krivulja pripravljenog uzorka

Prije prvog značajnijeg gubitka dolazi do isparavanju zaostale vode iz uzorka. Nakon isparavanja do temperature od 100 °C prisutna je promjena mase od 0,3 %. Slijedeći gubitak mase od 6,0 % posljedica je izgaranja organskih faza nastalih reakcijom sa završetkom pri otprilike 400 °C. Zadnja promjena mase uzrokovana je pretvorbom bakrova(II) oksida u bakrov(I) oksid. Reakcija je prikazana jednadžbom (3)



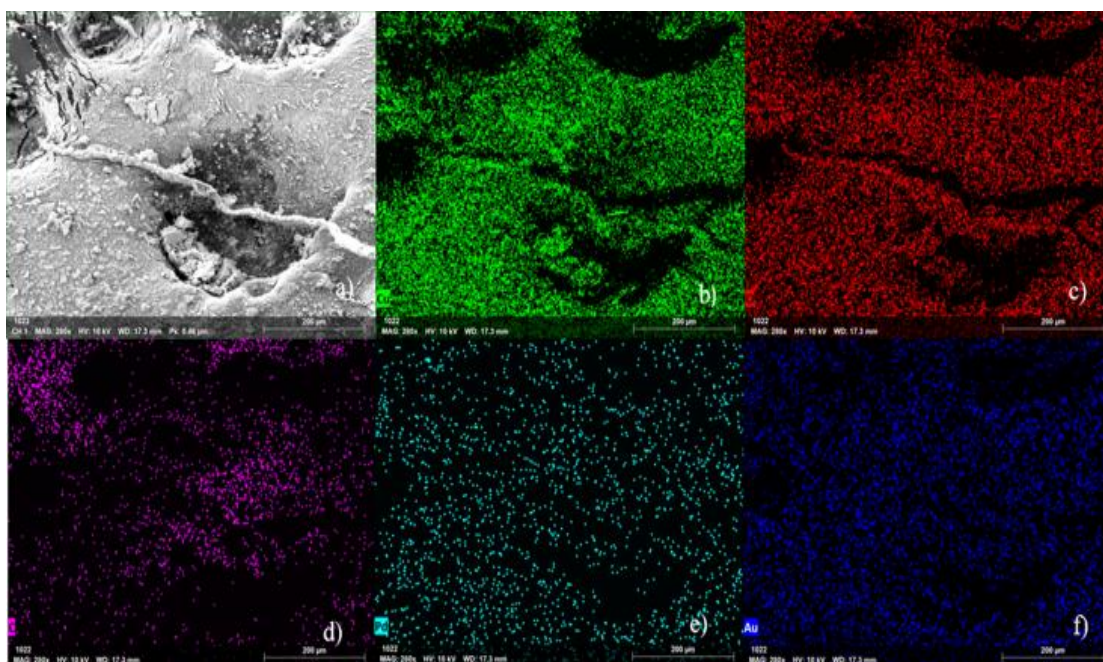
Ukupna molarna masa reaktanta iznosi 318 g mol^{-1} te pretvorbom u elementarni kisik kojemu je molarna masa 32 g mol^{-1} dolazi do smanjenja mase. Promjena mase prikazana u postocima iznosi 9,2 % što odgovara gubitku jednog kisika iz strukture budući da je $32/318 \approx 0,1$ dok 93 % ukupnog uzorka prije gubitka mase pri ~900 °C podijeljeno s 9,2 % gubitka mase također približno iznosi 0,1.

Morfologija površine dobivenih nanočestica bakrova(II) oksida analizirana je SEM analizom te je prikazana na slici 12.

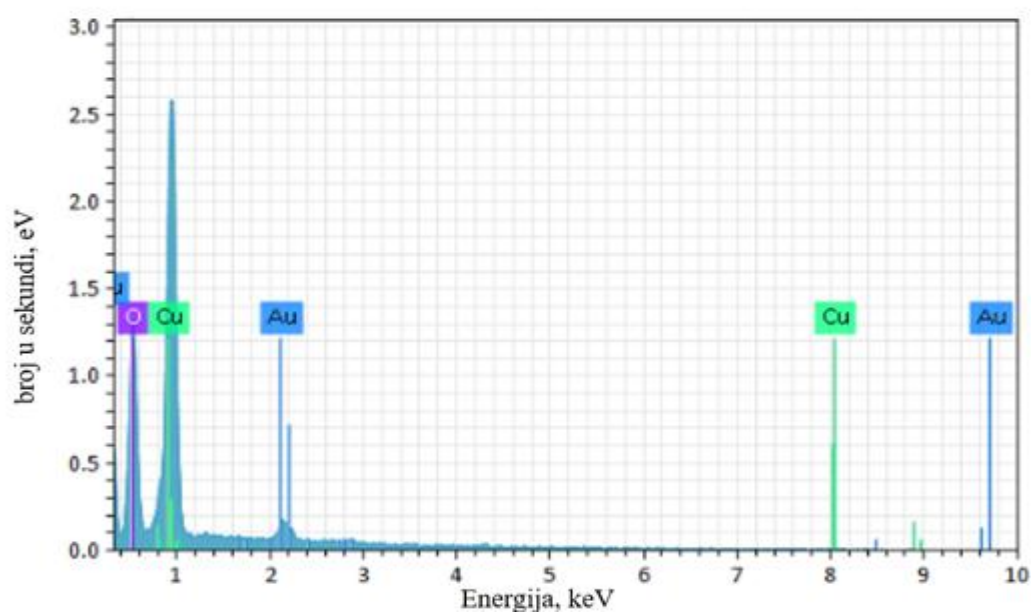


Slika 12. Morfologija nanočestica bakrova(II) oksida

Na slici su vidljiva područja sitnih nakupina nanočestica CuO. Vidljivo je da ovi aglomerati nisu kompaktni već izgledaju pahuljasto. SEM analiza nije pogodna za određivanje veličine čestica tako malih nanoobjekata kao što su nanočestice dobivene u ovom radu. Na slikama dobivenim EDS mapiranjem uzorka CuO može se razabrati da su u uzorku pojavljuju elementi bakar (b), kisik (c), ugljik (d) te paladij (e) i zlato (f). Zlato i paladij prisutni su na površini uzorka zbog neparivanja, dok je ugljik prisutan jer je praškasti uzorak nanesen na obostrano ljepljivu ugljičnu traku. Vidljivo je da se područja pojavljivanja bakra i kisika podudaraju, što je potvrda kemijskog sastava dobivene kristalne faze.



Slika 13. Rezultati SEM i EDS analize pripravljenog uzorka
 Grafički prikaz EDS analize nanočestica bakrova(II) oksida prikazan je na slici 14.

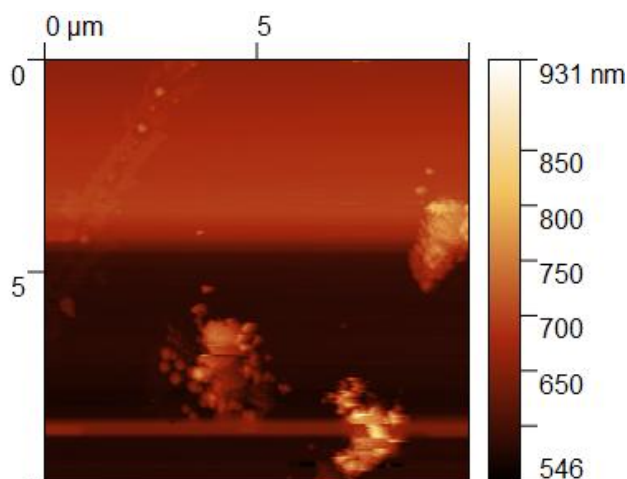


Slika 14. Grafički prikaz EDS analize pripravljenog uzorka
 U tablici broj 3 prikazani su podaci dobiveni EDS analizom pripravljenog uzorka.
 Tablica 3. Tablični prikaz EDS analize

Element	Atomski broj	Udio atoma %
Cu	29	40,15
O	8	57,87
Au	79	1,88

Iako bi skladno kemijskoj formuli CuO omjer bakra i kisika trebao biti 1:1, kisika je ipak nešto više. Razlog tome je to što je EDS površinska metoda, a s obzirom na to da nanomaterijali jako adsorbiraju vlagu i CO₂ iz zraka, to dovodi do povišene koncentracije kisika na površini. Zlato se također nalazi samo na površini, na koju je nanoseno neparavanjem, što je razlog nerealnog udjela zlata.

Feretovi promjeri izračunati su iz nasumično izabranih čestica bakrova(II) oksida iz uzorka s AFM mikroskopije te su rezultati prikazani u tablici 4.



Slika 15. Rezultat AFM analize pripremljenog uzorka

Tablica 4. Iznosi Feretovih promjera bakrova(II) oksida koristeći mikrografiju sa slike 15

Broj čestice	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Feretov promjer, μm	0,22	0,22	0,26	0,22	0,30	0,39	0,28	0,36	0,25	0,30	0,22	0,25

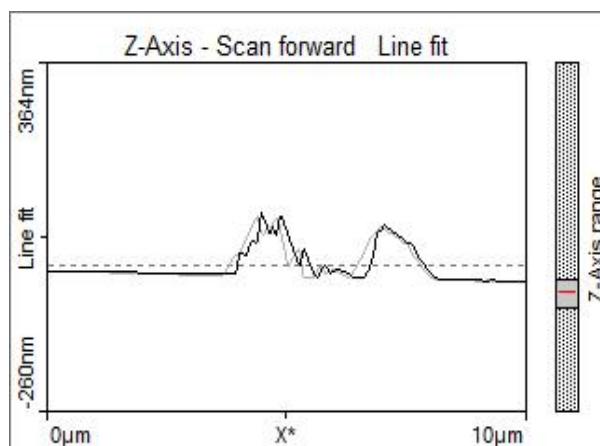
Aritmetički prosjek Feretovog promjera za uzorak CuO dobiven sonokemijskom metodom iznosi 272 nm. I iz AFM mikrografije i iz izračuna jasno je da se radi o aglomeratima nanočestica.

Tablica 5 prikazuje rezultate mjerenja visine.

Tablica 5 Rezultati mjerenja visine

Broj čestica	Visina,nm
1	58,2
2	105,4
3	107,8
4	44,8
5	36,4
6	21,8

Aritmetički prosjek vrijednosti dobivenih računanjem visine određene AFM analizom iznosi 62,4 nm. Vrlo vjerojatno je i ova vrijednost posljedica aglomeriranja nanočestica. Ukoliko gledamo visinu čestica kao relevantnu varijablu za procjenu veličine čestica, postoji velika razlika između procijenjene veličine čestica i izračunate veličine kristalita što može ukazivati na to da se jedna čestica sastoji od više kristalita.



Slika 16. Prikaz visinskog profila duž linije prikazane na slici 15

Antimikrobna svojstva određena su djelovanjem CuO nanočestica na različite bakterije i gljivice. Slika 17 prikazuje zone inhibicije nanočestica bakrovog oksida na bakterijama *Pseudomonas aeruginosa* i *Bacillus subtilis* nakon 24 h, te na gljivicama *Candida albicans* i *Aspergillus niger* nakon 72 h.



a) *Pseudomonas aeruginosa*



b) *Bacillus subtilis*



c) *Candida albicans*



d) *Aspergillus niger*

Slika 17. Prikaz zona inhibicija nanočestica CuO na bakterijama *Pseudomonas aeruginosa* i *Bacillus subtilis* te na gljivicama *Candida albicans* i *Aspergillus niger*.

U tablici 6 prikazana su antimikrobna djelovanja nanočestica bakrova(II) oksida različitih koncentracija na različitim bakterijama i gljivicama te su navedene zone inhibicije.

Tablica 6. Antimikrobno djelovanje nanočestica bakrova(II) oksida

Oznaka	Uzorak	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> /mm	<i>Bacillus subtilis</i> /mm	<i>Candida albicans</i> /mm	<i>Aspergillus niger</i> /mm
A	0,1 mg ^l ⁻¹	-	8	10	-
B	1 mg ^l ⁻¹	-	11	11	-
C	10 mg ^l ⁻¹	-	14	13	-
D	100 mg ^l ⁻¹	-	16	15	15

Budući da su nanočestice manje od bakterija, mogu prodrijeti u bakterije i ometati njihove funkcije na način da se pričvrste na funkcionalne domene vitalnih proteina i vezanjem na nukleinske kiseline, te mogu izazvati oksidativni stres. Kako se ovi poremećaji nakupljaju u mikroorganizmima, funkcionalnost i propusnost njihove membrane mogu se promijeniti, što u konačnici dovodi do njihovog ugibanja. [25]

Općenito s povećanjem koncentracije otopine bakrova(II) oksida povećava se antimikrobno djelovanje te se shodno tome povećava se zona inhibicije.

Rezultati pokazuju da su gram-pozitivni bakterijski sojevi bili osjetljiviji na nanočestice bakrova(II) oksida, dok su gram-negativni bakterijski sojevi bili otporni na nanočestice koncentracijama navedenim tablici 6. Dobiveni rezultati u skladu su s dosadašnjim istraživanjima. [2]

Budući da nanočestice bakrova(II) oksida koncentracija navedenih u tablici 6 nisu pokazivala antimikrobno djelovanje na Gram negativnu bakteriju *Pseudomonas aeruginosa*, napravljeno je novo ispitivanje s većim koncentracijama navedenima u tablici 7.

Tablica 7. Antimikrobno djelovanje nanočestica bakrova(II) oksida na bakterije pri većim koncentracijama otopine.

Oznaka	Uzorak	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> /mm	<i>Bacillus subtilis</i> /mm
A	250 mg ^l ⁻¹	-	18
B	500 mg ^l ⁻¹	-	22
C	750 mg ^l ⁻¹	-	25
D	1000 mg ^l ⁻¹	20	25

Tek pri koncentraciji 1000 mg l^{-1} nanočestice bakrova(II) oksida pokazuju antibakterijsko djelovanje prema Gram negativnoj bakteriji *Pseudomonas aeruginosa* te zona inhibicije iznosi 20 mm. Navedeni rezultati prikazani su slici 18. Zanimljivo je da je u ovom slučaju zona inhibicije relativno velika iako pri nižim koncentracijama inhibicija nije mjerljiva.



a) *Pseudomonas aeruginosa*



b) *Bacillus subtilis*

Slika 18. Prikaz zona inhibicija nanočestica bakrovog oksida na bakterijama *Pseudomonas aeruginosa* i *Bacillus subtilis* pri većim koncentracijama bakrova(II) oksida

5. Zaključak

Sonokemijskom sintezom pripravljene su nanočestice bakrova(II) oksida. Veličina kristalita sonokemijski pripremljenih nanočestica iznosi 19,2 nm. FTIR analiza potvrdila je prisutnost CuO te indicirala prisutnost organskih skupina prekursora. Nadalje, FTIR analiza je pokazala da uzorak na površini sadrži adsorbirane molekule H₂O i CO₂ iz zraka što nije čudno kada se radi o nanočesticama velikih specifičnih površina. Prisutnost adsorbirane vode u uzorku potkrepljuje i TGA analiza koja također indicira mali zaostatak organske faze, koja izgara do 400 °C. Najveći gubitak mase izazvan je kemijskom reakcijom odnosno pretvorbom bakrova(II) oksida u bakrov(I) oksid, što je na TGA krivulji vidljivo između 800 i 1000 °C. SEM mikrografije pokazale su da je uzorak jako aglomeriran, aglomerati nisu kompaktni već izgledaju pahuljasto, a EDS analiza pokazala je dobro slaganje sa stehiometrijom CuO. Vrijednosti veličina čestica dobivene računanjem Feretovog promjera s AFM mikrografija također su posljedica nakupina aglomeriranih nanočestica. Antimikrobno djelovanje pripremljenih nanočestica CuO dokazano je disk difuzijskim testom na bakterijama i gljivicama. Najslabije djelovanje zabilježeno je na bakteriji *Pseudomonas aeruginosa*, dok su podjednako dobri rezultati zabilježeni kod bakterije *Bacillus subtilis* i gljivice *Candida albicans*.

6. Popis simbola i kratica

Kratice:

AFM- engl. *Atomic force microscopy*, Mikroskop atomskih sila

ATR- engl. *Attenuated total reflection*, Prigušena totalna refleksija

EDS- engl. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, Energijsko-razlučujća rendgenska spektroskopija

FTIR- engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

ICDD- engl. *International Centre for Diffraction Data*, Međunarodni centar za difrakcijske podatke

SEM- engl. *Scanning electron microscope*, Pretražni elektronski mikroskop

TGA- engl. *Thermogravimetric analysis*, Termogravimetrijska analiza

XRD- engl. *X-ray diffraction*, Difrakcija rendgenskog zračenja

Simboli:

B - Širina na pola visine maksimuma

b - Instrumentalno proširenje,

d- Veličina kristalita

K - Faktor oblika

M, g mol⁻¹- Molarna masa

Tt, °C - Talište

Tv, °C - Vrelište

θ - Braggov kut

7. Literatura

1. S. Naz, A. Gul, M. Zia, R Javed, Synthesis, Biomedical Applications, and Toxicity of CuO Nanoparticles, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103 (2023), 1039-1061.
2. A.G. Kaningini, T. Mothalamme, G. K. More, K. C. Mohale, M. Maaza, Antimicrobial, Antioxidant, and Cytotoxic Properties of Biosynthesized Copper Oxide Nanoparticles (CuO-NPs) Using *Athrixia Phyllicoides* DC, *Heliyon*, 9, (2023), e15265, 1-8.
3. I. Abdullahi, S. Hashim, M. I. Sayyed, S. K. Ghoshal, Intense Up-Conversion Luminescence from Dy³⁺-doped Multi-Component Telluroborate Glass Matrix: Role of CuO Nanoparticles Embedment, *Heliyon*, 9, (2023) e15906, 1-17.
4. M. E. Grigore, E. R. Biscu, A. M. Holban, M. C. Gestal, A. M. Grumezescu, Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles, *Pharmaceuticals*, 9, 75, (2016), 1-14.
5. M. Chevallet, G. Veronesi, A. Fuchs, E. Mintz, I. Michaud-Soret, A. Deniaud, Impact of labile metal nanoparticles on cellular homeostasis Current developments in imaging, synthesis and applications, *Biochim Biophys Acta Gen Subj*, 1861, (2017), 1566-1577.
6. S. Naz, H. Shahzad, A. Ali, M. Zia, Nanomaterials as nanocarriers: a critical assessment why these are multi-chore vanquisher in breast cancer treatment, *Artif Cells Nanomed Biotechnol*, 46, 5, (2018), 899-916.
7. H. Khoshsang, K. Abbasi, A. Ghaffarinejad, Biosynthesis of ZnO and CuO Nanoparticles Using Sunflower Petal Extract, *Inorganic Chemistry Communications*, 155, 111083, (2023).
8. I. Ćorić, Sonokemijska sinteza i karakterizacija nanočestica ZrO₂, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, (2022), 1-52.
9. A. Rogina, L. Bauer Karakterizacija materijala: Difrakcija rendgenskog zračenja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (2022).
10. URL:<https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=52438> (pristup 24.7.2023)
11. S. Sathyanathan, S. Karthikeyan, K. Jayamoorthy, FTIR and multivariate analysis to study the effect of bulk and nano copper oxide on peanut plant leaves, *Journal of Science Advanced Materials and Devices*, 1, 3, (2016), 343-350.

- 12..URL:<https://courses.lumenlearning.com/suny-mcc-organicchemistry/chapter/infrared-spectroscopy/> pristup (24.7.2023.).
13. D. Mutavdžić Pavlović, 11. Predavanje Termičke metode analize, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (2022).
- 14.M. M. El-Toony, H. A. S. Aly, Trapping of Alpha Particles and Radon using Epoxy/Poly Vinyl Acetate Blend Foam, *Journal of Material Sciences & Engineering*, 1, 1, (2016), 1-7.
15. L. Šimeg, “Primjena elektronske mikroskopije u karakterizaciji prirodnih materijala”, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, (2014), 1-37.
16. C. Guaita, SEM exploration of carbonaceous chondrites, *Memorie della Supplementi*, 20, (2012), 74-83.
17. URL: <https://www.npl.co.uk/surface-technology/atomic-force-microscopy-guide>, National Physical Laboratory, Hampton Road, Teddington, Middlesex, United Kingdom, TW11 0LW, Atomic Force Microscopy (pristup 15.8.2023.).
18. URL: <https://microbiologynote.com/hr/mikroskop-atomske-sile-afm/> (pristup 15.8.2023.).
19. P. Yugandhar, T. Vasavi, Rao Y. Jayavardhana, P. Uma Maheswari Devi, G. Narasimha, N. Savithamma, Cost effective, green synthesis of copper oxide nanoparticles using fruit extract of *Syzygium alternifolium* (Wt.) Walp, characterization and evaluation of antiviral activity, *Journal of Cluster Science*, 29, (2018), 743-755.
20. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-hydroxide> (pristup 15.08.2023).
- 21.URL:<https://www.carlroth.com/medias/SDB-HN30-HR-HR.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyOTEyMzR8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oMWMvaDIwLzkwMzgxNjIyMzEzMjYucGRmfDNhMGM1NjI5MDQzNzVkYzllMzYxZmIxY2U4MmQzNGVhYjFhYWJkMTBhZjJiYzVjNTZhOGU5YjNhMjFjMDNjMzg> (pristup 15.08.2023).
22. S. Sonia, N. D. Jayram, P. Suresh Kumar, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, C. Viswanathan, Effect of NaOH Concentration on Structural, Surface and Antibacterial Activity of CuO Nanorods Synthesized by Direct Sonochemical Method, *Superlattices and Microstructures*, 66, (2014), 1-9.

23. P. K. Singh, A. K. Das, G. Hatui, G. C. Nayak, Shape controlled green synthesis of CuO nanoparticles through ultrasonic assisted electrochemical discharge process and its application for supercapacitor, *Materials Chemistry and Physics*, 198, (2017), 16-34.
24. A. Asha Radhakrishnan, B. Baskaran Beena, Structural and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles, *Indian Journal of Advances in Chemical Science* 2 , 2, (2014) , 158-161.
25. A. Yousefinia, M. Khodadadi, S Mortazavi-Derazkola, An Efficient Biosynthesis of Novel ZnO/CuO Nanocomposites Using Berberis Vulgaris Extract (ZnO/CuO@BVENCs) for Enhanced Photocatalytic Degradation of Pollution, Antibacterial and Antifungal Activity, *Environmental Technology & Innovation*, 32, (2023), 1-14.

Životopis

Ivan Borić [REDACTED] Osnovnoškolsko obrazovanje stekao je u područnoj školi Greda te osnovnoj školi Sela, nakon koje 2016. godine upisuje prirodoslovno-matematičku gimnaziju u Sisku. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu upisuje 2020. godine. Stručnu praksu odrađuje 2023. godine u d.o.o. Sisački vodovod u laboratoriju za analizu i kontrolu vode.