



УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ



Светлана В. Дмитривић

**НОВИ НАНОСТРУКТУРНИ КОМПОЗИТНИ
МАТЕРИЈАЛИ НА БАЗИ ПАУКОВЕ
МРЕЖЕ: ДОБИЈАЊЕ, СТРУКТУРНА,
МОРФОЛОШКА, ЛУМИНЕСЦЕНТНА И
МАГНЕТНА СВОЈСТВА МАТЕРИЈАЛА**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Ниш, 2019.



УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ



Светлана В. Дмитривић

**НОВИ НАНОСТРУКТУРНИ КОМПОЗИТНИ
МАТЕРИЈАЛИ НА БАЗИ ПАУКОВЕ
МРЕЖЕ: ДОБИЈАЊЕ, СТРУКТУРНА,
МОРФОЛОШКА, ЛУМИНЕСЦЕНТНА И
МАГНЕТНА СВОЈСТВА МАТЕРИЈАЛА**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Текст ове докторске дисертације ставља се на увид јавности,
у складу са чланом 30., став 8. Закона о високом образовању
("Сл. гласник РС", бр. 76/2005, 100/2007 – аутентично тумачење, 97/2008, 44/2010,
93/2012, 89/2013 и 99/2014)

НАПОМЕНА О АУТОРСКИМ ПРАВИМА:

Овај текст сматра се рукописом и само се саопштава јавности (члан 7. Закона о ауторским
и сродним правима, "Сл. гласник РС", бр. 104/2009, 99/2011 и 119/2012).

**Ниједан део ове докторске дисертације не сме се користити ни у какве сврхе,
осим за упознавање са њеним садржајем пре одбране дисертације.**

Ниш, 2019.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS



Svetlana V. Dmitrović

**NEW NANOSTRUCTURED COMPOSITE
SPIDER SILK BASED MATERIALS:
PREPARATION, STRUCTURAL,
MORPHOLOGICAL, LUMINESCENT AND
MAGNETIC PROPERTIES OF THE
MATERIALS**

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2019.

МЕНТОР:

др Александра Р. Зарубица

редовни професор Природно-математичког факултета, Департмана за хемију,
Универзитета у Нишу

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

др Марјан Ранђеловић

ванредни професор Природно-математичког факултета, Департмана за хемију,
Универзитета у Нишу

др Владимир Жикић

редовни професор Природно-математичког факултета, Департмана за биологију и
екологију, Универзитета у Нишу

др Марко Николић

виши научни сарадник Института за физику, Универзитета у Београду

др Радомир Љупковић

научни сарадник Природно-математичког факултета, Департмана за хемију,
Универзитета у Нишу

Датум одбране:



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број,	
Тип документације, ТД:	Монографска
Тип записа, ТЗ:	текстуални / графички
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Светлана В. Дмитривић
Ментор, МН:	Александра Р. Зарубица
Наслов рада, НР:	НОВИ НАНОСТРУКТУРНИ КОМПОЗИТНИ МАТЕРИЈАЛИ НА БАЗИ ПАУКОВЕ МРЕЖЕ: ДОБИЈАЊЕ, СТРУКТУРНА, МОРФОЛОШКА, ЛУМИНЕСЦЕНТНА И МАГНЕТНА СВОЈСТВА МАТЕРИЈАЛА
Језик публикације, ЈП:	Српски
Језик извода, ЈИ:	српски/енглески
Земља публикавања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје,	Србија
Година, ГО:	2019.
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, ФО: <small>(поглавља/страна/</small>	11 поглавља; 172 стране; 248 референци; 8 табела; 50 слика
Научна област, НО:	Хемија
Научна дисциплина, НД:	Примењена и индустријска хемија
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Влакна паукове мреже, калцит, церијум(IV)-оксид, еуропијум, магхемит, магнезијум-оксид, магнезијум-хидроксид, биоминерализација, луминесценција, магнетне особине
УДК	542.06 : [595.44 + 678 - 1]
Чува се, ЧУ:	Библиотека
Важна напомена, ВН:	Дисертација је део истраживања пројекта ИИИ 45012 МПНТР РС. Коришћене лабораторије: Лабораторија за материјале ИНН „Винча“, Лабораторија за теоријску физику и физику кондензоване материје ИНН „Винча“, Лабораторија Института за Физику у Београду, Лабораторија Института за мултидисциплинарна истраживања у Београду, Лабораторија Технолошко-металуршког факултета у Београду, Центар за

	<p>микроскопију и микроанализу Института „Јожеф Штефан“ у Љубљани (Словенија), Лабораторија Кипарског Технолошког Универзитета у Лемесосу (Кипар).</p>
<p>Извод, ИЗ:</p>	<p>У оквиру ове докторске дисертације, влакна паукове мреже изабрана су као модел систем за синтезу нових композитних материјала. Влакна су коришћена као матрица за биоминерализацију, облагање различитим наночестицама и као матрица за синтезу чистих неорганских влакана.</p> <p>Имитацијом процеса биоминерализације, добијена су влакна обложена калцитом. Урађена је комплетна физичко-хемијска карактеризација овог материјала, као и процена оптималног временског интервала биоминерализације.</p> <p>Једноставном методом преципитације добијена су влакна обложена чистим и Eu^{3+} допираним церијум(IV)-оксидом (CeO_2). На основу експерименталних резултата, добијених скенирајућом електронском микроскопијом, одређена је оптимална концентрација полазних реактаната за допирање еуропијумом. Поред комплетне физичко-хемијске карактеризације материјала, испитане су и луминесцентне особине композитног материјала обложеног допираним CeO_2.</p> <p>На сличан начин, преципитационим третманом добијена су влакна обложена наночестицама $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Урађена је комплетна физичко-хемијска карактеризација и испитане су магнетне особине овог материјала.</p> <p>Калцинацијом магнезијумових соли у присуству влакана паукове мреже добијен је магнезијум-оксид у форми влакана, при чему су димензије материјала дефинисане димензијама природних влакана. Хидратацијом влакана MgO, добијен је магнезијум-хидроксид ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), при чему су испитивани различити параметри добијања, као што су температура и инкубациони период.</p> <p>Додатно, у оквиру тезе урађене су теоријске калкулације CeO_2 система у циљу процене његових електронских, еластичних и механичких особина у функцији притисака у опсегу 0-100 GPa.</p>
<p>Датум прихватања теме, ДП:</p>	<p>05.04.2018.</p>
<p>Датум одбране, ДО:</p>	
<p>Чланови</p>	<p>Председник:</p> <p>Члан:</p> <p>Члан</p> <p>Члан</p> <p>Члан, ментор:</p>



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	Monograph
Type of record, TR :	textual / graphic
Contents code, CC :	doctoral dissertation
Author, AU :	Svetlana V. Dmitrović
Mentor, MN :	Aleksandra R. Zarubica
Title, TI :	NEW NANOSTRUCTURED COMPOSITE SPIDER SILK BASED MATERIALS: PREPARATION, STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL, LUMINESCENT AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE MATERIALS
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian/English
Country of publication, CP :	Serbia
Locality of publication, LP :	Serbia
Publication year, PY :	2019.
Publisher, PB :	author's reprint
Publication place, PP :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, PD : <small>(chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)</small>	11 chapters; 172 pages; 248 ref.; 8 tables, 50 pictures
Scientific field, SF :	Chemistry
Scientific discipline, SD :	Applied and Industrial Chemistry
Subject/Key words, S/KW :	Spider silk, calcite, cerium(IV)-oxide, europium, maghemite, magnesium-oxide, magnesium-hydroxide, biomineralization, luminescence, magnetic properties
UC	542.06 : [595.44 + 678 - 1]
Holding data, HD :	Library
Note, N :	This dissertation is part of the research performed within the project III 45012. Laboratories used: Department of Materials of Institute for Nuclear Sciences "Vinča" in Belgrade, Department of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics of Institute for Nuclear Sciences "Vinča" in Belgrade, Laboratories of Institute of Physics in Belgrade, Laboratories of Institute for Multidisciplinary Research in Belgrade, Laboratories of Faculty of Technology and Metallurgy in

	Belgrade, Center for Electron Microscopy and Microanalysis at Jožef Štefan Institute in Ljubljana (Slovenia), Laboratory of Cyprus University of Technology in Lemesos (Cyprus).										
Abstract, AB :	<p>Within this doctoral dissertation, spider silk fibers have been chosen as a model system for synthesis new composite materials. The fibers were used as a template for biomineralization, coating with different nanoparticles, as well as template for synthesis pure inorganic fibers.</p> <p>By imitating biomineralization process, fibers coated with pure and Eu^{3+} doped cerium(IV)-oxide (CeO_2) were obtained. Based on the experimental results obtained by scanning electron microscopy, the optimal concentration of starting material for subsequent europium doping has been determined. Besides complete physico-chemical characterization of the material, luminescent properties of composite material coated with europium doped ceria were investigated.</p> <p>Similarly, fibers coated with $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles were obtained by precipitation treatment. Complete physico-chemical, as well as magnetic properties were explored.</p> <p>By calcination of magnesium salts in the presence of spider silk fibers, fiber-shaped magnesium oxide was obtained, while dimensions of materials were defined with dimensions of natural fibers. By subsequent calcination of MgO fibers, magnesium-hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) was formed, while different obtaining parameters like temperature and incubation period were examined.</p> <p>Additionally, within dissertation, theoretical calculations of CeO_2 system were done in order to estimate its electronic, elastic and mechanical properties in function of pressures in the range 0-100 GPa.</p>										
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	05.04.2018.										
Defended on, DE :											
Defended Board, DB :	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; padding: 2px;">President:</td> <td style="padding: 2px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Member:</td> <td style="padding: 2px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Member:</td> <td style="padding: 2px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Member:</td> <td style="padding: 2px;"></td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Member, Mentor:</td> <td style="padding: 2px;"></td> </tr> </table>	President:		Member:		Member:		Member:		Member, Mentor:	
President:											
Member:											
Member:											
Member:											
Member, Mentor:											

Подаци о докторској дисертацији

Ментор: др Александра Зарубица, редовни професор, Департман за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу

Наслов: Нови наноструктурни композитни материјали на бази паукове мреже: Добијање, структурна, морфолошка, луминесцентна и магнетна својства материјала

У оквиру ове докторске дисертације, влакна паукове мреже изабрана су као модел систем за синтезу нових композитних материјала. Влакна су коришћена као матрица за биоминерализацију, облагање различитим наночестицама и као матрица за синтезу чистих неорганских влакана.

Имитацијом процеса биоминерализације, добијена су влакна обложена калцитом. Урађена је комплетна физичко-хемијска карактеризација овог материјала, као и процена оптималног временског интервала биоминерализације.

Једноставном методом преципитације добијена су влакна обложена чистим и Eu^{3+} допираним церијум(IV)-оксидом (CeO_2). На основу експерименталних резултата, добијених скенирајућом електронском микроскопијом, одређена је оптимална концентрација полазних реактаната за допирање еуропијумом. Поред комплетне физичко-хемијске карактеризације материјала, испитане су и луминесцентне особине композитног материјала обложеног допираним CeO_2 .

На сличан начин, преципитационим третманом добијена су влакна обложена наночестицама $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Урађена је комплетна физичко-хемијска карактеризација и испитане су магнетне особине овог материјала.

Калцинацијом магнезијумових соли у присуству влакана паукове мреже добијен је магнезијум-оксид у форми влакана, при чему су димензије материјала дефинисане димензијама природних влакана. Хидратацијом влакана MgO , добијен је магнезијум-хидроксид ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), при чему су испитивани различити параметри добијања, као што су температура и инкубациони период.

Додатно, у оквиру тезе урађене су теоријске калкулације CeO_2 система у циљу процене његових електронских, еластичних и механичких особина у функцији притисака у опсегу 0-100 GPa.

Научна област:	Хемија
Научна дисциплина:	Примењена и индустријска хемија
Кључне речи:	Влакна паукове мреже, калцит, церијум(IV)-оксид, еуропијум, магхемит, магнезијум-оксид, магнезијум-хидроксид, биоминерализација, луминесценција, магнетне особине
УДК:	542.06 : [595.44 + 678 - 1]
CERIF класификација:	T 150 Технологија материјала; T 151 Оптички материјали; T 152 Композитни материјали, T 153 Керамички и прашкасти материјали; T 390 Технологија полимера, биополимери; T 490 Биотехнологија
Тип лиценце Креативне заједнице:	CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	Dr. Aleksandra Zarubica, Full professor, Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematics, University of Niš
Title:	New nanostructured composite spider silk based materials: Preparation, structural, morphological, luminescent and magnetic properties of the materials
Abstract:	<p>Within this doctoral dissertation, spider silk fibers have been chosen as a model system for synthesis new composite materials. The fibers were used as a template for biomineralization, coating with different nanoparticles, as well as template for synthesis pure inorganic fibers.</p> <p>By imitating biomineralization process, fibers coated with pure and Eu^{3+} doped cerium oxide (CeO_2) were obtained. Based on experimental results obtained by scanning electron microscopy, the optimal concentration of starting material for subsequent europium doping has been determined. Besides complete physico-chemical characterization of the material, luminescent properties of composite material coated with europium doped ceria were investigated.</p> <p>Similarly, fibers coated with $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles were obtained by precipitation treatment. Complete physico-chemical, as well as magnetic properties were explored.</p> <p>By calcination of magnesium salts in the presence of spider silk fibers, fiber-shaped magnesium oxide was obtained, while dimensions of materials were defined with dimensions of natural fibers. By subsequent calcination of MgO fibers, magnesium hydroxide ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) was formed, while different obtaining parameters like temperature and incubation period were examined.</p> <p>Additionally, within dissertation, theoretical calculations of CeO_2 system were done in order to estimate its electronic, elastic and mechanical properties in function of pressures in the range 0-100 GPa.</p>
Scientific Field:	Chemistry
Scientific Discipline:	Applied and Industrial Chemistry
Key Words:	Spider silk, calcite, cerium(IV)-oxide, europium, maghemite, magnesium-oxide, magnesium-hydroxide, biomineralization, luminescence, magnetic properties
UDC:	542.06 : [595.44 + 678 - 1]

CERIF
Classification:

T 150 Material technology; T 151 Optical materials; T 152 Composite materials; T 153 Ceramic materials and powders; T 390 Polymer technology, biopolymers; T 490 Biotechnology

Creative
Commons
License Type:

CC BY-NC-ND

Ова докторска дисертација је урађена у оквиру истраживања на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја ИИИИ 45012, под називом „Синтеза, процесирање и карактеризација наноструктурних материјала за примену у области енергије, механичког инжењерства, заштите животне средине и биомедицине“. Израдом овог рада руководили су проф. др Александра Зарубица, редовни професор Природно-математичког факултета у Нишу и др Бранко Матовић, научни саветник ИИИИ „Винча“.

Проф. др Александри Зарубици најискреније се захваљујем, пре свега, што је прихватила да буде ментор ове докторске дисертације, на великом залагању и стручној помоћи током њене израде, корисним дискусијама и саветима током рада и свеобухватној подрици.

Др Бранку Матовићу најискреније се захваљујем на огромној помоћи током израде ове докторске дисертације, као и на несебичној подрици коју ми је пружио, како у научно-истраживачком раду, тако и у животу.

Синтеза и већи део карактеризације материјала обухваћених овом дисертацијом је урађен у Лабораторији за материјале 170, Института за нуклеарне науке „Винча“. Део микроструктурне анализе материјала урађен је у Центру за микроскопију и микроанализу Института „Јозеф Штефан“ у Љубљани (Словенија) и Кипарском Технолошком Универзитету, Лемесос (Кипар). Овом приликом, најсрдачније се захваљујем др Биљани Бабић (Институт за физику у Београду), др Војиславу Спасојевићу (Лабораторија за физику кондензоване материје ИИИИ „Винча“), др Марку Николићу (Институт за физику у Београду), др Браниславу Јеленковићу (Институт за физику у Београду), др Горану Бранковићу (Институт за мултидисциплинарна истраживања у Београду) и др Бојану Јокићу (Технолошко-металуришки факултет у Београду) на омогућеном експерименталном раду и размени мишљења.

Захваљујем се др Јелени Загорац, научном сараднику ИИИИ „Винча“ на пруженој помоћи при теоријским истраживањима особина материјала.

Захваљујем се и др Надежди Станковић, научном сараднику ИИИИ „Винча“ на помоћи при тумачењу резултата трансмисионе електронске микроскопије.

Захваљујем се драгим колегиницама и колегама из Лабораторије за материјале ИНН „Винча“ на стручној и пријатељској подршци коју су ми пружили приликом реализације ове дисертације.

На крају, желим да се захвалим породици и пријатељима, а пре свега својој мајци Марини, брату Стевану, сестри Тамари, супругу Владимиру и сину Војину, за сву љубав и подршку коју осећам на сваком кораку.

Садржај

1. Увод	1
2. Теоријски део	5
2.1. Влакна паукове мреже	6
2.1.1. <i>Врсте паукових мрежа</i>	7
2.1.2. <i>Састав влакана паукове мреже</i>	9
2.1.3. <i>Типови влакана паукове мреже</i>	10
2.1.4. <i>Механичке особине влакана паукове мреже</i>	14
2.1.5. <i>Производња протеина паучине рекомбинантном ДНК технологијом</i>	18
2.1.6. <i>Природа процес производње влакана паукове мреже</i>	21
2.1.7. <i>Примена материјала на бази паукове мреже</i>	22
2.1.8. <i>Историјски развој материјала на бази влакана/свиле за примену у биомедицини</i>	25
2.1.9. <i>Савремена примена материјала на бази паукове мреже у биомедицини</i>	27
2.2. Основни концепт биоминерализације	31
2.2.1. <i>Биокерамички материјали</i>	33
2.2.2. <i>Влакна паукове мреже као органска компонента биоминерала</i>	34
2.3. Физичке и хемијске особине CaCO_3	35
2.4. Физичке и хемијске особине CeO_2	38
2.4.1. <i>Eu^{3+} као допант у кристалној решетки CeO_2</i>	39
2.5. Физичке и хемијске карактеристике магхемита	42
2.5.1. <i>Магнетне гвожђе(III)-оксид наночестице као компоненте МЕМС-а</i>	44
2.6. Физичке и хемијске карактеристике MgO	44
2.7. Физичке и хемијске карактеристике Mg(OH)_2	45
2.8. Основе теоријских метода	46
2.8.1. <i>Теорија функционала густине (DFT)</i>	48
2.8.2. <i>Базични сетови</i>	49
2.8.3. <i>Рачунање механичких и електронских особина CeO_2</i>	49
3. Експериментални део	51
3.1. Добијање материјала на бази паукове мреже	52

3.1.1. Сакупљање влакана паукове мреже	52
3.1.2. Добијање композита ВПМ и CaCO_3	53
3.1.3. Добијање ВПМ обложених CeO_2 и Eu^{3+} допираним CeO_2	54
3.1.4. Добијање ВПМ обложених наночестицама $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	55
3.1.5. Синтеза влакана MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ коришћењем ВПМ као матрице	57
3.2. Физичко-хемијска карактеризација материјала на бази паукове мреже.....	57
3.2.1. Рендгенска дифракциона анализа узорака	57
3.2.2. Микроструктурна и морфолошка анализа узорака применом скенирајуће електронске микроскопије, енергетске дисперзионе спектроскопије, трансмисионе електронске микроскопије и електронске дифракције са одабране површине узорка	59
3.2.3. Карактеризација површинских својстава материјала применом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом.....	60
3.3.4. Карактеризација луминесцентних својстава материјала	60
3.2.5. Карактеризација магнетних својстава материјала.....	61
4. Резултати и дискусија.....	62
4.1. Физичко-хемијска карактеризација природних влакана паукове мреже.....	63
4.1.1. Структурна својства природних влакана паукове мреже	63
4.1.2. Морфолошка својства природних влакана паукове мреже	64
4.1.3. Површинска својства природних влакана паукове мреже.....	65
4.2. Физичко-хемијска карактеризација композита влакана паукове мреже и CaCO_3.....	66
4.2.1. Структурна својства композита влакана паукове мреже и CaCO_3	67
4.2.2. Површинска својства композита влакана паукове мреже и CaCO_3	68
4.2.3. Морфолошка својства композита влакана паукове мреже и CaCO_3	69
4.3. Физичко-хемијска карактеризација композита влакана паукове мреже и CeO_2	73
4.3.1. Морфолошка својства ВПМ обложених CeO_2	74
4.3.2. Структурна својства ВПМ обложених CeO_2 и Eu^{3+} допираним CeO_2	76
4.3.3. Морфолошка својства ВПМ обложених Eu^{3+} допираним CeO_2	81
4.3.4. Површинска својства узорака ВПМ обложених Eu^{3+} допираним CeO_2	84
4.3.5. Луминесцентна својства узорака ВПМ обложених Eu^{3+} допираним CeO_2	85
4.4. Физичко-хемијска карактеризација ВПМ обложених $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.....	88

4.4.1. Морфолошка својства ВПМ обложених $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	88
4.4.2. Структурна својства ВПМ обложених $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	93
4.4.3. Магнетна својства ВПМ обложених $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	94
4.5. Физичко-хемијска карактеризација MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ влакана добијених коришћењем влакана паукове мреже као матрице	96
4.5.1. Морфолошка својства влакана MgO добијених коришћењем ВПМ као матрице	96
4.5.2. Морфолошка својства влакана $\text{Mg}(\text{OH})_2$ добијених хидратацијом MgO влакана	98
4.5.3. Структурна својства MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ влакана добијених коришћењем влакана паукове мреже као матрице	101
4.6. Теоријско моделовање механичких и електронских особина CeO_2.....	104
5. Закључак	111
6. Литература	117
7. Извод.....	140
8. Summary.....	143
9. Биографија	146
10. Библиографија.....	148
11. Изјаве аутора	152

1. Увод

Брзина развоја различитих научних дисциплина последњих година поставља високе захтеве за иновационим материјалима, као и техникама њиховог добијања. Примена конвенционалних материјала у различитим технолошким и биомедицинским апликацијама често не задовољава потребне стандарде (због лоших механичких особина, екоотоксичности, слабе биолошке разградивости, немогућности минијатуризације, изазивања јаког имунолошког одговора, итд.) због чега постоји све већа потреба за новим функционалним материјалима који по својим особинама надмашују постојеће. При дизајнирању нових материјала, нарочит акценат је стављен на комбинацију материјала различитих особина и састава у циљу међусобног употпуњавања и постизања жељених својстава.

Прегледом литературе утврђено је да су влакна паукове мреже потенцијална сировина за синтезу нових материјала због својих изузетних механичких особина. По својој снази, ова влакна су упоредива са другим материјалима као што су: Кевлар, челик, најлон, и др. Међутим, у погледу жилавости (количина енергије по јединици запремине коју материјал може апсорбовати пре него што дође до кидања), ова влакна надмашују све друге познате вештачке и природне материјале, захваљујући јако малој густини и хијерархијској уређености протеинских компонената влакана. Додатно, због изузетно малог дијаметра, ова влакна би могла да реше велики технолошки проблем—минијатуризацију. Влакна паукове мреже су биокompatibilна и подржавају раст многих ћелијских култура, уз минималну провокацију имунолошког система, па су стога погодна за примену у биомедицини. Овај материјал задовољава еколошке стандарде, јер је биоразградив и за разлику од комерцијалних материјала не оставља тзв. „еколошки отисак“.

Сакупљање природних влакана је економски неисплатива делатност због канибалистичког и територијалног понашања ових зглавкара, међутим, коришћењем рекомбинантне ДНК технологије, у данашње време могуће је синтетисати вештачка влакна и друге материјале на бази природних влакана, што омогућава имплементацију овог материјала у технолошким и биомедицинским системима.

Предмет ове докторске дисертације је синтеза нових (комполитних) материјала коришћењем влакана паукове мреже као матрице. Комбиновањем ових влакана са

различитим керамичким материјалима извршена је функционализација материјала уз задржавање механичких особина влакана. Додатно, морфологија овог материјала искоришћена је за добијање неорганских материјала у облику влакана.

У оквиру предмета докторске дисертације, извршена је синтеза нових композита на бази паукове мреже са: калцијум-карбонатом (CaCO_3) методом имитације биоминерализације, са наночестицама церијум(IV)-оксида (CeO_2) допираним еуропијумом методом преципитације и наночестицама γ -гвожђе(III)-оксида ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), методом преципитације. Такође, овај материјал искоришћен је за синтезу магнезијум(II)-оксида и магнезијум-хидроксида у облику влакана одговарајућом калцинацијом. Оно што је заједничко у процесу синтезе јесте једноставност, брзина и економска исплативост. У току рада, дефинисани су оптимални услови синтезе (избор полазних супстанци и њихових концентрација, температура, временска зависност и слично) како би се добили материјали жељених физичко-хемијских карактеристика.

Калцит је материјал који може да подржи раст костију, али је његова примена у ове сврхе ограничена због слабих механичких особина. Један од циљева ове докторске дисертације је комбиновање калцита са влакнима паукове мреже како би се добио остеокондуктиван материјал бољих механичких перформанси. Методом имитације биоминерализације синтетисани су правилни ромбични кристали калцита у тродимензионалној мрежи влакана. Овај материјал је обећавајући за примену у регенеративној медицини у сврху замене оштећеног коштаног ткива.

Наставак истраживања усмерен је на синтезу влакана обложених наночестицама церијум(IV)-оксида (CeO_2) допираног еуропијумом користећи методу преципитације у циљу добијања оптичких влакана. У току рада, оптимизоване су концентрације и однос полазних супстанци. Добијени композит фотолуминесцентних својстава, погодан је за развој оптичких сензора, нарочито оних који захтевају минијатуризацију система.

Такође, испитана је могућност добијања јакних влакана реактивних у магнетном пољу. Применом методе преципитације, из одговарајућих реактаната, у присуству влакана паукове мреже, добијен је материјал хомогено обложен наночестицама магхемита. Основна карактеристика овог новог материјала је суперпарамагнетизам, тј. реакција

материјала у присуству магнетног поља, чиме би уз помоћ магнетног поља била омогућена контролисана манипулација овим материјалом.

У следећем делу истраживања, паукова мрежа је коришћена као матрица за синтезу влакана магнезијум-оксида, тако што су одговарајућом калцинацијом хидроксида, као прекурсора овог материјала добијена влакна чија је димензија дефинисана димензијама природних влакана. Магнезијум-оксид у облику влакана има велики индустријски значај због високе тачке топљења (2800 °C). Контролисано хидратацијом добијених влакана, добијена су влакна магнезијум-хидроксида чију је морфологију релативно тешко контролисати.

Након синтезе, у циљу сагледавања значаја и потенцијалне примене добијених материјала, извршена је њихова структурна, морфолошка и површинска карактеризација. Такође, испитана су луминесцентна својства влакана обложених наночестицама церијум (IV)-оксида (CeO_2) допираног еуропијумом, као и магнетна својства влакана обложених наночестицама γ -гвожђе(III)-оксида ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

С обзиром да ови нови (композитни) материјали до сада нису описани у научној (академској литератури), очекује се да резултати ове докторске дисертације дају нова сазнања како би она потенцијално побољшала примену влакана паукове мреже у технолошким и биомедицински апликацијама.

У оквиру ове докторске дисертације је, такође, урађена локална *ab initio* оптимизација CeO_2 система и његових електронских, еластичних и механичких особина. Коришћењем теорије функционала густине (LDA, PBE, хибридна PBE0 и хибридна B3LYP), утврђено је да је најбоље слагање између резултата добијених коришћењем B3LYP функционала и постојећих експерименталних података. На основу базичних сетова за O и Ce псеудопотенцијал, извршено је утачњавање одређених експонената у циљу добијања структуре CeO_2 са најнижом могућом енергијом. Еластичне константе и механичке особине материјала при различитим притисцима, процењене су на основу Пуовог критеријума и Поисоновог односа, а електронске особине помоћу рачунања енергетског расцепа. Ово истраживање урађено је у циљу бољег познавања система CeO_2 , његовог понашања при високим притисцима и разматрања могућности његове синтезе.

2. Теоријски део

2.1. Вlakна паукове мреже

Многе животињске врсте (пре свега зглавкари) су током еволуције стекле способност производње различитих функционализованих протеинских композитних материјала типа свиле. Свила се дефинише као влакнасти материјал мале густине који поседује знатну снагу и жилавост [1,2].

Свила свилене бубе *Bombyx mori* (L.) је од огромног економског значаја за савременог човека. Хемијски састав, хијерархијска организација, особине и потенцијална примена свиле *B. mori* и свиле коју производе паукови су јако сличне, међутим, у поређењу са свилом *B. mori*, свила коју производе различите врсте паукова у облику влакана имају много боље механичке особине, те су због тога знатно погодније за специфичне намене од влакана *B. mori* [3].

Пауци производе разноврсна композитна влакна у сврху кретања, улова плена, заштите потомства и/или бега од предатора. Због својих особина, овај материјал је познат од давнина и приче о његовој употреби постоје у културном наслеђу многих народа. За изузетне особине влакана паукове мреже знали су још и древни аустралијски Аборицини и становници Нове Гвинеје, који су користили ова влакна за прављење удица и мрежа за улов рибе [4]. До периода Другог светског рата, паукова влакна су употребљавана за производњу нишана у оптичким направама, као што су микроскопи, телескопи и оружје, због свог изузетно малог дијаметра (дијаметар влакана износи око 1/40 људске длаке) [5]. Древни Грци су познавали изузетне особине овог материјала, као што су биокompatibilност и ниска имуногеност - користили су паучину за заустављање крварења [5-7]. Међутим, прве научне студије о биомедицинским особинама овог материјала су се појавиле 1710. године, када је доказано да паукова мрежа зауставља крварење рана код људи и такође потпомаже зарастање рана [8]. Два века касније, паукова влакна су испитивана као материјал за израду шавова при операцији [9].

Влакна паукове мреже (ВПМ) су резултат 400 милиона година старе еволуције током које су биолошка улога и начин живота паукова обликовали њихову структуру и механичке особине [10]. Дефинишу се као биоматеријал изузетних механичких својстава која се остварују комбинацијом чврстоће, жилавости, снаге и еластичности које се ретко

срећу код вештачких влакана високе технологије [11]. Механичке особине ВПМ су упоредиве са другим влакнима као што су: најлон, Кевлар и високо отпорни челик, услед чега су годинама уназад уложени велики напори у откривању њиховог молекуларног састава [11].

Покушаји гајења паукова у сврху добијања велике количине паучине за примену у индустрији нису уродили плодом због територијалног и канибалистичког понашања паукова. Незнатну количину природних влакана паукове мреже (неколико милиграма) могуће је сакупити са станишта (из чауре или мреже) и/или директним испредањем влакана из имобилисане животиње. Међутим, ово је веома приметан и скуп процес (нпр. за израду 3,4 m простирке од влакана паука *Nephila madagascarenis*, потребно је упослити 70 људи како би у периоду од 4 године сакупили свилу од преко милион паукова, при чему целокупан поступак захтева утрошак више од пола милиона америчких долара) [2]. Захваљујући могућности одређивања примарне структуре протеина природне свиле, омогућено је добијање вештачких протеина свиле применом рекомбинантне ДНК технологије [12].

Данас је могуће добити вештачка влакна процесирањем рекомбинантних протеина ВПМ, а напредак у процесу синтезе и процесирања влакана омогућио је развој нових биоматеријала на бази ВПМ.

2.1.1. Врсте паукових мрежа

Паукови производе различите врсте влакана које организују на различите начине. Најчешће описана паучина у литератури је тзв. „сферна“ паучина (енгл. „orb-web“) коју испреда више различитих врста паукова. Паукови који производе овакву мрежу живе изнад тла и користе мрежу за хватање плена. Ова мрежа је дизајнирана у циљу хватања летећих инсеката и њихове имобилизације довољно дуго тако да би паук могао да дође до плена, при чему се плен налази на површини мреже [13].

Постоје и паукови који за хватање плена користе мрежу која није сферна (енгл. „cob-web“), а чије је понашање слично као код паукова који испредају сферну мрежу.

Паучина ових зглавкара се састоји из неуређено испредених влакана и уместо на површини, плен се хвата у лавиринт влакана. Разлика у изгледу ових и сферних влакана приказана је на Слици 2.1. [13].



а)



б)

Слика 2.1. *Различите врсте мрежа које испредају паукови:*

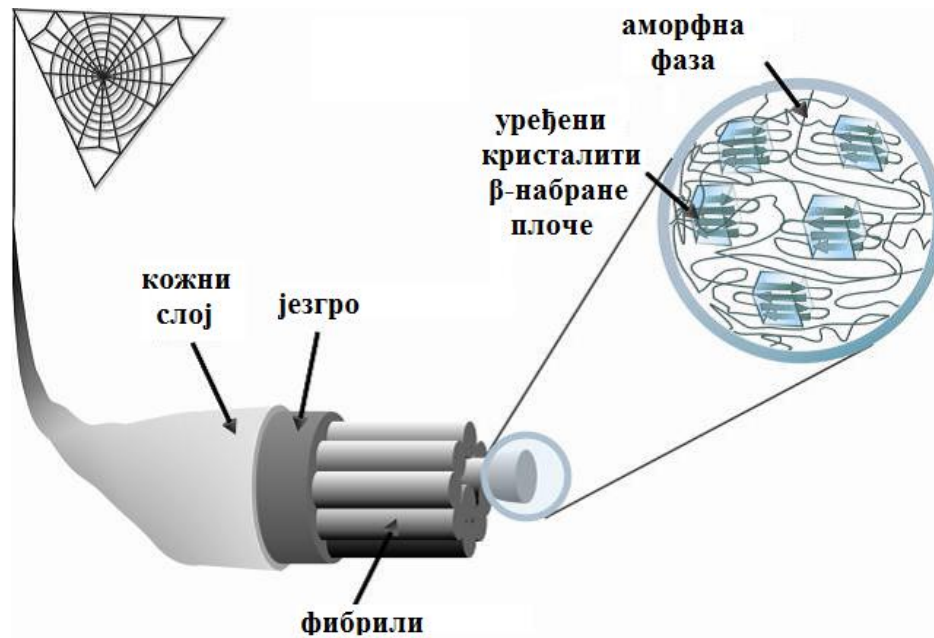
сферна (а) [14] и не-сферна (б) [15]

Велики број паукова не користи мрежу за хватање плена и њихова мрежа никада није сферна. Количина свиле коју производе ове врсте паукова знатно је мања и користи се у разне друге сврхе: заштиту потомства, постављање подземних и надземних склоништа, итд. [13].

2.1.2. Састав влакана паукове мреже

ВПМ се претежно састоје из мањих субјединица-фибрила, које чине протеини велике молекулске масе (200-300 kDa) који се још називају и спиндроини. Спиндроини се синтетишу у специјализованим абдоминалним жлездама, при чему различите жлезде имају способност продукције различитих протеина, односно влакана [16].

Спиндроини се састоје из дугих репетитивних секвенци аминокиселина на чијим се крајевима налазе N- и C- терминални региони [16]. Богати су резидуама глицина и аланина који формирају кратке GGX, GA, GPGXX и poly-A мотиве (X представља неку другу аминокиселину) [17]. Poly-A и GA домени организовани су у анти-паралелне β -плоче које формирају насумично оријентисане кристалите који доприносе снази влакана [18]. Ови кристални домени су уграђени у аморфни матрикс кога чине домени богати глицином (GGX и GPGXX). Уређени у 31 хеликсну и тип II β -окрет структуру, ови домени доприносе еластичности влакна паучине (Слика 2.2.). У оквиру уређених домена у којима је доминантна структура β -набране плоче преовладавају јаке амид-амид водоничне везе, док у неуређеним доменима доминирају водоничне везе различите јачине [19]. Димензије ових домена су у нано-опсегу што омогућава високо ефикасни пренос енергије кроз овај хетерогени комплекс и спречава локално концентрисање стреса у структури материјала. Оваква унутрашња организација доприноси добрим механичким перформансама овог материјала [20].



Слика 2.2. Хијерархијска структура влакна паукове мреже [3]

2.1.3. Типови влакана паукове мреже

Спиндроини су уређени у влакна различитих особина, састава и морфологије. Проучавањем анатомије различитих врста паукова, утврђено је постојање и до 7 различитих жлезда при чему свака жлезда продукује различит тип влакана паукове мреже (Слика 2.3.) [21].



Слика 2.3. Жлезде које производе свилу изоловане дисекцијом абдомена паука *Nephila clavipes*. Жлезде су обележене бројевима: 1-велика ампулатна, 2-флагелиформна, 3-мала ампулатна, 4-агрегатна, 5-ациниформна, 6-цилиндрична, 7-крушкаста [22]

Велика ампулатна влакна (МА влакна) (енгл. „major ampullate“) паукове мреже (>300 kDa) најчешће имају функцију скелета за причвршћивање других врста влакана при конструкцији мреже, као и чврстих влакана за потребе бега од предатора. Њихов дијаметар варира у зависности од врсте, а одликује их структура типа језгро – омотач [23, 24] (Слика 2.4.).



Слика 2.4. Попречни пресек МА влакна паука *N. Clavipes* [22]

Језгро (срж) МА влакана углавном чине две врсте протеина који се називају велики ампулатни спиндроини (МаСп1 и МаСп2), јер се луче у великој ампулатној жлезди. Састоје се углавном од три аминокиселине: глицина, аланина и пролина [25], при чему количина пролина може знатно да се разликује између различитих врста паукова (Слика 2.5.) [12]. Однос МаСп1 и МаСп2 спиндроина варира између различитих врста [26] и зависи од исхране паукова и услова животне средине [27]. МаСп1 је углавном хомогено распоређен кроз срж влакна, док је МаСп2 предоминантно нехомогено распоређен у циљу што ефикасније апсорпције стреса чиме се обезбеђује еластичност влакна и доприноси снази влакна. Спољашњи део сржи поседује повећан садржај β -набране плоче и има различит састав протеина у односу на унутрашњи део сржи [28]. Спољашњи део сржи не садржи МаСп2, који услед повишеног садржаја пролина омета стварање секундарних β -структура [17]. Такође, познато је и да унутрашњи део сржи садржи шупљине које се називају каналикули [27,28].

<p>МА спиндроин</p> <p>MaSp1 (GGA)GQ(GGY)(GGL)(GGQ)GAGR(GGL)(GGQ)(GA)₂(A)₃</p> <p>MaSp2 (GPGGY)(GPGQQ)(GPGGY)(GPGQQ)GPSGPS(A)₉</p> <p>МИ спиндроин</p> <p>MiSp1 [(GGA)(GGY)GR(GA)₄(A)₂(GA)₂(GGY)(GGQ)(GGY)(GA)₄(A)₄(GA)₂]₁₀ граничник*</p> <p>MiSp2 [(GGY)GR(GA)₂GS(GA)(A)₂(GA)₂GSA(GGY)(GGQ)(GGY)(GA)₃(A)₃(GA)GSA]₁₀ граничник*</p> <p>* граничник GGSSAGNAFAQSLSSNLLS SGD FVQMISS TTS TDHAVSVATS VAQNVGS QLGLDANAMNLL GAV SGYV STLGNAIS DASA YANALS SAIGNVLANS GSIS EST ASSAASS AAS SVT TTLLT SYGPAV FYAPSAS SGG</p>

Слика 2.5. Хемијски састав МА и МИ спиндроина [27]

Срж влакна обавијена је тзв. кожним слојем који се састоји углавном од малог ампулатног (МИ) спиндроина (енгл. „minor ampulate“). Кожни слој има вишеструку улогу: обезбеђује заштиту од оштећења проузрокованих хемијским агенсима и микроорганизмима, доприноси пластичности влакна и обезбеђује механичку подршку ојачавајући срж влакна. Следећи слој је гликопротеински слој који обезбеђује заштиту влакана од микроорганизама. Доприноси чврстоћи влакана тако што регулише равнотежу воде, чиме се остварује утицај на тзв. контракционо стање влакна. Осим тога, овај слој може деловати као лубрикант и доприносити савитљивости влакна [30]. На самој површини влакна налази се липидни омотач [23, 24]. Липидни омотач обезбеђује одређени степен заштите од спољашњих утицаја и микроорганизама, али је његова главна улога преношење феромона, што је изузетно важно за препознавање врсте и пола између јединки. Овај омотач није чврсто везан за унутрашње слојеве и не доприноси механичким перформансама влакна [31].

МА протеини се уређују у каналу жлезде и излучују у облику раствора из залиска који се налази на самом крају канала. Излагањем ваздуху, протеин се суши, при чему настаје протеински филамент који садржи нанокристале оријентисане у виду β - набране плоче дисперговане у аморфном матриксу [32]. Ови протеини састоје се претежно од четири аминокиселине: глутамина, пролина, глицина и аланина који чине око 80% састава поменутих протеина [12].

Мала ампулатна (МИ) влакна (>250 kDa) (енгл. „minor ampullate“) се синтетишу у малој ампулатној жлезди. Имају сличне механичке особине, као и МА влакна и користе се

за изградњу спирала које привремено стабилизују скелет мреже током конструкције. МИ влакна су такође изграђена из великих ампулатних спиндроина, са тиме што у свом саставу не садрже пролин и имају знатно смањен садржај глутамата [32].

Флагелиформна влакна (500 kDa) (енгл. „flagelliform“) се синтетишу у флагелиформној жлезди. Веома су еластична и служе за производњу спиралних творевина за хватање плена. Састоје се само из једног великог протеина који садржи веће количине пролина и валина, а смањене количине аланина [32].

Крушкаста влакна (енгл. „piriform“) служе као функционални лепак, који потпомаже причвршћивање других влакана за супстрат (нпр. дрвеће и зидове) [32].

Агрегатна влакна (енгл. „aggregate“) представљају мешавину гликопротеина и малих, високо хигроскопних пептида и користе се при хватању плена [32].

Цилиндрична влакна (енгл. „cylindrical“) се луче у цилиндричној жлезди и користе се за заштиту потомства. Састоје се из најмање три различита протеина [32].

Ациниформна влакна (енгл. „aciniiform“) имају вишеструку улогу: као мека облога у заштити потомства, као и за ојачавање матрикса крушкастих влакана [32]. Протеини ових влакана имају другачији аминокиселински састав у односу на друга влакна: поседују скоро једнаке количине глутамина, аланина и серина који заједно чине око 40% састава, знатну количину великих хидрофобних аминокиселина и око 5% позитивно наелектрисаних аминокиселина [13].

2.1.4. Механичке особине влакана паукове мреже

Влакна паукове мреже имају изузетне механичке особине, а њихова жилавост је упоредива са појединим изузетно снажним вештачким влакнима високе технологије. Велика ампулатна влакна имају изузетне механичке особине захваљујући својим главним протеинским конституентима (великим ампулатним спиндроинима 1 и 2), као и хијерархијској организацији структурних елемената [33].

Пауци производе различита влакна са различитим механичким особинама. Механичке особине влакана представљају се тзв. стрес-истегнуће кривама (Слика 2.6.). Ове криве су јединствене за сваки материјал и добијају се мерењем деформације (тачније, истегнућа) при различитим оптерећењима. Стрес (σ) је нормализована сила (F) која се дефинише као:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

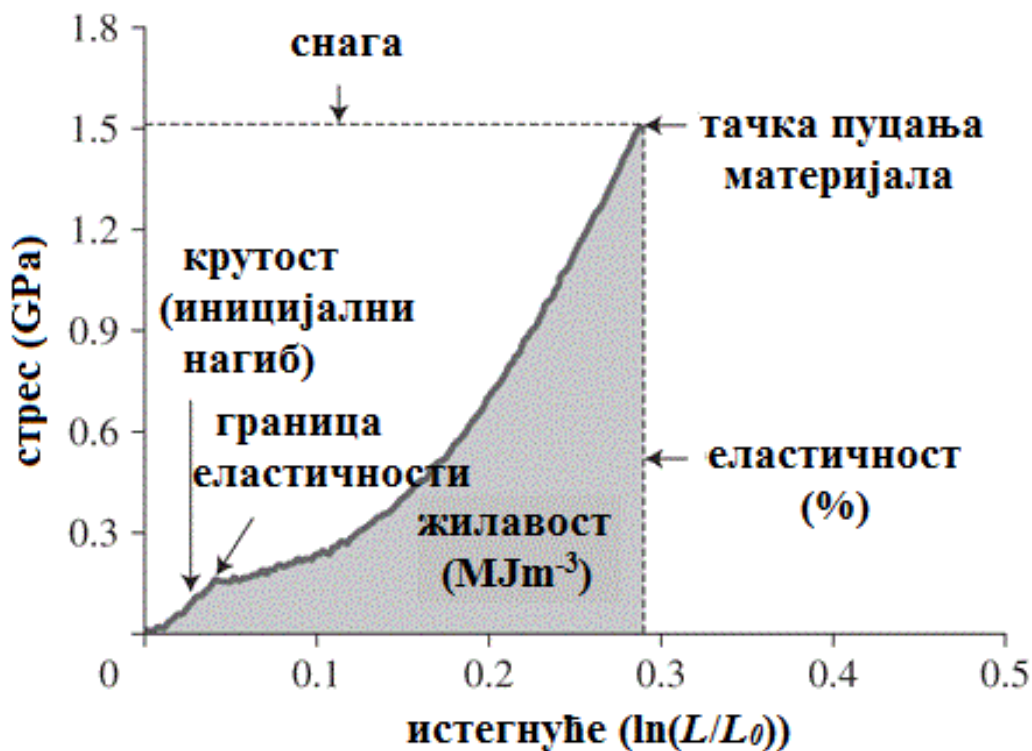
где је: A - почетни попречни пресек влакна. Истегнуће (ε) мери промену дужине влакна у односу на почетну дужину и дефинише се као:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2)$$

где је: L_0 - иницијална дужина влакна, а ΔL је промена у дужини влакна. Уобичајено је да се истегнуће представи као логаритамска вредност L/L_0 .

Крутост је дефинисана Јунговим модулом и одређује се из нагиба иницијалног еластичног региона криве. Представља способност влакна да се опире деформацији. Граница еластичности представља тачку у којој влакно прелази из еластичне (реверзибилне) у пластичну (иреверзибилну) деформацију. Виша вредност граничне еластичности одговара влакноу које је отпорније на трајну деформацију [34].

Максималне вредности у тачкама где долази до руптуре материјала дају снагу (σ_{\max}) и еластичност (ε_{\max}). Снага се дефинише као стрес у тачки кидања материјала под дејством униаксијалног оптерећења. Када се говори о еластичности влакана паукове мреже, мисли се на способност опоравка влакна након деформације. Различита влакна имају различиту еластичност, која зависи и директно је пропорционална садржају пролина [34]. Еластичност се описује као истегљивост влакна - проценат пораста дужине у односу на почетну дужину. Предео испод ове криве одговара жилавости влакна и представља енергију која је потребна да се прекине материјал [35].



Слика 2.6. Репрезентативна стрес-истегнуће крива ВПМ са приказом основних карактеристика влакна [32]

Механичке особине ВПМ и других одабраних природних и синтетичких материјала налазе се у Табели 2.1. Из табеле се може видети да су ВПМ по крутости и снази боља од већине биоматеријала. Међутим, крутост и снага овог влакна је знатно слабија у односу на материјале као што су: Кевлар, угљенично влакно и челик. На основу ових података, може се превремено донети закључак да је ВПМ супериорније од неких природних и синтетичких материјала (нпр. од најлона), али није добрих карактеристика као што су угљенична влакна, Кевлар и челик. Механичке особине одабраног материјала се, поред снаге и крутости, дефинишу и еластичношћу и жиљавошћу. У случају влакана паукове мреже, добра еластичност влакана доприноси великој жиљавости која надмашује остале материјале (нпр. у поређењу са једним од најјачих материјала - Кевларом, паукова влакна могу да апсорбују три пута више енергије пре пуцања) [1].

Табела 2.1. Механичке особине МА влакна паука врсте *Araneus diadematus* Clerck и других природних и синтетичких материјала [1]

Материјал	Крутост (GPa)	Снага (GPa)	Еластичност	Жилавост (MJm ⁻³)
МА влакна	10	1,1	0,27	160
Влакна <i>B. mori</i>	0,003	0,6	0,18	70
Колаген тетиве	1,5	0,15	0,12	7,5
Кост	20	0,16	0,03	4
Буна	0,5	0,2	0,5	60
Еластин	0,001	0,002	1,5	2
Резилин	0,002	0,003	1,9	4
Синтетичка гума	0,001	0,05	8,5	100
Влакно најлона	5	0,95	0,18	80
Кевлар 49	130	3,6	0,027	50
Угљенично влакно	300	4	0,013	25
Челик	200	1,5	0,008	6

Најважнији фактори који утичу на снагу влакана и њихов одговор на деформацију су температура, влажност и брзина испредања.

Испитивањем испредања влакана у распону температура између 5 и 40 °C, установљено је да са порастом температуре, расте и тачка кидања (сила коју је потребно применити на влакно како би се проузроковала његова руптура), услед промене вискозитета раствора при промени температуре. Механичке особине влакана су стабилне до 150 °C, док хлађење на -60 °C узрокује повећање снаге и чврстоће. Повећањем температуре преко 150 °C, на ~200 °C долази до раскидања интермолекулских водоничних

веза у некристалном делу влакана, док се топљење кристалне фазе дешава на још вишим температурама ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) [36].

У контакту са водом или неком другом течностју, паукова влакна реагују на јединствен начин – суперконтракцијом, при чему се влакна скупљају и до 50% од своје оригиналне дужине. Суперконтракција паукових влакана је резултат раскидања водоничних веза и промене у оријентацији и увијању молекулских ланаца, што у природи служи за учвршћивање мреже при условима високе влажности ваздуха [37]. Овај процес је реверзибилан. Сматра се да је пролин одговоран за осетљивост влакана на воду и њихову способност да се скупе услед изазивања унутрашње неуређености [38,39]. Протеински ланци који садрже GPGXX секвенцу спречавају густо паковање протеина, омогућавајући молекулима воде да приђу и деоријентишу уређене мотиве богате глицином, што узрокује омекшавање и суперконтракцију влакна [38]. Код влакана не-сферне паучине која немају GPGXX секвенцу, преуређење се дешава у домену глицин-глицин-X 3_{10} хеликса. Раскидањем водоничних веза ови домени прелазе из положаја паралелног у односу на осу влакна, у положај ниже енергијске конфигурације, што је праћено скраћењем и задебљањем влакна [40].

Особине влакана зависе од брзине испредања влакана. Брзо испредање резултује крутим влакном које може издржати тежину паука, док је за израду влакана за конструкцију мреже, испредање спорије чиме се постиже еластичност неопходна за распоређивање енергије дуж влакна (нпр. услед утицаја плена на мрежу) [41]. Велика брзина испредања индукује бољу оријентацију кристалита дуж осе влакна, при чему је удаљеност између кристалита већа у оба правца због тога што су аморфни домени у релаксираном стању лабаво упаковани [42].

2.1.5. Производња протеина паучине рекомбинантном ДНК технологијом

Због свега поменутог – механичких особина и биокомпатибилности, велики напори су уложени како би се паукова влакна искористила у различитим техничким, као и у биомедицинским апликацијама. На жалост, продукција великих количина влакана гајењем

паукова није могућа због територијалног и канибалистичког понашања паукова. Додатно, гајењем се добија мања количина паучине лошијег квалитета у односу на ону из јединки које живе у природном станишту [43,44]. Због тога постоји тежња ка биотехнолошкој производњи спиндроина како би се омогућила примена паукове свиле.

Рекомбинанта производња спиндроина је до сада спроведена коришћењем различитих организама, као што су: бактерије [45], биљке (дуван) [46], ћелије квасца [47], свилене бубе [48], козе [49], ћелије инсеката [50] и ћелије сисара [51]. Коришћење сваког од ових домаћина има своје предности и мане. Данас се за производњу вештачких протеина најчешће користи *Escherichia coli* – бактеријски сој који омогућава јефтину производњу довољне количине протеина [52].

Механичке особине ВПМ и могућност процесирања у амбијенталним условима и воденој средини, привукли су многе компаније које тренутно производе рекомбинантну свилу паучине и њене деривате. Примена рекомбинантне технологије за производњу вештачких протеина паучине омогућила је не само добијање веће количине, већ и могућност модификовања особина материјала (биоразградивост, механичке особине, афинитет везивања за одређене протеине, итд.), чиме је проширен број потенцијалних апликација овог материјала.

Компанија „The Synthetic Bioproducts Center“ (Универзитет у Јути, Логан, УТ, САД) производи синтетичку свилу паукова експресијом протеина у различитим домаћинима, укључујући генетски измењене козе. Ове козе носе гене скелетних влакана *Nephila clavipes* паука у ћелијама млечних жлезда и екскретују растворљиву свилу у млеку. Овако добијена растворљива свила се након екстракције може процесирати у влакна. Генетски модификоване козе су први пут развијене раних 2000-тих година од стране компаније „Nexia Biotechnologies Inc.“ (Квебек, Канада). Ова фирма је заједно са тимом за развој науке о материјалима америчке војске први пут добила протеине ADF-3/МаСп2 и МаСп1 из ћелија сисара [51].

Први произвођач индустријских залиха рекомбинантне свиле је компанија „AMSilk GmbH“ . Претежно од ADF-4 протеина, ова фирма добија високо квалитетни материјал за производњу одеће, за козметичке, индустријске и друге апликације. Главни продукт ове

фирме је биочелично влакно на чијем развоју се, за примену у индустрији обуће и аутомобила и даље интензивно ради. Од 2017. године, ова фирма је добила акредитацију за извођење клиничких студија на људима и од фебруара 2018. године почела је са првом фазом клиничких испитивања. Истраживање се бави силиконским имплантима за груди обложеним рекомбинантном ADF-4 свилом код људи у неколико универзитетских болница у Аустрији. До сада се зна да силикон обложен ADF-4 свилом не изазива акутну токсичност и имуногеност, као и да смањује постоперативну упалу уз минимално узроковање задебљања капсуле индуковано имплантом у односу на необложене контролне импланте [53].

Компанија „Spiber Technologies“ (Стокхолм, Шведска) је основана 2008. године и бави се синтезом и процесирањем биоматеријала на бази ВПМ (нпр. влакана, филмова, пена, превлака, итд.). Њихов рад је базиран на сарадњи између индустрије и науке и њихов главни фокус су преклиничка испитивања ових материјала у циљу примене у биомедицини. Захваљујући рН сензитивном N-терминалном крају, протеини влакана остају у раствореном облику и при високим концентрацијама, а такође је могуће и да протеини склони агрегацији постану хиперсолубилни. Ова технологија, названа „SolvNT“, поједноставила је процес пречишћавања протеина, добијања повећаног приноса протеина и експресију нетрансмембранских протеина које је иначе тешко добити рекомбинантном производњом [54].

„Spiber Inc.“ (Јамагата, Јапан) од 2007. године производи различите типове рекомбинантних протеина, нарочито протеине влакана паукове мреже. Њихово синтетичко влакно „QMONOS“ инспирисано је влакном природне паучине. Ово влакно користи се за производњу дечје, као и брендиране гардеробе „MOON PARKA“, а такође послују и на тржишту моторних возила. Њихов будући циљ је примена овог материјала у медицинске сврхе [55].

Bolt Threads Inc. је америчка фирма која производи влакна влажним испредањем и користи протеине свиле добијене из ћелија квасаца. Ова влакна се тренутно користе за израду гардеробе [55].

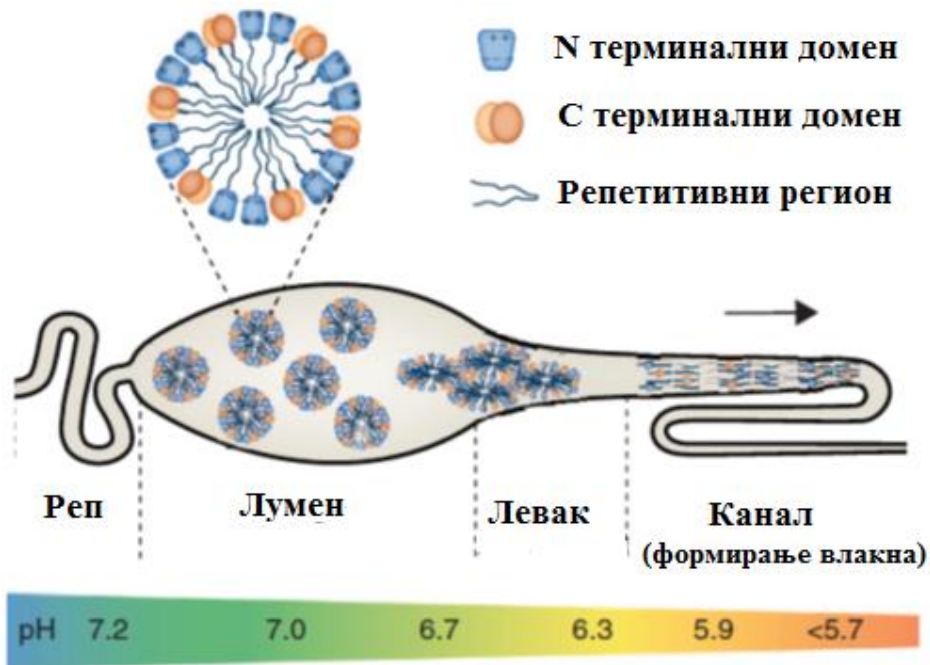
Међутим, иако су уложени велики напори ка производњи вештачке свиле паучине, још увек није произведена рекомбинантна свила која би по механичким особинама могла да парира механичким особинама природне. Све док се потпуно не објасни процес настајања природних влакана, овај материјал биће ненадмашан у погледу механичких особина.

2.1.6. Природан процес производње влакана паукове мреже

Како би се максимално успешно направила вештачка свила, неопходно је разумети природан процес производње који се одвија у специјализованим жлездама паука. Производња природних влакана је јако комплексна и подразумева усклађивање великог броја параметара у високо регулисаном окружењу (Слика 2.7.). Жлезде које производе влакна имају различит облик и величину, међутим, њихова функционална организација је претежно иста [13], па је у оквиру ове докторске дисертације дат опис производње влакана велике ампулатне жлезде која је највише испитана и чија функција је била основа за проучавање свих других жлезда.

Епителне ћелије које покривају реп и ампулу велике ампулатне жлезде производе спиндроине и секретују их у лумен, где се складиште у високим концентрацијама у растворном облику у присуству јона натријума и хлорида. У лумену ћелија, протеини се налазе у стању течног кристала, које спречава формирање чврстог влакна све до проласка у канал. Комбинацијом протеинске структуре и њихове концентрације, спречава се стварање дужих протеинских ланаца и прелазак влакна у чврсто стање. Проласком „течних“ протеина кроз канал, под дејством механичких сила и сила трења, молекули протеина се поравњавају и мењају секундарну структуру протеина у крајњи облик влакна [13]. Из лумена, садржај преко левка прелази у узак канал у облику латиничног слова С (S) који омогућава дехидратацију спиндроина и њихов прелазак у чврсто стање [56]. Током проласка кроз канал, натријумови и хлоридни јони бивају замењени калијумовим и фосфатним јонима, уз додатну ацидификацију (пад рН са 7,2 на 5,7) под утицајем ензима карбоанхидразе. Ацидификацијом долази до структурног преуређења молекула протеина. Коначно, ресорпција воде води до финалног уређења спиндроина уз очвршћавање влакана

[32, 57-59]. На крају органа за производњу влакана налази се мишићни вентил помоћу којег се контролише брзина испредања, као и дијаметар влакана. Споља посматрано, отвори из којих се испредају влакна су организовани у паровима: предњи, средњи и задњи и специфични су за различите врсте влакана [13]. Продукти који се испредају из ових отвора, здружују се у јединствено влакно [13].



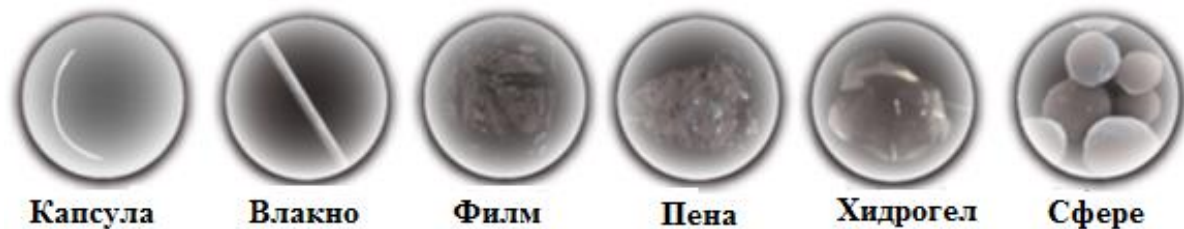
Слика 2.7. Шематски приказ процеса синтезе влакна у МА жлезди [60]

2.1.7. Примена материјала на бази паукове мреже

Композити обезбеђују могућност производње материјала са изузетним особинама међусобним допуњавањем најмање две различите врсте материјала. У овом смислу, природна, као и рекомбинантна свила паукова играју двоструку улогу због својих изванредних механичких и биокompatibilних особина: употреба паукове свиле у композитима омогућава побољшање механичких перформанси самог композита и проширује опсег апликација.

Рекомбинантна производња протеина паукове свиле нуди могућност производње влакана веома сличних природним, али такође омогућава производњу различитих

морфологија материјала на бази протеина паучине (филмови, влакна, пене, микросфере, капсуле, итд.) (Слика 2.8.). Ове другачије структуре су биоразградиве и биокомпатибилне као и природни материјали, али могу поседовати и нове особине које омогућавају проширење технолошких и биомедицинских примена ових материјала [57].



Слика 2.8. Варијабилитет материјала на бази протеина паучине [2]

Поједине од наведених потенцијалних примена разматраних материјала испитане су на влакнима свилене бубе *B. mori* која су по свом хемијском саставу и особинама јако слична влакнима паукова, па се у исте сврхе могу користити и влакна паукове мреже, нарочито за примене где су механичке особине од великог значаја. Разлог за одабир ових влакана у истраживањима у односу на ВПМ су: много већа комерцијална доступност, као и могућност сакупљања знатно веће количине ових влакана у односу на ВПМ.

Влакна паукове мреже јако су интересантна за развој технологије оптичких влакана, где светлост има улогу сензора, актуатора или носиоца ласерског зрака. Многи комерцијални материјали, за разлику од природних влакана, имају проблем минијатуризације и биокомпатибилности. Због својих изузетних особина (мали дијаметар и биокомпатибилност), овај материјал има велики потенцијал за примену у оптичким апликацијама, а нарочито у медицинским апликацијама које подразумевају трансфер светлости или осетљивост у биолошким медијумима [61]. Природно влакно паукове мреже понаша се као оптичко влакно у ваздуху, као и уградњом у фотоничке чипове без губитка механичких особина, погодна су за биофотоничке апликације као сензори или пропагатори светлости у биолошким медијумима, јер су отпорна у физиолошким течностима [61].

Модификацијом ВПМ постиже се могућност примене овог материјала за развој различитих сензора и актуатора. Комбиновањем природних влакана са азобензен - бромидом, добијен је материјал који конвертује енергију неполаризоване светлости директно у механичку енергију са добро дефинисаним правцем деловања захваљујући реверзибилном преласку овог молекула између *cis* и *trans* конформације након осветљавања светлошћу одређене таласне дужине. Овим поступком добијен је још један микро-актуатор на бази природног материјаласвиле [62]. Додатно, ВПМ комбинована су са полимером полианилином у циљу продукције новог органског електричног проводника [64], а облагањем влакана угљеничним наноцевима добијен је нови материјал који се потенцијално може користити у сврху сензора или актуатора [64].

Имитацијом биоминерализације, постиже се акумулација калцијум-карбоната или хидроксиапатита на природним влакнима. Овим се омогућава производња нових матрикса за тзв. ткивни инжењеринг, тачније подршку раста коштаног ткива, захваљујући комбинацији јаких влакана и остеокондуктивних материјала [65, 66].

У оквиру неких испитивања, паукова свила је комбинована са неорганским наночестицама у циљу добијања ојачаних влакана специфичних особина. У циљу синтезе материјала са антимикуробним особинама, влакна се могу обложити наночестицама сребра [67]. Облагањем влакана наночестицама злата, добијен је биоконјугат који је осетљив на одређена испарења, тако да има потенцијал за примену као одговарајући сензор [68]. Урањањем влакана у суспензију наночестица магнетита (Fe_3O_4), добијена су хибридна влакна браон боје обложена филмом нанокристалита, која су се могла оријентисати под дејством јаког магнета, са тиме што магнетне особине хибридних влакана нису детаљније испитане [69]. На сличан начин, влакна су обложена и полупроводним наночестицама кадмијум сулфида (CdS) [69]. Битно је рећи да су у свим наведеним експериментима механичке перформансе влакана остале непромењене. Додатно, инкорпорацијом одређених метала (Zn , Ti , Al) у паукову мрежу, додатно се повећава жилавост овог материјала [70].

Филмови на бази свиле су препознати као материјал за производњу различитих нано-оптичких елемената, који се, допирањем различитим ензимима могу применити и у биолошким системима. Овакви филмови се могу користити као матрица за производњу

оптофлуидних направа које могу служити као микросензори за гасове [71]. Уградњом хемоглобина унутар филма свиле, добијен је микрофлуидни сензор за детекцију садржаја кисеоника у води [71].

Влакна свиле се могу користити и као матрица за синтезу различитих неорганских влакана. Облагањем влакана неорганском фазом, са или без присуства органских растварача, након калцинације, могуће је добити неоргански материјал у облику влакана који одговара димензијама влакана паучине. Додатно, користећи ВПМ, могуће је контролисати дијаметар, дебљину зида, као и порозност ново-синтетисаних структура [72,73]. Вlakна паучине коришћена су за добијање шупљих влакана силицијум(IV)-оксида (SiO_2), чије су димензије биле диктиране димензијама природних влакана [73].

2.1.8. Историјски развој материјала на бази влакана/свиле за примену у биомедицини

Више од хиљаду година људи користе влакна паучине на различите начине [74, 75]. Као што паукови користе влакна за хватање плена, тако су и аустралијски Аборицини на најједноставнији начин, подражавајући паукове, употребљавали паучину за нити за риболов, а становници Нове Гвинеје за производњу мрежа и торби [76]. Имајући увид у сјајне особине ВПМ, људи су убрзо почели да адаптирају свиле различитих зглавкара својим потребама померајући границе њихове природне намене. Стари Грци и Римљани су уплетена влакна користили за лечење рана [76], а у исте сврхе Шекспир у свом делу „Сан летње ноћи“ помиње овај материјал [55]. Ови примери описују коришћење паучине у природном, непрерађеном стању.

Следећа фаза у еволуцији овог материјала, почела је када су људи схватили да се свила може прерадити у различите облике. Тако су од чаура свилене бубе *B. mori* настала влакна за производњу текстила. Ова вештина је настала у Кини, а први археолошки подаци о овој активности потичу из неолитског периода, четири хиљаде година пре нове ере, о чему сведоче пресечене чауре и примитивни разбоји на бројним археолошким налазиштима [55].

Како је добијање текстила од свиле јако деликатан процес, овај материјал је убрзо постао званична валута кинеских војника на границама Кинеског Царства, који су трговали свилом са локалним становништвом нудећи је за храну. Неколико хиљада година, вештина прављења свиле била је тајна. На питање како се добија свила, трговци су одговарали да је добијена од вуне оваца попрскане водом и изложене Сунчевој светлости. Успостављањем трговинских путева (тзв. „путева свиле“) и индустријске шпијунаже, технологија производње свиле постала је доступна ван граница Царства [55]. У данашње време се годишње узгајањем 980 билиона свилених буба произведе око 400 мегатона комерцијалне свиле [55].

За прву документовану употребу свиле у медицинске сврхе заслужан је Гален (131-211. г. н.е.). Он је свилу користио за третирање гладијатора повређених у биткама. Своје методе лечења, укључујући коришћење шавова од свиле, записао је у књизи „De Methodo Medendi“ (150. г. н.е.) [77]. Ратни хирург Паре (Ambroise Pare) (1510-1590) је уместо спаљивања рана кључалим уљем повређено место подвезивао тканинама од свиле, а тек 1869. године, Јозеф Листер је увео први стерилни свилени шав у клиничку праксу [77].

Осим *B. mori*, постоје и покушаји добијања свиле од других организама, међу којима су најпопуларнији паукови. Због својих изузетних механичких особина, покушаји за производњом великих количина паукових влакана почели су још у 18. веку, када је осмишљена направа за испредање влакана [78]. Најуспешнији покушај комерцијализације тканине од свиле представља тзв. Мадагаскарска индустрија влакана паукова, која производи ретке предмете намењене елити (Слика 2.9.) [55]. Ипак, без обзира на напоре и чињеницу да је могуће реплицирати влакна свилене бубе, сличан успех са паучином још је далеко.

Као што су произвођачи свиле у Кини схватили да од свиле могу правити тканину, тако се дошло до закључка да се влакна могу „распрести“ у растворљив облик. На тај начин добија се резервоар растворених протеина који се процесирањем може превести у друге облике. Први покушаји вештачког стварања раствора протеина био је почетком 20. века растварањем целих жлезда у мрављој киселини [80], а у годинама које следе, ова тема највише привлачи научнике из Јапана и Немачке [55]. Шездесетих година прошлог века, растворена свила је предложена као замена за воштане премазе свилених шавова чији је

недостатак био: млитавост, хабање и нежељене промене на капиларима након примене [81]. 1986. године произведен је први фиброин: фибриноген-лепак [82], а годину дана касније први порозни калуп лиофилизацијом раствора природне свиле [83]. Деведесетих година, појавило се још патената који су подразумевали свилу у праху за покривање рана [84], те филмове и гелове од свиле за кожу, крвне судове и облагање рожњаче [85, 86], као и колоидну свилу [87]. Међутим, права експлозија патената јавља се почетком 2000-тих када се појављује огроман број патената (>100) који су усмерени на будућу медицинску примену ових материјала [88, 89].



Слика 2.9. Хаљина направљена од влакна наукове мреже [79]

2.1.9. Савремена примена материјала на бази наукове мреже у биомедицини

Биоматеријал представља материјал који се користи у медицинским средствима са циљем да реагује са биолошким системом. Главна улога биоматеријала је да регенерише, замени или унапреди ткиво. Биокompatибилан биоматеријал је онај који у контакту са ткивом резултује одговарајућим одговором домаћина у специфичној ситуацији [90]. Идеалан материјал за подршку раста и регенерације ткива треба да буде биомиметички,

физички стабилан за имплантацију, биодеградабилан након *in vivo* имплантације и не сме бити токсичан за ћелије ткива и/или органа [55].

Различити полимерни материјали користе се за израду микромеханичких компоненти за биомедицинске апликације (нпр. микрофлуидни залиски и микродијафрагме) [91]. Међутим, механичка снага конвенционалних биополимера не задовољава захтеве за биомедицинску примену [6]. Биоматеријали који су базирани на свили често су први избор у дизајнирању биомедицинских направа због ограничења постојећих материјала као што су: колаген (слабе механичке особине), поли - (лактив) - глуконска киселина (индукује инфламацију) и хидроксиапатит (није потпуно биоразградив) [92].

Материјали на бази ВПМ су погодни за примену у биомедицини због својих изузетних механичких особина. Биокомпатибилни су и биоразградиви, а локална толеранција паукове свиле такође је добра јер се временом материјал разграђује и не изазива јаку имунолошку реакцију [93]. Доказана је и бактериостатска активност влакана неких врста паукова [94].

ВПМ су виђена као потенцијалан материјал у хирургији за израду шавова, газа, завоја и других материјала за превијање рана. Природна влакна су погодна као материјал за превијање акутних рана, нарочито рана од опекотина, уз потпуну деградацију *in vivo* након 8 недеља. Биодеградација овог материјала нарочита је погодност, јер се на овај начин заобилази болан поступак замене или уклањања завоја [95]. Такође, природна ВПМ тестирана су као шавови за микрооперативне захвате у микрохирургији и неурохирургији [96].

У регенеративној медицини, најчешће се користи регенерисана свила као и рекомбинантна свила. Регенерисана свила припрема се из ресолубилизованих протеина након растварања у високо-концентрованим растворима соли литијума или калцијум-нитрата. Када се једном растворе, протеини могу да се дијализују, лиофилизују и ресолубилизују у органским растварачима, као што су хексафлуороизопропанол или вода [6]. Рекомбинантна свила добија се рекомбинантном ДНК технологијом. Једном растворена свила (природна, регенерисана или рекомбинантна), даље се може

процесирати у различите облике као што су: филмови, влакна, пене, микросфере, капсуле, итд.

Различити облици свиле паукове мреже (филмови, влакна, пене, микросфере, капсуле, итд.) хемијском модификацијом могу се унапредити у комплексне материјале специфичних особина у циљу испуњења одређених захтева. Ови материјали се најчешће примењују *in vivo* у ткивном инжењерингу и њихов циљ је обично адекватна подршка раста ћелија уз могућност модификације деградације материјала [6].

Материјали на бази рекомбинантних спиндроина подржавају раст матичних ћелија и веома добро су толерисана *in vivo*, тако да овај материјал има велики потенцијал за коришћење у регенеративној медицини [6].

Материјали на бази паукове мреже су врло интересантни у пољу регенерације коштаног ткива због својих изузетних механичких особина и представљају озбиљне кандидате за замену синтетичких влакана високих перформанси [97]. Комбинацијом рекомбинантног протеина МаСп1 и силике добијен је филм састављен из пептида који промовише развој остеобласта и потенцијално се може користити за подршку раста и развоја коштаног ткива [98,99]. Рекомбинантни протеин на бази МаСп1 у комбинацији са дентин матрикс протеином 1 обезбеђује нуклеацију и кристализацију хидроксиапатита, чиме се контролисаном биоминерализацијом добија хидроксиапатит у уређеној структури свиле [88]. ВПМ добро су се показала и као замена за ткиво лигамента у циљу обнављања функције колена, уз изражене позитивне особине ових влакана у односу на влакна колагена [100].

Свила паука је успешно примењена за регенерацију периферних нерава, и добро се показала у тестовима биокомпатибилности [7, 101, 102]. Рекомбинантни филмови и пене на бази паукових влакана подржали су раст и пролиферацију нервних стем ћелија пацова (NSC), као и њихову даљу пролиферацију у астроците и олигодендроците [103].

Рекомбинантном технологијом је произведен МаСп1 протеин паука *Nephila clavipes*. Ови рекомбинантни протеини модификовани су са катјонском секвенцом поли-(L-лизином) како би се омогућило електростатско комплексирање са нуклеинским киселинама у циљу преноса генетичке информације. Додатно, установљено је да је

отпорност овог протеина на активност ензима ДНазе слична комерцијалном реагенсу Липофектамин 2000. Овај рекомбинантни протеин такође је комбинован са тумор-везујућим пептидима и везујућим лигандима у циљу повећања афинитета према туморским ћелијама. Са плазмидском ДНК, ови рекомбинантни протеини граде глобуларне комплексе у нано-опсегу величина, чија је специфичност према меланому и ћелијама високо-метастазирајућег тумора дојке знатно повећан [104, 105]. Најбољу комбинацију специфичности за тумор, минималне токсичности и способности испоруке одређеног садржаја ћелијама рака дојке, овај протеин остварује са тумор-везујућим пептидом F3 [106].

Такође, паукова свила се потенцијално може користити у системима за испоруку лекова. За ове потребе, најчешће се користи у облику честица [107-109], микрокапсула [110], сфера, као и имплатибилних филмова за контролисано ослобађање одређених врста лекова [111].

Коришћењем рекомбинантне технологије, произведен је вештачки протеин ADF4 (енгл. *Araneus diadematus* fibroin 4), који је главни чинилац влакана паука крсташа *Araneus diadematus*. Рекомбинантни ADF4 коришћен је за производњу микрокапсула за испоруку лекова. Ове микрокапсуле корисне су за преношење молекула мале молекулске масе у благим условима средине [110].

Флорзак и сарадници [112] оптимизовали су и аутоматизовали методу добијања сфера на бази паукове мреже, уз могућност подешавања величине сфера комбиновањем различитих параметара (концентрација протеина и соли, брзина мешања, итд.). Додатно, конјуговане са мешавином специфичних канцер-везујућих протеина, ове сфере имају способност везивања за Her2-позитивне ћелије канцера [112].

Филмови на бази свиле имају велики потенцијал за примену у биомедицини, нарочито као имплантибилна медицинска средства у циљу праћења и лечења различитих физиолошких стања организма. Филмови допирани наночестицама злата могу се користити као грејни елементи, који се активирају светлом одређене таласне дужине и имају потенцијалну примену као биоелектронски уређаји кроз температурно/топлотну контролу (омогућава се бежично покретње имплантираних микронаправа) [113]. Комбинацијом филма од свиле и наночестица злата, добијен је композит који помоћу наночестица апсорбује светлост одређене таласне дужине и претвара енергију светлости у топлоту. Овај композит предвиђен је за термалну терапију у *in vivo* медицинским апликацијама сузбијања тумора и у терапији бола [113].

2.2. Основни концепт биоминерализације

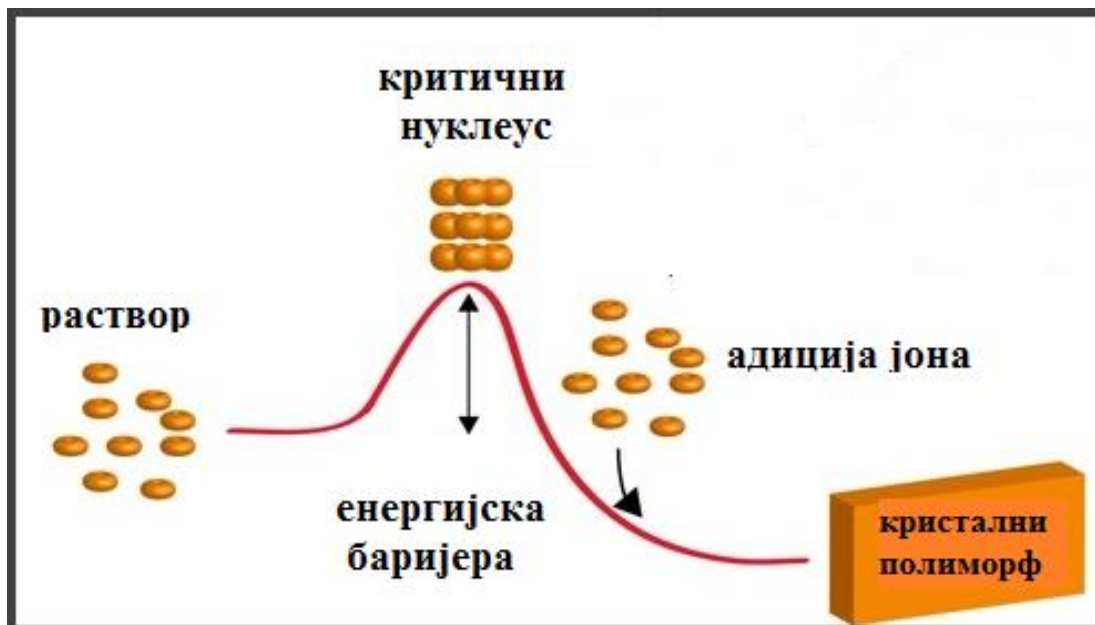
Биоминерализација је процес у ком живи организми формирају минерале. Биоминерали имају комплексну структуру и састоје се из органске и неорганске компоненте. Утицај живих организама на процес формирања је управо оно што прави разлику између биоминерала и минерала који садрже само неорганску компоненту [114].

Неорганске компоненте биоминерала се најчешће састоје из карбонатног, фосфатног, силикатног, сулфатног, сулфидног, окси- или хидрокси - анјона у комбинацији са одређеним катјоном (нпр. калцијум, магнезијум, гвожђе, цинк, манган, итд.).

Минерали биолошког порекла се разликују од оних који спонтано настају у раствору. Живи организми формирају минерале изузетних морфологија које је немогуће синтетисати *in vitro*. Такође, механичке особине биоминерала превазилазе особине минерала који не садрже органску компоненту (нпр. 95% седефа чини калцијум-карбонат, али је снага седефа неколико хиљада пута већа од снаге чистог калцијум-карбоната) [115].

У циљу синтезе нових и побољшања особина постојећих материјала, неопходно је разумети процес настанка биоминерала. Хемијски састав, нуклеацију и раст кристала у одређеној мери контролише организам који учествује у настанку биоминерала, ова појава се назива „витални ефекат“ [114].

Нуклеација и раст представљају две фазе које претходе формирању биоминерала. Нуклеација и раст дешавају се у посебном окружењу које је најчешће изоловано од околне средине. Овај простор богат је протеинима, полисахаридима и гликопротеинима и назива се матрикс. Унутар матрикса формира се зона суперсатурације која садржи јоне и молекуле неопходне за синтезу минерала [114]. Током нуклеације, од јона и молекула унутар матрикса, формирају се агрегати различите стабилности. Неки од ових агрегата се растворе, а неки достигну одређену величину и активациону енергију потребну за формирање нуклеуса чиме се фаворизује даља агрегација и преципитација. Даљом трансформацијом, биоминерали могу изкристалисати, а даљи кристални раст се заснива на адицији јона на растућу површину кристала (Слика 2.10.).



Слика 2.10. Графички приказ класичне теорије нуклеације [116]

Постоје два механизма формирања биоминерала:

1. Биолошки индукована минерализација (БИМ)
2. Биолошки контролисана минерализација.

У случају биолошки индуковане минерализације, организам у одређеној мери регулише рН, pCO_2 и садржај матрикса, али је контрола биоминерализације на ниском нивоу. Минерали се најчешће стварају при контакту јона минерала са метаболичким

продуктима ћелија, њихове особине и структура у великој мери зависе од услова средине, јер се нуклеација и раст одвијају екстрацелуларно.

Биолошки контролисана минерализација подразумева контролисан процес настанка биоминерала. Степен варира и обично је просторно ограничен, при чему ћелије утичу на нуклеацију, раст, морфологију и локализацију минерала. Биолошки контролисана минерализација се може одвијати интра-, интер - или екстрацелуларно [114, 117].

Биоминерали представљају модел материјала изузетних механичких особина, тако да је у данашње време комбиновање биомолекула и неорганских молекула врло популарно у циљу добијања материјала пожељних механичких и других особина [118]. Додатно, биоминерали су послужили као инспирација за синтезу нових еколошких материјала у циљу замене неразградивих, потенцијално штетних материјала, нетоксичним биоразградивим материјалима чиме би се смањило степен загађења животне средине. Инспирирани биоминералима, научници, данас улажу велике напоре у синтезу биосензора, као и материјала за ткивни инжењеринг [119]. У циљу синтезе материјала за ткивни инжењеринг може се имитирати биоминерализација. Пример за ово је хидроксиапатит (ХА) који је главни конституент костију и зуба, који је у овим биоминералима везан за колаген. Симулирањем услова настанка природног хидроксиапатита, у присуству органских молекула, може се добити ХА сличних механичких особина, као и природни биоминерал костију [120].

2.2.1. Биокерамички материјали

Биокерамички материјали представљају групу биокомпатибилних, тврдих и кртих материјала релативно добрих механичких особина, који имају велики потенцијал за примену као замена тврдих и меких ткива [121].

Природни биокерамички материјали (нпр. скелет животиња изграђен од хидроксиапатита или калцијум-карбоната) обезбеђују физичку потпору, као и функционалност различитих ткива. Разумевање процеса биоминерализације омогућило је

развој биомиметичких метода синтезе нове генерације биоматеријала инспирисаних природним [121]. Примена минерала који садржи само неорганску компоненту није пожељна због незадовољавајуће снаге и жилавости крте минералне фазе. Међутим, комбинацијом органске и неорганске компоненте би се постигла синтеза материјала променљивих механичких особина, који могу послужити као идеална подршка и замена одговарајућег ткива захваљујући присуству органске и неорганске фазе.

2.2.2. Влакна наукове мреже као органска компонента биоминерала

Због својих изузетних, већ описаних особина, ВПМ је веома атрактиван материјал у регенеративној медицини и може послужити као основа за нуклеацију различитих минерала на својој површини.

Област која привлачи велики број истраживача је синтеза идеалног материјала за подршку раста коштаног ткива и/или замене комерцијалних коштаних графтова новим, побољшаним верзијама. Кост је природни биоминерал који има веома компликовану хијерархијску структуру, али основна организациона јединица кости јесу минерализована влакна колагена Типа 1. Оријентисаном нуклеацијом око овог протеина формирају се кристали хидроксиапатита [121,122]. Као део биомиметичке стратегије, различита влакна се могу користити као основа за нуклеацију и раст хидроксиапатита у циљу синтезе минерализованих влакана као основне јединице нових биоматеријала за замену коштаног ткива.

Због своје семикристалне структуре и понављајућих аминокиселинских секвенци $((A)_n$ и $(GA)_n$), ВПМ су добар кандидат за органску компоненту ових биоминерала. Протеински нанокристали ових влакана налазе се у облику β -набране плоче које апсорбују Ca^{2+} јоне из раствора и организују их у смислу нуклеације хидроксиапатита [65].

Излагањем рекомбинантних влакана симулираној телесној течности, могуће је добити влакна која су потпуно и хомогено обложена дебелим слојем калцијум-фосфата. Нова, минерализована влакна подржавају везивање и пролиферацију људских

мезенхимских стем ћелија. Осим влакана, у ову сврху могу се користити и други материјали (фимови, пене...) [122].

Влакна паукове мреже, такође су коришћена као органска компонента при биоминерализацији калцита [66], због тога што, осим хидроксиапатита, и калцит има способност везивања за коштаног ткиво [123]. Комбинација ове две компоненте, може потенцијално наћи примену у подршци адхезије и раста коштаног ткива.

Имитацијом биоминерализације, честице цинк-оксида (ZnO) су синтетисане на собној температури у присуству протеина влакана паукове мреже. Наночестице ZnO имају афинитет према пептидним ланцима, што доприноси њиховој кристализацији на површини протеина. Добијени материјал показује луминесцентне особине, које се интензивирају са продужењем временског периода имитације биоминерализације. Овај материјал има потенцијал за примену као компонента биосензора или оптоелектронских нано-уређаја [124].

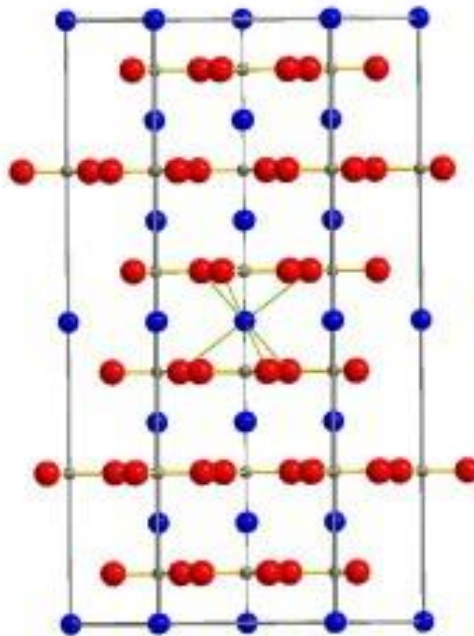
2.3. Физичке и хемијске особине CaCO₃

Калцијум-карбонат (CaCO₃) користи се у индустрији папира, боја, текстила, детерџената, адхезива, пластике, козметике, хране, итд. Такође, користи се и као пигмент, као пунилац или додатак храни. У природи се најчешће може наћи у облику три анхидрована полиморфа: ватерит, арагонит и калцит, а неретко је заступљен и аморфни калцијум-карбонат (Слика 2.11.). Ови облици се разликују по многим физичко-хемијским карактеристикама [125].



Слика 2.11. Полиморфи CaCO_3 [126]

На собној температури и атмосферском притиску, калцит је термодинамички стабилна фаза која кристалише у ромбоедарску кристалну решетку ($a = b = 4.99 \text{ \AA}$, $c = 17.06 \text{ \AA}$) (Слика 2.12.). Арагонит је високотемпературна, а ватерит нискотемпературна фаза, морфологија арагонита је игличаста за разлику од ватерита који има сферне агрегате [127].



Слика 2.12. Структура калцита. Са - јон представљен је плавом бојом, О – црвеном, а С - сивом [128]

CaCO_3 може се добити на различите начине. Индустриски CaCO_3 најчешће се добија пропуштањем мехурића гаса угљен(IV)-оксида (CO_2) кроз концентровану суспензију калцијум-хидроксида или гашени креч [129]. У лабораториским условима, калцијум-карбонат се најчешће добија преципитационом методом, мешањем раствора који садрже јоне калцијума и карбонатне јоне [130, 131].

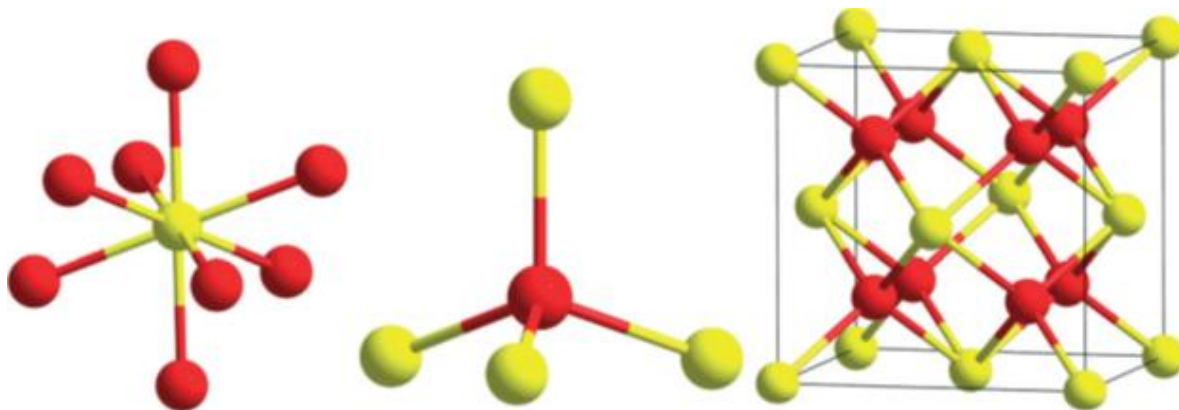
Биоминерали калцијум-карбоната су најзаступљенији по својој количини и распрострањености у различитим биолошким системима, нарочито у тврдим ткивима бескичмењака [132].

Калцит је биоразградив материјал добре остеокондуктивности који се чврсто везује за коштано ткиво без присуства површинског апатитног слоја [123]. То га чини атрактивним за примену у различитим композитима као минералне фазе, ради успостављања функције коштаног ткива. Комбинацијом са одређеним протеинским полимерима, било би могуће добити композит погодан за потпору коштаног ткива [123].

2.4. Физичке и хемијске особине CeO_2

Наночестице церијум-оксида (CeO_2), које се англосаксонски називају још и наноцерија поседују врло интересантне механичке, спектроскопске, каталитичке и оксидативне/антиоксидативне особине, због чега се користе као полирајући агенси у електроници, као катализатори, адитиви у дизел-гориву, чврсте кисеоничне горивне ћелије, кисеонични пуфери, УВ блокатори, колориметријске боје за квантификацију редокс реакција, антиоксиданси, сензори, у ремедијацији животне средине, а у скорије време и у биомедицини [133-135]. Због својих оксидационо-редукционих особина, церијум-оксид се у биомедицини може користити као биолошки оксиданс при заштити од слободних радикала и радијације, одлаже старење ћелија, као и лечење неких врста канцера, а такође је доказано и анти-инфламаторно дејство [136,137]. Наноцерија се такође показала ефикасном у заштити ћелија од оштећења индукованог зрачењем чиме се обезбеђује заштита централног нервног система (повреда кичмене мождине и др.) [138].

Кристална решетка церије је кубног флуоритног типа, где је сваки церијумов атом везан за осам атома кисеоника, при чему је сваки атом кисеоника у тетраедарској координацији (Слика 2.13.) [139].



Слика 2.13. Приказ структуре јединичне ћелије церије (атоми церијума представљени су жутом, а атоми кисеоника црвеном бојом) [139]

Најчешћи поступци за добијање наноцерије су хидротермална синтеза [140, 141], хидролиза алкоксидног раствора (сол-гел метода) [142], таложење оксида из раствора соли церијума [143], механохемијска синтеза [144], синтеза самосагоревањем [145], и друге.

Многе особине наноцерије потичу од постојања два оксидациона стања церијума у кристалној решетци (Ce^{3+} и Ce^{4+}). Однос Ce^{3+} и Ce^{4+} у наночестицама церијум-оксида мења се са променом величине честице, тако да мање честице имају већи садржај Ce^{3+} услед великог односа површина-запремина, као и веће концентрације дефеката и кисеоничних ваканција [146]. CeO_2 може отпуштати или складиштити кисеоник, без фазних промена по моделу кисеоничних ваканција. У положајима јона кисеоника стварају се ваканције што се компензује током редукције стварањем дефеката у структури CeO_2 [147].

2.4.1. Eu^{3+} као допант у кристалној решетки CeO_2

Церија поседује слабе луминесцентне особине, чиме је ограничена идентификација овог материјала у биолошким и другим системима. У последње време, много напора је уложено у побољшање луминесцентних особина овог материјала [148].

Због својих изузетних особина, чиста церија као и церија допирана јонима тзв. ретких земаља, проналази примену у проводничким технологијама, као извор кисеоничних ваканција и као материјал за блокирање ултравиолетног (УВ) зрачења [149]. Нанофосфори церије допирани Eu погодни су за производњу диода за емитовање беле светлости и оптоелектронске уређаје [150, 151].

Прегледом литературе утврђено је да се еуропијум (Eu) може користити као допант јон у циљу побољшања луминесцентних особина церије. Еуропијум спада у групу елемената тзв. ретких земаља и погодан је за допирање церије, јер се може ексцитовати у различитим опсезима таласних дужина (од ултравиолетног до видљивог спектра) [148]. Еуропијум јон има добру растворљивост у кристалној решетки церије, јер је јонски радијус Eu^{3+} (0,1066 nm) близак јонском радијусу церијума (0,1143 nm за Ce^{3+} и 0,097 nm

за Ce^{4+}) [148]. Увођењем Eu^{3+} у кристалну решетку церије, повећава се однос $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, чиме се повећава биолошка активност церије [148].

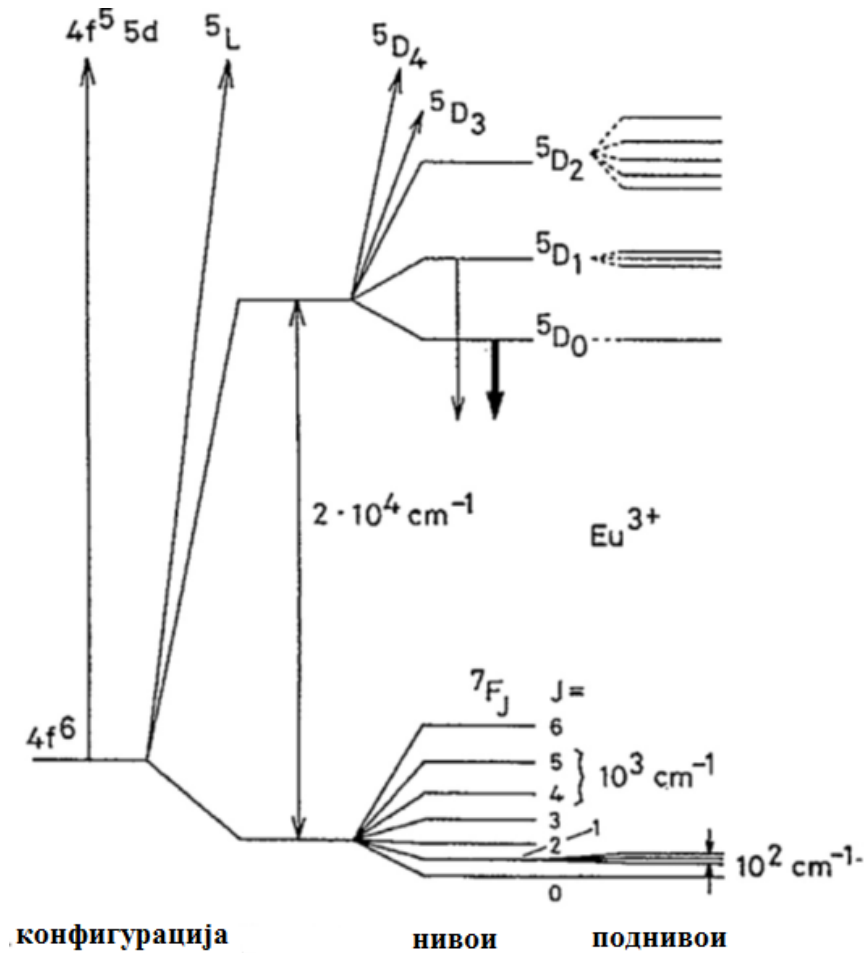
„Фосфори“ су материјали који емитују светлост када се изложе радијацији (нпр. УВ светлости или електронском снопу). Емисија светлости након побуђивања назива се луминесценција. Након излагања УВ зрачењу, тровалентни еуропијум јон (Eu^{3+}) показује црвену фотолуминесценцију. О фотолуминесценцији се може говорити када је Eu^{3+} јон присутан као допант унутар кристалне решетке неког молекула, као и у случају када се налази комплексан са органским лигандима [152]. Тзв. фосфори који садрже Eu^{3+} јон могу послужити као одлична луминесцентна проба у биохемијским и/или биомедицинским апликацијама [153-155], у изради флуоресцентних лампи [156], а налази се и у мастилу, које се користи при изради новчаница у циљу спречавања фалсификовања новца [157].

Када се Eu^{3+} јон користи као допант у кристалној решетки, емисија светлости потиче управо од овог јона као резултат прелаза електрона. Након излагања материјала одређеној радијацији, као резултат апсорбовања енергије, електрони прелазе у ексцитовано стање. При враћању електрона у основно стање, ексцитациона енергија се отпушта у облику емисије светлости (луминесценција), при чему Eu^{3+} јон представља активатор кристалне решетке.

Eu^{3+} има 60 електрона: 54 електрона у попуњеним поднивоима (као и атом ксенона), и још 6 електрона у 4f поднивоу (4f љуска није потпуно попуњена), те се може представити и као Eu^{3+} : $[\text{Xe}]4f^6$. Подниво 4f заштићен је од спољашњег окружења попуњеним 5s² и 5p⁶ поднивоима. Шест електрона из 4f поднивоа могу бити распоређена на 3003 различита начина у оквиру седам 4f орбитала/поднивоа при чему се сваки од могућих комбинација распореда електрона назива микростање [157]. При ексцитацији се дешава да један од 4f електрона пређе на виши 5d ниво: $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$, при чему кристална решетка може снажно утицати на 5d прелаз [152].

Фотолуминесценција се огледа у Eu^{3+} емисији која одговара прелазима ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$, итд.) (Слика 2.14.). Ове емисије описују локално окружење Eu^{3+} јона и зависе од положаја Eu^{3+} јона у кристалној решетки [159]. Вишеструки пикови у спектру су резултат

4f - 4f прелаза Eu^{3+} јона. У циљу анализе емисионих спектара ретких емисионих јона у различитим системима, најчешће се користи Judd-Ofelt-ова теорија [160, 161]. На основу ове теорије ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ емисија на 591 nm је прелаз магнетног дипола који се слабо мења са променом јачине кристалног поља око Eu^{3+} јона. Емисија ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ на 612 nm је прелаз електричног дипола. Зависи од локалног електричног поља и хиперсензитиван је на локалну симетрију у окружењу Eu^{3+} јона. Када су Eu^{3+} јони локализовани у центру симетрије, на спектру доминира ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ прелаз [162]. Обрнуто, када се Eu^{3+} јони не налазе у центру симетрије, доминира ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ прелаз чији интензитет расте са порастом искривљености локалног поља које окружује Eu^{3+} јон [150].

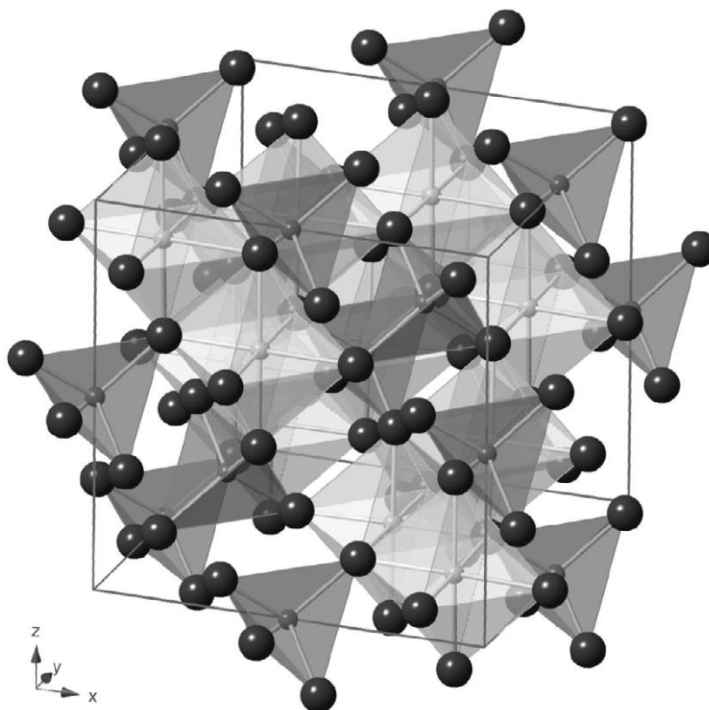


Слика 2.14. Делимичан приказ енергетског дијаграма Eu^{3+} јона. Стрелице на доле представљају луминесценцију при враћању електрона из ексцитованог стања [158]

2.5. Физичке и хемијске карактеристике магхемита

Због потенцијалне примене у различитим пољима, магнетне наночестице су предмет многобројних истраживања. Магнетни керамички материјали су знатно погоднији у односу на металне материјале и легуре због високе електричне отпорности, једноставније синтезе, као и отпорности на корозију и трење [163]. Наночестице гвожђе-оксида су најпроучаванији магнетни материјали због своје стабилности и биокомпатибилности. Постоји седам кристалних фаза гвожђе(II)- и гвожђе(III)-оксида од којих су најчешћи магнетит (Fe_3O_4), магхемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и хематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), док су мање проучавани β - и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [164]. Магнетне наночестице гвожђе-оксида (магнетита или магхемита) одликује појава суперпарамагнетизма, што обезбеђује променљиву сатурацију магнетизације, магнетне особине у функцији величине честица, биокомпатибилност, итд. [165].

Магхемит је минерал широко заступљен на Земљи са добрим феримагнетним особинама на собној температури и Киријевом температуром од 928 К. Кристалише као и магнетит, у кубну спинелну структуру са малом магнетном анизотропијом (Слика 2.12.) [163]. Интеракције суперизмене између магнетних јона у тетраедарском и октаедарском положају резултују феримагнетним уређењем у магхемиту (и магнетиту) [163]. Код магхемита, сви катјони гвожђа су у тровалентном стању, а неутрално наелектрисање јединичне ћелије обезбеђује присуство катјонских ваканција [163].



Слика 2.15. Молекуларна структура магхемита. Кисеонични анјони су приказани као тамно сиве сфере, а катјони гвожђа се налазе унутар многоугаоника који представљају локалне тетраедралне и октаедарне координације кисеоника [166]

Наночестице магхемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) користе се у различитим технолошким, као и биомедицинским апликацијама укључујући: електронске, оптоелектронске и спинтронске уређаје, магнетну резонанцу (МР), магнетно снимање, производњу биокompatibilних магнетних флуида, катоде у литијум-јонским батеријама, појачавање сигнала контраста, магнетну сепарацију биомолекула, третман канцера, као и циљану испоруку лекова и израду биосензора [163, 167-173]. Суперпарамагнетне наночестице гвожђе-оксида губе магнетизацију након уклањања спољашњег магнетног поља и ова чињеница је јако важна за примену тих честица у *in vivo* и *in vitro* биомедицинским апликацијама. Такође, магхемит се користи у изради сензора, магнето-механичких и магнето-оптичких уређаја [163].

2.5.1. Магнетне гвожђе(III)-оксид наночестице као компоненте МЕМС-а

Магнетне честице гвожђе(III)-оксида су добри кандидати за развој функционалних наноструктура у оквиру микроелектро-механичких система (МЕМС), као и циљане испоруке лекова [174, 175]. Интересовање за ове минијатуризоване системе је велико, а њихова величина креће се од неколико микрона до неколико милиметара. Основна компонента МЕМС-а су микро-сензори и микро-актуатори [176], а различити нанокомпозити у овој улози, могу се наћи у научној литератури [177-179].

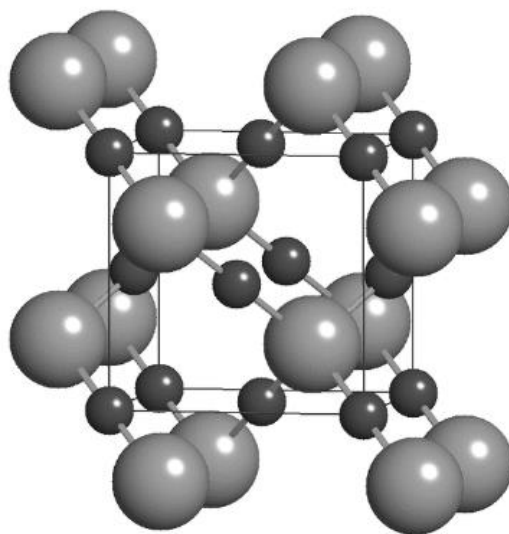
Микро-сензори и микро-актуатори су суштински различити композити, међутим њихов развој ограничава неколико заједничких проблема од којих су највећи механичке перформансе и токсичност. Због ових недостатака, примена тих уређаја у технолошким и биомедицинским апликацијама је често ограничена.

Композити у облику влакана дизајнирани за израду МЕМС-а углавном су базирани на силикону, али њихове механичке особине нису увек задовољавајуће [180]. Додатно, магнетно контролисане тубуларне наноструктуре преобладајуће су направљене од угљеничних наноцеви и влакана, па се њихова примена у циљаној испоруци лекова доводи у питање због потенцијалне токсичности [175, 181].

При изради нове генерације компонента МЕМС уређаја, треба се усмерити на развој нових влакнастих микро- или нано- композитних материјала који су нетоксични за људе и животну средину.

2.6. Физичке и хемијске карактеристике MgO

Магнезијум-оксид (MgO, периклас) је неорганско једињење, има кристалну структуру кубног типа и кристалише у просторној групи $Fm\bar{3}m$ (Слика 2.16.) [182].



Слика 2.16. Кристална структура перикласа [183]

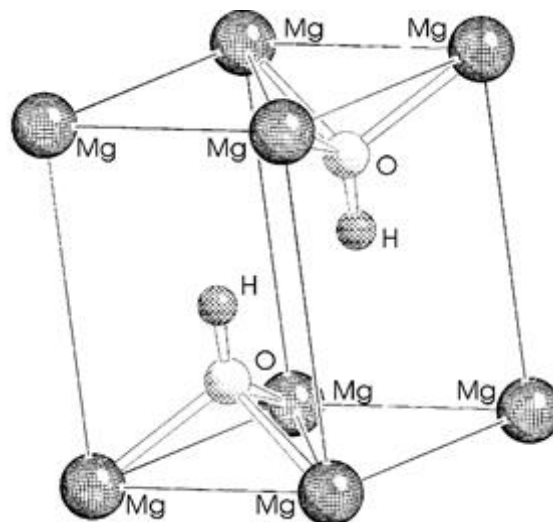
Магнезијум-оксид има примену у катализи [184-188], ремедијацији токсичног отпада [189], као ојачивач, као адитив у индустрији ватросталних материјала, боја и суперпроводника [190, 191], итд. Одликују га добра пуферска активност, топлотна резистентност, изолаторске особине и термална проводљивост [192].

Од посебног значаја у индустрији су влакна магнезијум-оксида зато што имају високу тачку топљења (2800 °C), што им омогућава добре изолационе особине [193].

Влакна MgO могу да се синтетишу различитим методама укључујући сол-гел методу [194], депозицију пара [195], електроспининг [196] и дехидратацију магнезијум-хидроксида [197]. Прегледом литературе, утврђено је да не постоје истраживања која се баве добијањем MgO влакана користећи природна влакна као матрицу.

2.7. Физичке и хемијске карактеристике $Mg(OH)_2$

Магнезијум-хидроксид ($Mg(OH)_2$, бруцит) је хидратациони производ магнезијум-оксида. Има кристалну структуру хексагоналног типа и кристалише у просторној групи $R\bar{3}m1$ (Слика 2.17.).



Слика 2.17. Кристална структура перикласа [198]

Користи се у папирној и фармацеутској индустрији, као и у третману отпадних вода [199]. Магнезијум-хидроксид у облику праха користи се као тзв. ретардант и као адитив у индустрији полимера за сузбијање дима [200, 201].

Добијање магнезијум-хидоксида одређене морфологије, величине и кристалне структуре је веома важно за различите индустријске сврхе, нарочито за производњу ретарданата под високим оптерећењем. Различити облици магнезијум-хидоксида (игличаст, штапићаст, облик цвета, ламеларни) могу бити синтетисани различитим методама (хидротермална синтеза, сол-гел, преципитација, електрохемијска синтеза) [202-207].

2.8. Основе теоријских метода

У домену квантне хемије, *ab initio* приступ подразумева рачунање особина молекула или кристала без употребе експерименталних података, при чему овај прорачун узима у обзир све атомске честице (електроне и језгро) [208]. При рачунању, најпре се проучава електронски систем низа конфигурација, како би се одредили оптимизовани положаји атома који дају минималну укупну енергију по примитивној ћелији. Квантна хемија чврстих фаза на основу електронске структуре проучава физичке и хемијске

особине чврстих тела/фаза од интереса. Ове особине увек зависе од избора функције хамилтонијана. Хамилтонијан представља збир оператора кинетичке енергије електронског гаса (\hat{T}), оператора потенцијалне енергије електрон-електрон интеракције (\widehat{V}_{ee}) и оператора потенцијалне енергије електрон-језгро интеракције (\widehat{V}_{ej}) [209].

Распоред атома унутар стабилне/метастабилне модификације најчешће зависи од распореда електрона. У случају племенитих гасова, појединачни атоми слабо интерагују, па је гасовита фаза термодинамички стабилна на собној температури. У свим другим случајевима, међудејство атома довољно је јако да се формира чврста фаза. Настајање гасовите фазе могуће је само на високим температурама изолацијом атома. У нормалним условима, како би настала стабилна структура, мора постојати повезаност атома. У групи атома, електрони могу постојати само у појединачним атомима и одређеним стањима, а енергије ових стања се математички рачунају као својствене вредности хамилтонијана за дати хемијски систем, при чему се одговарајуће таласне функције налазе као теоријска решења Шредингерове једначине:

$$H\Psi = E\Psi$$

где је:

H - хамилтонијан хемијског система,

Ψ – таласна функција,

E – енергија система [209].

Решење ове математичке једначине за више-атомски систем је обично јако тешко и готово немогуће решити, па се због тога користе математичке апроксимације које на основу прорачуна и експерименталних података могу дати информацију о таласним функцијама Ψ и електронима у вишеатомском систему [209]. Једна од најпознатијих математичких апроксимација за опис система са више електрона је теорија функционала густине-*DFT* (енгл. „Density Functional Theory“) [209].

2.8.1. Теорија функционала густине (DFT)

Теорија функционала густине (DFT) објашњава корелацију између електронске густине и укупне енергије система и примењује се у физици чврстог стања. Методе прорачуна засноване на овој теорији, у данашње време су доста заступљене јер користе мање базичне сетове, уз задовољавајућу тачност. DFT користи Кон-Шамову (КШ) једначину, која се базира на Шредингеровој једначини са тиме што алгоритам за решавање КШ једначине има већу временску ефикасност од било ког алгоритма за решавање Шредингерове једначине. Основни принцип ове теорије је да се енергија основног стања система одређује преко електронске густине тог стања:

$$\rho(r) \rightarrow \Psi(r_1, r_2 \dots r_N) \rightarrow V(r)$$

где је потребно познавање таласне функције и потенцијала за познавање вредности $\rho(r)$. [209, 210]. Теорија је формулисана кроз две теореме: Хоенберга и Кона [211] и Кона и Шама [212], а за допринос развоја ове теорије, Кон је 1998. године добио Нобелову награду. Ове теореме гласе:

Теорема 1: У систему где постоји међуделовање честица, може се, као јединствено решење пронаћи вањски потенцијал ($V(r)$) помоћу густине основног стања $n_0(r)$;

Теорема 2: Универзална функција за енергију $E_{[n]}$ може се дефинисати преко густине $n(r)$ за било коју вредност вањског потенцијала $V(r)$. Тада је тачна вредност енергије основног стања система за потенцијал $V(r)$, заправо, глобални минимум ове функције, а густина $n(r)$ која минимизује функцију је управо густина основног стања $n_0(r)$ [209].

У оквиру ове докторске дисертације, у прорачунима је коришћена хибридна B3LYP метода која је добила име по ауторима (*Becke, Lee, Yang, Parr*) [213]. Ова метода комбинује функционале електронске размене из DFT и Хартри-Фок теорије [214].

2.8.2. Базични сетови

За представљање електронских таласних функција у теорији функционала густине, прорачуни се углавном изводе применом коначног низа базичних сетова. Базични сет се описује као скуп (базичних) функција које претварају парцијалне диференцијалне једначине модела у алгебарске једначине које су погодне за рачунарске имплементације [215]. Постоје три основна типа базичних сетова које одређују методе за рачунање електронских структура у кристалима: метода атомских сфера-AS (енгл. „atomic-sphere“), методе на бази таласа-PW (енгл. „plane-wave“) и методе линеарне комбинације атомских орбитала-LCAO (енгл. „linear combination of atomic orbitals“). Код примене методе LCAO, базични сет је састављен од коначног броја атомских орбитала [209].

Примена псеудопотенцијала-PP (енгл. „pseudopotentials“) подразумева теоријско моделовање искључиво валентних електрона, док су други електрони који не формирају хемијске везе представљени средњим потенцијалом и не посматрају се као честице. На овај начин, повећава се брзина прорачуна без нарушавања квалитета добијених резултата [209].

За рачунање електронских структура периодичних система применом различитих математичких апроксимација, користи се компјутерски програм Crystal17. Овај програм даје могућност проучавања физичких, електронских и магнетних особина молекула, полимера, површина и кристала [209].

2.8.3. Рачунање механичких и електронских особина CeO_2

Кубне модификације CeO_2 имају три независне константе – C_{11} , C_{12} и C_{44} . За кубични систем, критеријуми стабилности су добро познати:

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0; C_{44} > 0$$

Испуњење ових услова је неопходно и довољно. Испуњење прва два услова имплицира да је $C_{11} > 0$, тако да се често наводи и као додатни услов. Такође, први услов се може приказати и као $C_{11} > |C_{12}|$ [216].

Како би се процениле еластичне и механичке особине неке кристалне структуре, најпре је потребно израчунати следеће параметре:

-модул стишљивости-В (енгл. „Bulk modulus“)-представља отпорност на пуцање, и овај модул углавном зависи од константи C_{11} и C_{12} ,

-Јунгов модул еластичности-Е (енгл. „Young modulus“)-ово је важан параметар који описује механичке особине материјала. У принципу, мале вредности Јунговог модула еластичности указују на бољу пластичност материјала,

-модул смицања-К (енгл. „shear modulus“)-представља отпорност на промену облика под дејством силе и ова вредност углавном зависи од константе еластичности C_{44} ,

-тврдоћа- V_h (енгл. „hardness“)- тврдоћа материјала зависи много више од модула смицања, него од модула стишљивости, и односи се на еластичне и пластичне особине поликристалних материјала [217].

Однос између модула стишљивости и модула смицања (B/K) се назива Пуов критеријум [218] и он повезује механичке и еластичне особине материјала. На основу његове вредности процењује се да ли материјал показује кртост или жилавост под одређеним условима. Критична вредност Пуовог критеријума је 1.75, тако да сви материјали са вредностима мањим од 1.75 показују кртост, док се код оних код којих је овај критеријум већи од 1.75 очекује да показују жилавост.

Поисонов однос- ν (енгл. „Poisson's ratio“) такође обезбеђује информацију о кртости/жилавости материјала, уколико је ова вредност мања од 0.26, материјал је крт, а уколико је већа, материјал је жилав.

Користећи хибридни ВЗLYP функционал, могуће је израчунати и електронске особине, тј. енергетски расцеп SeO_2 при различитим притисцима.

3. Експериментални део

3.1. Добијање материјала на бази паукове мреже

3.1.1. Сакупљање влакана паукове мреже

Влакна паукове мреже која су коришћена у свим експериментима сакупљена су од паука врсте *Pholcus phalangioides* (Füssli) (Слика 3.1.). Пауци су гајени у чистом окружењу, заштићеном од прашине и храњени кућним мувама, једном недељно. Током извођења експеримената, коришћен је изопропил-алкохол како би се уклонила потенцијална прашина са влакана, а затим су влакна испрана дестилованом водом и осушена на температури од 50 °C у трајању од 1 сата [219-221].



Слика 3.1. Изглед паука *Pholcus phalangioides* [222]

3.1.2. Добијање композита ВПМ и CaCO_3

Коришћењем принципа имитације биоминерализације, припремљена је серија узорака, при чему су влакна паукове мреже, коришћена као матрица за синтезу композита влакана паукове мреже и калцита (ВПМ/ CaCO_3). Како би се добио композит ВПМ/ CaCO_3 , коришћена је модификована метода Хи и сарадника [223]. Реактанти коришћени у синтези су следеће комерцијалне супстанце: анхидровани калцијум-хлорид – CaCl_2 (Sigma Aldrich, 99,99%) и амонијум-карбонат - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (CENTRONEM, p.a., Стара Пазова).

Током извођења експеримента, две петријеве шоље постављене су у ексикатор (Слика 3.2.). У једну петријеву шољу стављен је чврсти $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а у другу - раствор CaCl_2 концентрације $0,01 \text{ mol/dm}^3$ у који су урођена влакна паукове мреже. Измерена вредност рН раствора CaCl_2 износила је 6,1. Ексикатор је постављен у сушницу на температуру од $60 \text{ }^\circ\text{C}$, што је температура на којој се амонијум-карбонат разлаже на угљен(IV)-оксид (CO_2) и амонијак (NH_3). Овај поступак је понављан пет дана (пет циклуса) у циљу праћења формирања минерала калцита. Овако добијени узорци означени су са: ВПМ- CaCO_3 -X, где је X - број имерзионих циклуса током праћења биоминерализације (X=1-5) [219].



Слика 3.2. Апаратура за припрему серије узорака ВПМ- CaCO_3 -X (X=1-5)

3.1.3. Добијање ВПМ обложених CeO_2 и Eu^{3+} допираним CeO_2

Полазне супстанце коришћене у експерименту за добијање ВПМ обложених наночестичним CeO_2 биле су: церијум-нитрат хексахидрат - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,5%) и амонијум-хидроксид - NH_4OH (Centrohem, 25 vol.%, *p.a.*).

CeO_2 је синтетисан модификованом преципитационом методом од Chen and Chang [224]. Метода хемијске преципитације је једна од најчешћих технологија за добијање наночестичних материјала. Овом методом, јони метала се преводе у нерастворни облик (честице), хемијском реакцијом између растворног једињења метала и преципитирајућег реагенса. Најчешће коришћени преципитирајући реагенси су хидроксида, при чему се као резултат формирају нова, слабо растворна једињења. Ефикасност методе преципитације зависи од неколико фактора, укључујући врсту и концентрацију јона метала у раствору, рН раствора, врсту преципитирајућег реагенса, као и присуство инхибитора преципитације [220].

Влакна паукове мреже су уроњена у водене растворе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ концентрација 0,01, 0,1 и 0,5 mol/dm³ у трајању од око једног минута, након чега је смеши додат раствор амонијум-хидроксида у вишку. Скоро моментално, могло се уочити стварање желатинозног светложутог талога (Слика 3.3.). Након мешања преципитата у трајању од неколико минута, влакна су уклоњена из смеше, испрана дестилованом водом и осушена у сушници на 70 °С, преко ноћи. Као резултат, наночестице церијум-оксида су се наталожиле дуж влакана паукове мреже. На основу почетне концентрације $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (0,01, 0,1 и 0,5 mol/dm³), добијени узорци су обележени: ВПМ 0.01, ВПМ 0.1 и ВПМ 0.5 [220].



Слика 3.3. Светложут желатинозан талог настао након додавања NH_4OH у раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

На основу карактеризације морфолошких својстава узорака добијених синтезом чистог CeO_2 у присуству ВПМ, најпогоднији узорак за даље процесирање био је ВПМ 0.1, тако да је концентрација $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ од $0,1 \text{ mol/dm}^3$ изабрана за даље експерименте.

Синтеза церијум(IV)-оксида поновљена је на исти начин, тако што је еуропијум-нитрат $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ додат у раствор церијум-нитрата, тако да моларни удео Eu^{3+} у CeO_2 буде 1,5. Ова концентрација изабрана је на основу литературе као оптимална за постизање максималног емисионог интензитета CeO_2 [149]. Као резултат, добијен је чврст раствор церије $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.015$) [220].

3.1.4. Добијање ВПМ обложених наночестицама $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

За синтезу магхемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) на влакнима паучине (ВПМ- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), одабрана је метода копреципитације у воденом раствору као најједноставнији и најефикаснији начин производње магнетних наночестица, јер дијаметар честица добијених овом методом углавном не превазилази 50 nm [225].

Наночестице магхемита добијене су једноставном методом преципитације. За синтезу су коришћене следеће супстанце: гвожђе(III)-нитрат нонахидрат - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (Fisher Chemical, analytical grade), амонијум-хидроксид - NH_4OH (Centrohem, 25 vol.%, *p.a.*), дестилована вода и влакна паукове мреже. Гвожђе(III)-нитрат нонахидрат растворен је у малој запремини дестиловане воде, након чега су у овај раствор уроњена ВПМ. Након неколико минута, у смешу је додат амонијум-хидроксид, тако да је моларни однос гвожђе(III)-нитрата и NH_4OH био 1:5. Додатком NH_4OH , могао се уочити настанак талоба тамно црвене боје (Слика 3.4.). Након неколико минута мешања, ВПМ су уклоњена из смеше, испрана дестилованом водом и остављена да се осуше на $70\text{ }^\circ\text{C}$ преко ноћи.



Слика 3.4. Синтеза магхемита на влакнима паукове мреже методом хемијске преципитације

3.1.5. Синтеза влакана MgO и $Mg(OH)_2$ коришћењем ВПМ као матрице

Полазна супстанца за синтезу влакана MgO била је магнезијум-хлорид - $MgCl_2 \times H_2O$ (Sigma-Aldrich, 99,0%). У 100 ml раствора $MgCl_2$ концентрације 3 mol/dm^3 уроњено је 12 mg влакана паукове мреже. Након десет минута, влакна су уклоњена из раствора, испрана дестилованом водом и остављена да се осуше у сушници на $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Осушена влакна су затим калцинисана у пећи на температури од $600 \text{ }^\circ\text{C}$, у периоду од два сата на ваздуху. На овај начин добијена су влакна магнезијум-оксида [221].

Након тога, влакна MgO су третирана у воденом купатилу на три различите температуре: $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ и $90 \text{ }^\circ\text{C}$, у периоду од 48 и 96 сати у циљу праћења процеса хидратације MgO и накнадног формирања $Mg(OH)_2$. На основу температуре и времена третирања влакана MgO у воденом купатилу, добијена су следећа влакна $Mg(OH)_2$: В: 50/48h, В: 50/96h, В: 70/48h, В: 70/96h, В: 90/48h и В: 90/96h.

3.2. Физичко-хемијска карактеризација материјала на бази паукове мреже

3.2.1. Рендгенска дифракциона анализа узорака

Фазни састав узорака природних влакана паукове мреже, као и узорака на бази паукове мреже са калцитом, ВПМ обложених чистим и допираним SeO_2 , као и влакана MgO и $Mg(OH)_2$ испитан је коришћењем рендгенског дифрактометра за поликристалне узорке Rigaku Ultima IV са $CuK_{\alpha 1}$ зрачењем ($1,54056 \text{ \AA}$), при чему је коришћен напон вредности 40 kV и струја јачине 40 mA [219-221].

Интензитети дифракционих максимума за узорке ВПМ- $CaCO_3$ прикупљани су у интервалу 2θ од 20 ° до 45 ° , са кораком $0,02 \text{ }^\circ$ и временском константом $2 \text{ }^\circ/\text{min}$ [219].

Интензитети дифракционих максимума за природна влакна, као и за узорке ВПМ обложене чистим и допираним CeO_2 прикупљани су у интервалу од 20° до 70° (2θ), са кораком $0,02^\circ$ и временском константом $5^\circ/\text{min}$ [220].

Интензитети дифракционих максимума за узорке влакана MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ прикупљани су у интервалу од 10° до 80° (2θ), са кораком $0,02^\circ$ и временском константом $5^\circ/\text{min}$ [221].

Фазни састав узорака ВПМ обложених наночестицама $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ испитан је коришћењем рендгенског дифрактометра за поликристалне узорке Rigaku RINT-TTRIII са $\text{CuK}_{\alpha 1}$ монохроматским зрачењем, које је постигнуто постављањем Ni-филтера испред детектора зрачења ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), при чему је коришћен напон вредности 40 kV и струја јачине 30 mA .

Интензитети дифракционих максимума за узорке ВПМ обложене наночестицама $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ прикупљани су у интервалу $20\text{-}50^\circ$ (2θ), при чему је корак био $0,02^\circ$ и време задржавања $0,5 \text{ s}$ по кораку.

Идентификација фаза за све добијене узорке обављена је помоћу COD (од енгл. „Crystallography Open Database“) базе података или картица које објављује JCPDS (од енгл. „Joint Committee on Powder Diffraction Standards“) – ICDD (од енгл. „International Centre for Diffraction Data“) [219-221].

За узорке влакана MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (В: 50/48h, В: 50/96h, В: 70/48h, В: 70/96h, В: 90/48h и В: 90/96h), израчунате су просечне величине кристалита, D. Просечне величине кристалита израчунате су применом Шерерове једначине на основу ширина на полувисини најинтензивнијих максимума рефлексација - (200) за MgO влакна, и (101) - за $\text{Mg}(\text{OH})_2$ влакна [221].

3.2.2. Микроструктурна и морфолошка анализа узорака применом скенирајуће електронске микроскопије, енергетске дисперзионе спектроскопије, трансмисионе електронске микроскопије и електронске дифракције са одабране површине узорка

За одређивање морфологије рељефа (површине) узорака природних, нетретираних влакана, као и узорака на бази паукове мреже са калцитом, ВПМ обложених чистим и допираним CeO_2 , као и влакана MgO , коришћен је Скенирајући електронски микроскоп са тзв. емисијом поља (FE-SEM) TESCAN Mira3 XMU (Чешка Република), при напону од 20 kV. Пре FE-SEM карактеризације, да би се обезбедила неопходна проводљивост, узорци су најпре нанети на одговарајуће носаче, а потом напарени легуром злата и паладијума [219-221].

Како би испитали елементарни састав ВПМ обложених чистим и допираним CeO_2 , додатне анализе биле су изведене коришћењем Скенирајућег електронског микроскопа TESCAN Vega TS 5130 MM (Чешка Република), спрегнутим са Енергетски дисперзионим спектрометром (ЕДС) (INCA 350, Oxford Instruments Analytical Ltd., Abington, UK) [220]. Овај уређај је такође коришћен за анализу морфологије добијених влакана $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [221].

Морфологија ВПМ обложених наночестицама $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ одређена је помоћу Quanta 200 скенирајућег електронског микроскопа (FEI, Hillsboro, Oregon, USA). Пре снимања, узорци су припремљени облагањем танким (металним) слојем злата и платине у циљу повећања проводљивости узорака. Радни услови снимања били су: радни напон 1500 V, јачина струје 30 mA, време 180 s и радно растојање 9,8 mm. Овај уређај садржи и EDS детектор, тако да је одређен и елементарни састав ових узорака.

Узорци влакана обложени Eu-допираним церијум-оксидом, као и влакана обложених $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ додатно су анализирани Трансмисионом електронском микроскопијом (TEM, JEM2100-JEOL) и Електронском дифракцијом са одабране површине узорка (SAED). Пре анализе, узорци су припремљени дисперговањем у етанолу и ултразвучним разбијањем агрегата, након чега су узорци наношени на TEM мрежицу [220].

3.2.3. Карактеризација површинских својстава материјала применом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом

Помоћу снимања инфрацрвеног спектра са Фуријеовом трансформацијом, испитан је узорак природних влакана, узорак ВПМ након пет циклуса биоминерализације, као и влакна обложена Еу-допираним церијум-оксидом. За ове анализе коришћен је спектрофотометар типа Nicolet IS 50 уз коришћење уређаја за пригушену тоталну рефлексију (ATR). Спектар је снимљен у опсегу таласних бројева од 650 до 1300 cm^{-1} за узорак ВПМ- CaCO_3 -5 [219] и од 1000 до 3500 cm^{-1} за природна влакна, као и за узорак обложен допираним церијом [220].

3.3.4. Карактеризација луминесцентних својстава материјала

Анализа луминесцентних својстава природних влакана, као и влакана обложених CeO_2 : Eu^{3+} наночестицама је урађена на собној температури применом спектрофлуорометра Spex Fluorolog са C31034 фотомултипликатором са хлађењем. Као ексцитациони извор, коришћена је 500-W ксенонска лампа. Таласне дужине на којима је извршена ексцитација изабране су коришћењем улазног монохроматора.

Паукова влакна снимана су коришћењем нелинеарног ласер скенирајућег микроскопа (NLM, енгл. „nonlinear laser scanning microscope“). Снимање применом NLM микроскопа обављено је снимањем дистрибуције тродимензионалне аутофлуоресценције која потиче од узор(а)ка, након двофотонске ексцитације. За снимање је коришћен Ti: сафирни ласер (Coherent, Mira 900), помоћу кога су инфрацрвени фемтосекундни пулсеви, даље помоћу дихровог огледала усмерени на узорак кроз објектив Zeiss Plan-APROCHROMAT 20×/0,8, при чему је таласна дужина ласерског зрака била 730 nm. Аутофлуоресценција је селектована помоћу филтера у опсегу 415 – 690 nm, док је просечна снага ласера била 2 mW [220].

3.2.5. Карактеризација магнетних својстава материјала

Магнетна својства узорка ВПМ- γ -Fe₂O₃ мерена су коришћењем суперпроводног квантног интерферометра (*SQUID*, енгл. „Superconducting Quantum Interference Device“). Магнетна мерења обављена су помоћу SQUID магнетометра типа MPMS-XL-5, који је оперативан у опсегу температура од 2 К до 400 К и у магнетним пољима до 5 Т. Осетљивост уређаја је 10^{-8} еми, а подручје мерења магнетног диполног момента ± 2 еми ($\pm 2 \cdot 10^{-3}$ Am²).

Магнетизација у функцији температуре, мерена је у температурном опсегу од 5 К до 300 К. Зависност магнетизације од температуре, праћена је под различитим условима:

а) без присуства магнетног поља – ZFC грана (од енгл. “zero field cooled”), где је узорак са собне температуре охлађен на температуру од 5 К у одсуству магнетног поља, након чега је магнетизација мерена уз повећање температуре, уз примену магнетног поља од 1000 Ое;

б) у магнетном пољу – FC грана (од енгл. “field cooled”), где је магнетизација уз хлађење и загревање узорка мерена у магнетном пољу јачине 1000 Ое.

Магнетизација у функцији магнетног поља јачине до 5 Т, мерена је на температурама 5 К и 300 К.

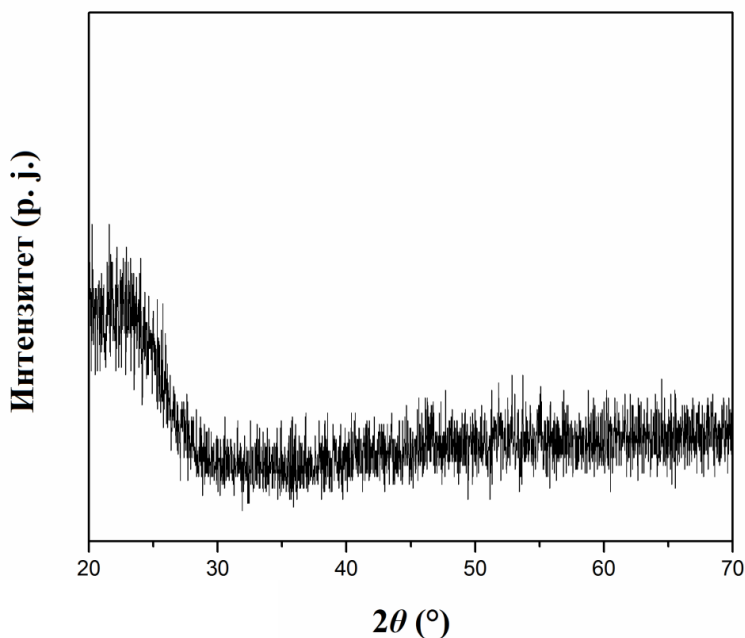
4. Резултати и дискусија

4.1. Физичко-хемијска карактеризација природних влакана паукове мреже

Како би било могуће да се уоче промене настале након примене различитих метода за добијање нових материјала на бази влакана паукове мреже, најпре је извршена структурна, морфолошка и површинска карактеризација полазног материјала – природних влакана.

4.1.1. Структурна својства природних влакана паукове мреже

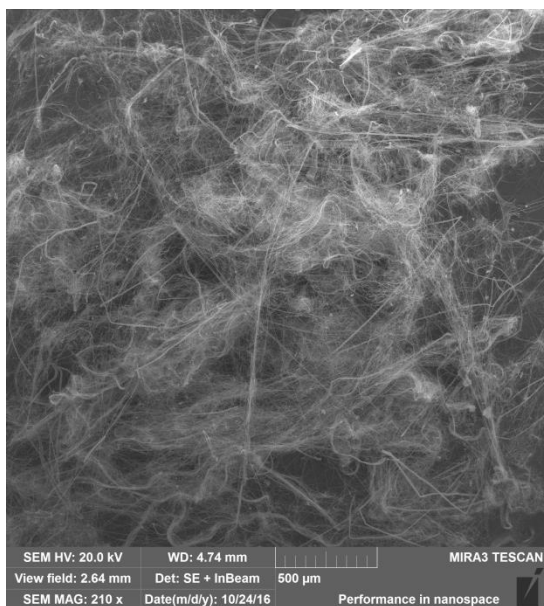
Рендгенски дифрактограм влакана природне паучине, приказан је на Слици 4.1. На основу дијаграма, може се закључити да су ова влакна аморфне структуре. Широки пик при вредностима Браговог угла између 20 и 25° (2θ) потиче од семикристалних домена протеинске компоненте влакана паукове мреже, тј. аминокиселина уређених у β - набране плоче [226].



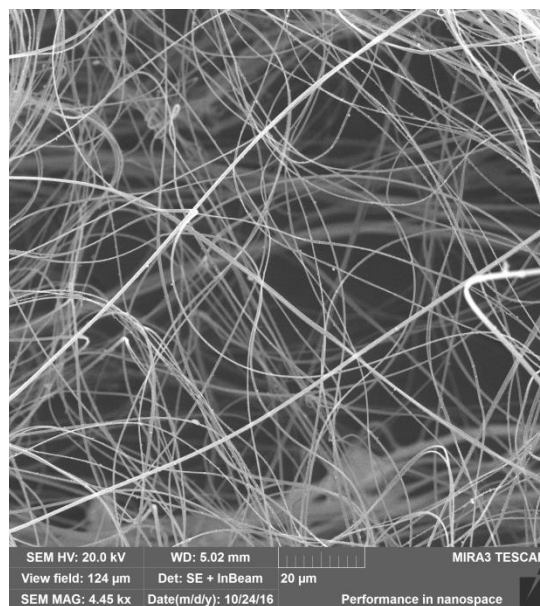
Слика 4.1. Рендгенски дифрактограм природних влакана паукове мреже

4.1.2. Морфолошка својства природних влакана паукове мреже

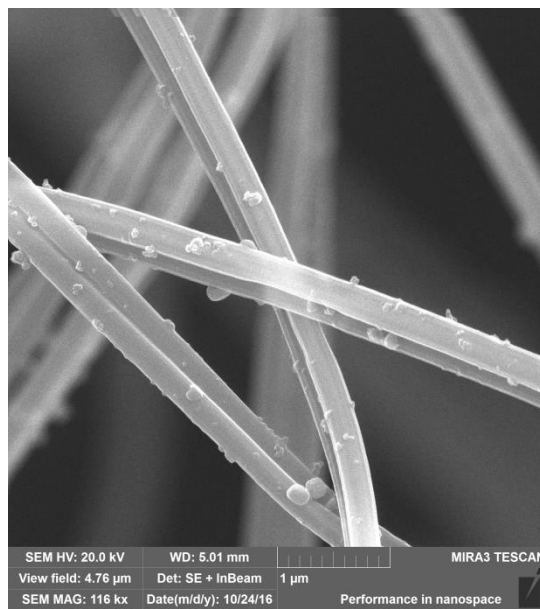
На Слици 4.2., приказани су FE-SEM микрографски снимци узорака природних влакана паукове мреже. При већим увећањима, јасно се уочава да су влакна претежно глатка. Наслаге на влакнима у виду местимичних ситних честица на површини, представљају честице прашине које су након поступка испирања влак(а)на изопропил-алкохолом уклоњене. На основу Сlike 4.2. а), може се видети да просечан дијаметар влакана износи око 200 nm.



a)



b)



в)

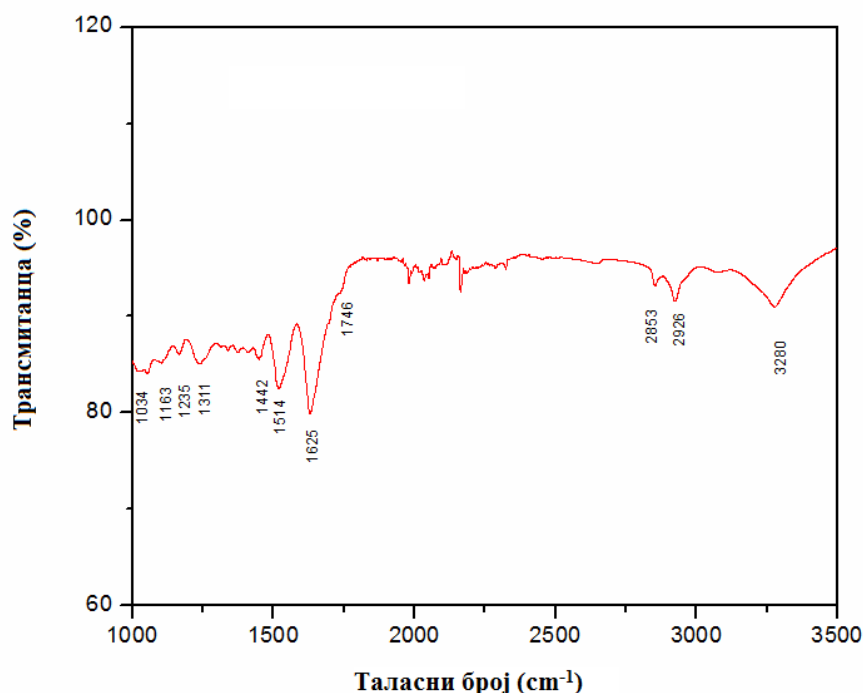
Слика 4.2. FE-SEM микрографски снимци природних влакана паукове мреже снимљени при различитим увећањима: а) 210 x, б) 4.450 x, в) 116.000 x

4.1.3. Површинска својства природних влакана паукове мреже

У циљу утврђивања постојања и распореда функционалних група на површини природних протеинских влакана, снимљен је FTIR спектар овог материјала. Резултати су приказани на Слици 4.3.

Анализом инфрацрвеног спектра са Фуријеровом трансформацијом, утврђено је присуство секундарне протеинске структуре β -набране плоче (вибрациона трака на 1625 cm^{-1} која одговара амид I структуре и трака на 1514 cm^{-1} која кореспондира амид II структуре) [227, 228]. Вибрациона трака на 1235 cm^{-1} потиче од протеинске амид III везе [229]. Трака на око 1030 cm^{-1} одговара вибрацијама (C-O) истезања хидроксипролина у комбинацији са вибрацијама насталим услед савијања протеина у структуру хеликса [230]. Трака на 1163 cm^{-1} одговара (C-O) истезању аспарагинске и глутаминске киселине протеина паукове мреже, док трака на 1746 cm^{-1} кореспондира (C=O) истезању аспарагинске киселине. Присуство траке на таласном броју 1442 cm^{-1} , на основу литературе, одговара $\delta(\text{COH})$ вибрацијама аспарагинске и глутаминске киселине [231].

Вибрације на 1311 cm^{-1} одговарају аланин - глицин секвенцама у оквиру β -набране плоче протеина [229]. Уочене су и траке на 2853 cm^{-1} и 2926 cm^{-1} које одговарају симетричном, односно асиметричном истезању (CH_2) групе протеина [232]. Трака на 3280 cm^{-1} одговара присуству хидроксилних група у узорку [230].



Слика 4.3. Инфрацрвени спектар природних влакана паукове мреже

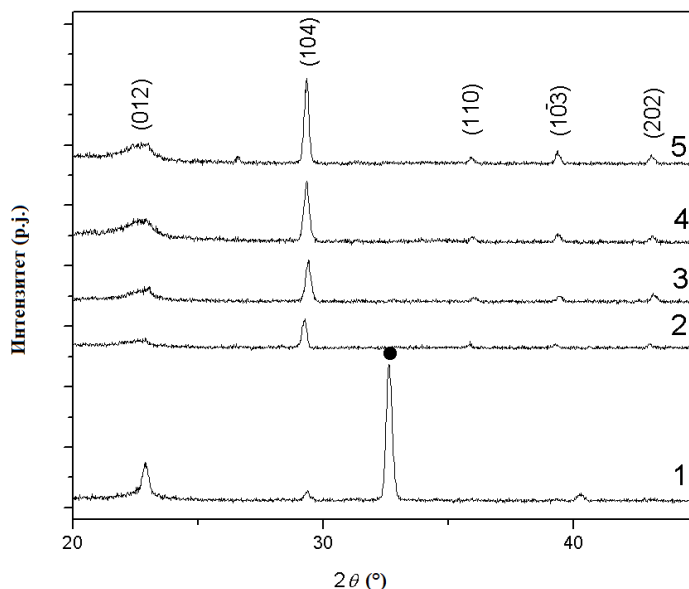
4.2. Физичко-хемијска карактеризација композита влакана паукове мреже и CaCO_3

У циљу добијања узорка ВПМ- CaCO_3 -Х имитацијом биоминерализације, ВПМ су урођена у раствор CaCl_2 . На температури од $60\text{ }^\circ\text{C}$, амонијум-карбонат се разлаже и ослобађа се гас угљен(IV)-оксид (CO_2) и амонијак. Ослобођени угљен(IV)-оксид се раствара у воденом раствору, при чему дисосује на различите угљеничне хемијске врсте: карбонатну киселину, HCO_3^- и CO_3^{2-} . На овај начин, обезбеђује се извор CO_3^{2-} јона у раствору CaCl_2 . Сматра се да у раствору CaCl_2 јони Ca^{2+} интерагују са карбоксилним

групама аминокиселина протеина паукове мреже, чиме се ствара јонски комплекс који даље реагује са CO_3^{2-} јонима из раствора услед ефекта суперсатурације [66]. Места настајања ових комплекса представљају центре нуклеације, где се формирају језгра/ембриони критичне величине за нуклеацију, раст и оријентацију кристала калцита [219, 233].

4.2.1. Структурна својства композита влакана паукове мреже и CaCO_3

Рендгенски дифрактограми серије узорака добијених након различитог броја циклуса биоминерализације (ВПМ- CaCO_3 -1, ВПМ- CaCO_3 -2, ВПМ- CaCO_3 -3, ВПМ- CaCO_3 -4 и ВПМ- CaCO_3 -5), приказани су на Слици 4.4.



Слика 4.4. Рендгенски дифрактограми серије композита калцит/ВПМ након различитог броја циклуса биоминерализације (број циклуса од 1 до 5),

NH_4Cl представљен је симболом • [219]

На основу приказаних дијаграма, након првог циклуса биоминерализације (узорак ВПМ-СаСО₃-1), најизраженија фаза одговара рефлексiji амонијум-хлорида (NH₄Cl) (2 θ ~ 32,6 °). Такође, уочавају се дифракциони максимуми на Браговим угловима 22,8 ° и 29,3 ° (2 θ) који одговарају калциту. Након другог циклуса биоминерализације, карактеристично је присуство само оних рефлексija које одговарају структури калцита. Запажа се карактеристичан дифракциони максимум на 29,3 ° (2 θ) који одговара (104) равни кристала калцита, као и мањи дифракциони максимуми на 2 θ ~ 22,8 °, 35,8 °, 39,3 ° и 43,1 ° који одговарају Милеровим индексима калцита – (012), (110), (10 $\bar{3}$) и (202) (према JCPDS 47-1743). После другог циклуса биоминерализације, једини уочљиви дифракциони максимуми у узорцима композита ВПМ-СаСО₃-X одговарају калциту, на основу чега се може закључити да је кристална компонента узорака једнофазна. Са повећањем броја циклуса (3, 4 и 5), и даље су уочљиви само пикови који су карактеристични за калцит, са тиме што се може запазити повећање интензитета пикова [219].

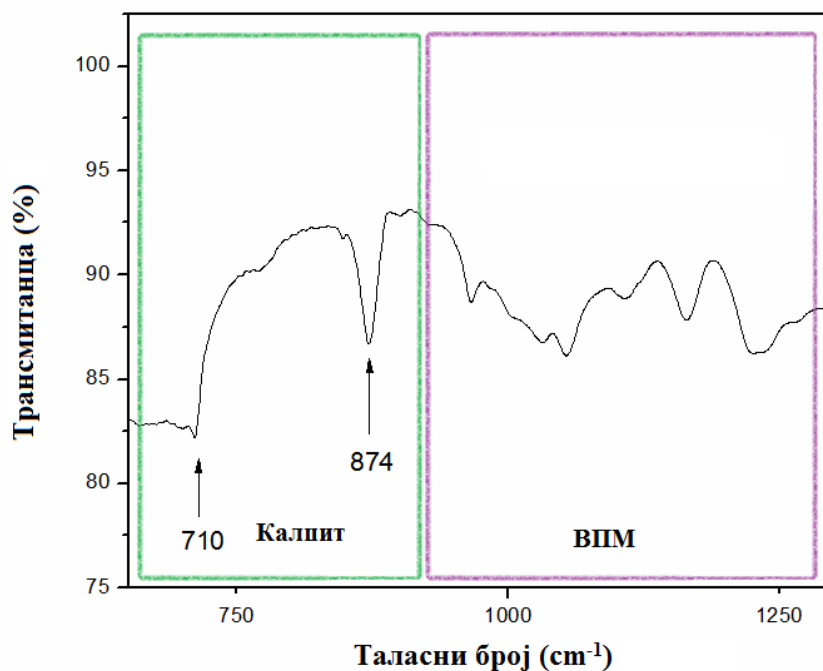
На основу ових резултата, може се закључити да је било потребно спровести бар два циклуса биоминерализације како би се добио једнофазни калцит на влакнима паукове мреже, као и да са повећањем броја имерзионих циклуса расту интензитети дифракционих максимума калцита што указује на повећање степена кристаличности и величине кристалита калцита са повећањем броја имерзионих циклуса [219].

4.2.2. Површинска својства композита влакана паукове мреже и СаСО₃

Имајући у виду да најинтензивнија рефлексija добијена рендгенском структурном анализом одговара узорку добијеном након пет циклуса биоминерализације, урађена је инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом за узорак добијен након петог циклуса (ВПМ-СаСО₃-5). Слика 4.5. приказује инфрацрвени спектар узорка снимљен у опсегу таласних бројева између 650 и 1300 cm⁻¹ [219].

Унутар овог опсега, вибрационе траке калцијум-карбоната јасно се издвајају у односу на вибрационе траке органске компоненте. Калцит се одликује карактеристичним адсорпционим тракама на 710 и 874 cm⁻¹. Трака на 710 cm⁻¹ потиче од а(нти)симетричног

истезања *E_u* мода у *ab* равни карбонатне групе [234, 235]. Ови резултати су у сагласности са резултатима добијеним рендгенском дифракцијом праха, чиме је потврђена нуклеација калцита на површини ВПМ. Екситациони мод на 874 cm^{-1} потиче од вибрације карбонатних јона и одговара стандардном инфрацрвеном спектру калцита [236]. Остале адсорпционе траке потичу од вибрација функционалних група влакна паукове мреже [229].



Слика 4.5. Инфрацрвени спектар композита ВПМ- CaCO_3 -5 [219]

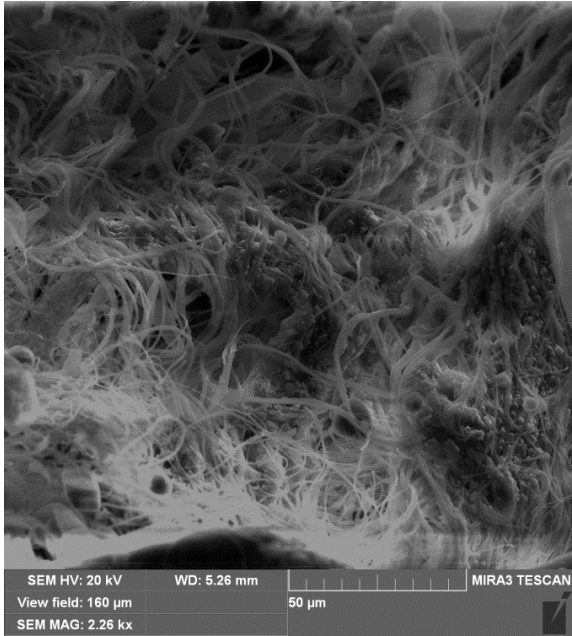
4.2.3. Морфолошка својства композита влакана паукове мреже и CaCO_3

На Слици 4.6. приказани су FE-SEM микрографски снимци узорка ВПМ добијених након различитог броја циклуса биоминерализације (1-5). На FE-SEM микрографским снимцима, јасно је уочљива кристализација калцита унутар мреже влакана. Сlike 4.6. а) и 4.6. б) приказују влакна добијена након једног циклуса

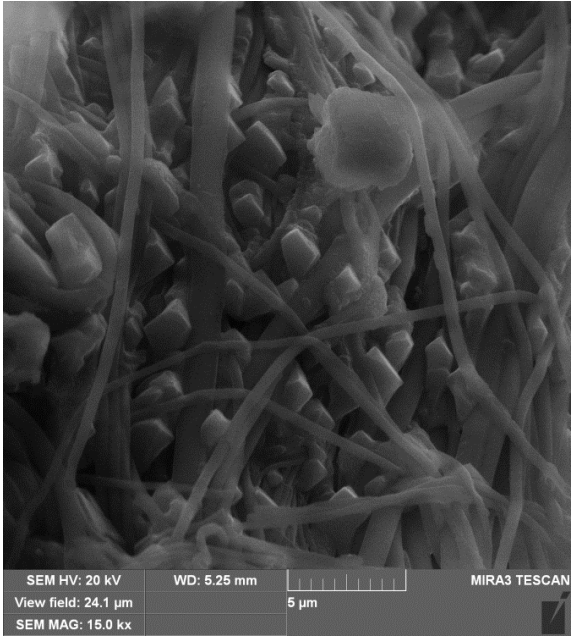
биоминерализације. На слици су уочљиви мали ромбични кристали величине 1-2 μm на површини влакана. Иако је на основу рендгенске дифракције праха сигнал калцита био јако мали у односу на интензитет дифракционог максимума амонијум-хлорида, на слици се јасно види присуство кристала калцита. Мали сигнал калцита добијен рендгенском дифракцијом може се објаснити малом количином искристалисалог калцита у односу на свеукупну количину узорка [219].

Микрографски снимци узорака добијених након два, три, четири и пет циклуса биоминерализације (Слике 4.6. в), 4.6. г), 4.6. д), 4.6. њ), 4.6. е), 4.6. ж), 4.6. з) и 4.6. и)) у складу су са рендгенским дифрактограмима. Може се уочити да процес биоминерализације промовише формирање ромбичних кристала калцита. Повећањем броја имерзионих циклуса не уочава се битна разлика у морфологији узорака, изузев повећања броја и величине кристала калцита. Просечна величина кристала калцита била је око 6 μm за узорак добијен након 3 циклуса (Слике 4.6. д) и 4.6. њ)), око 9 μm за 4 циклуса биоминерализације (Слике 4.6. е) и 4.6. ж)) и око 11 μm за 5 циклуса (Слике 4.6. з) и 4.6. и)) биоминерализације [219].

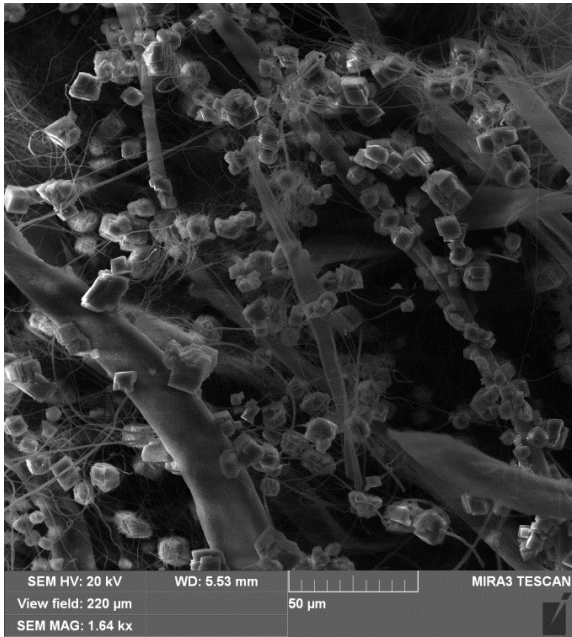
На основу FE-SEM микрографских снимака узорака ВПМ- CaCO_3 -X може се закључити да се применом методе имитације биоминерализације добијају правилни ромбични кристали калцита хомогено дистрибуирани кроз тродимензионалну мрежу ВПМ, при чему са повећањем броја имерзионих циклуса расте и величина и број кристала калцита [219].



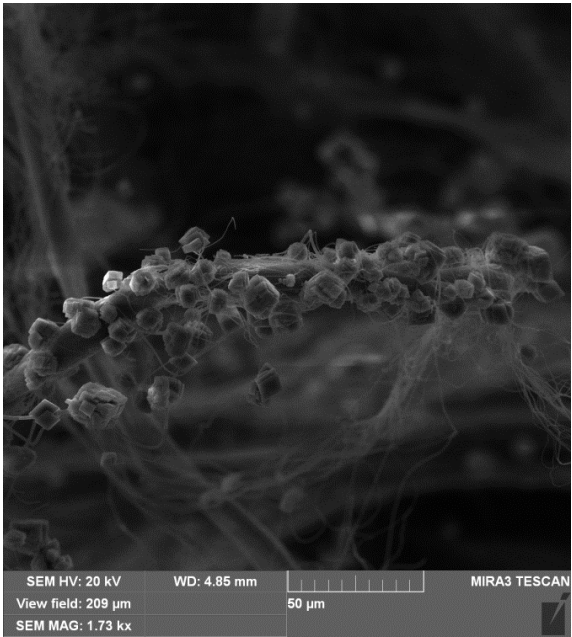
a)



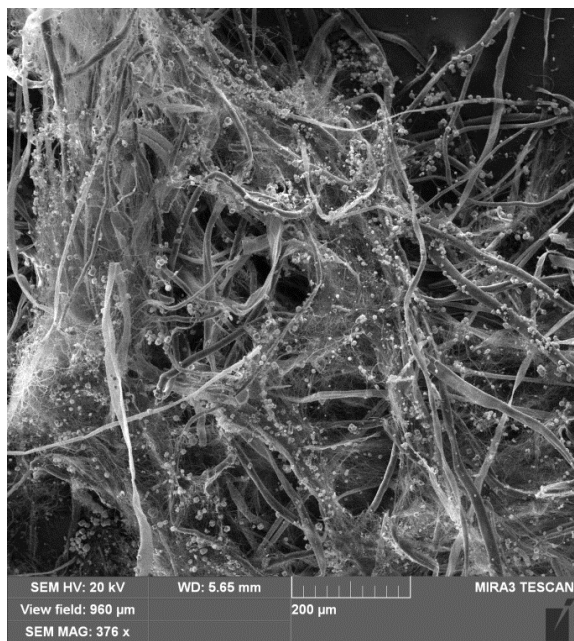
б)



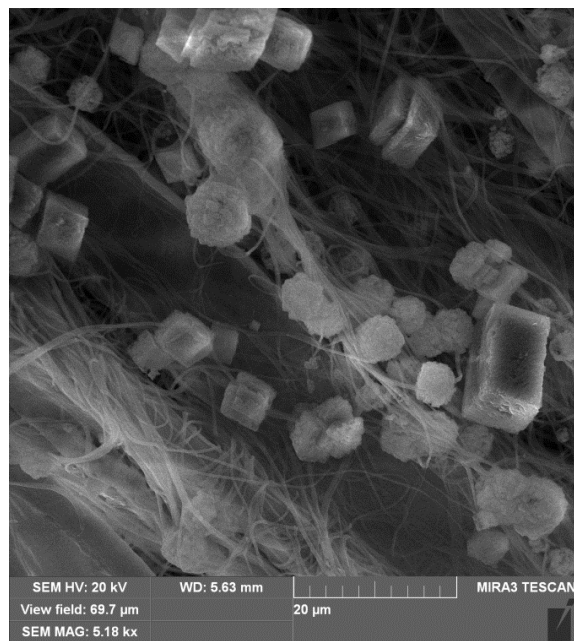
в)



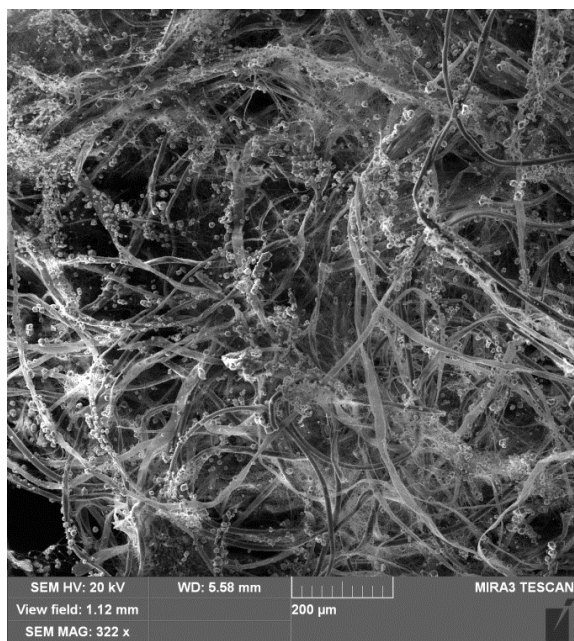
г)



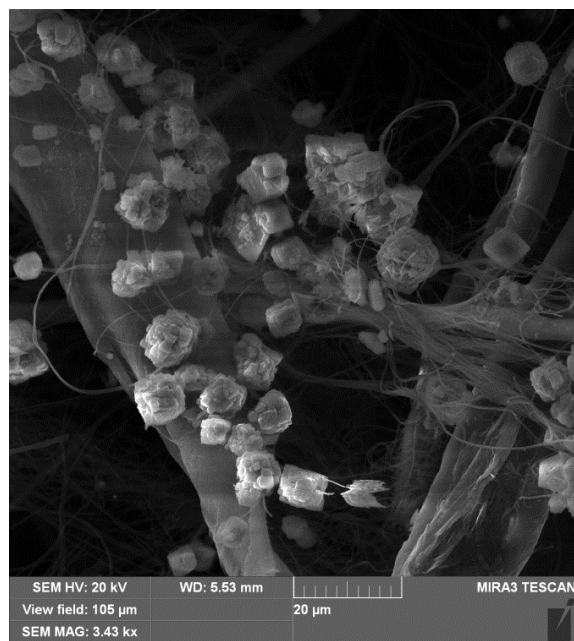
д)



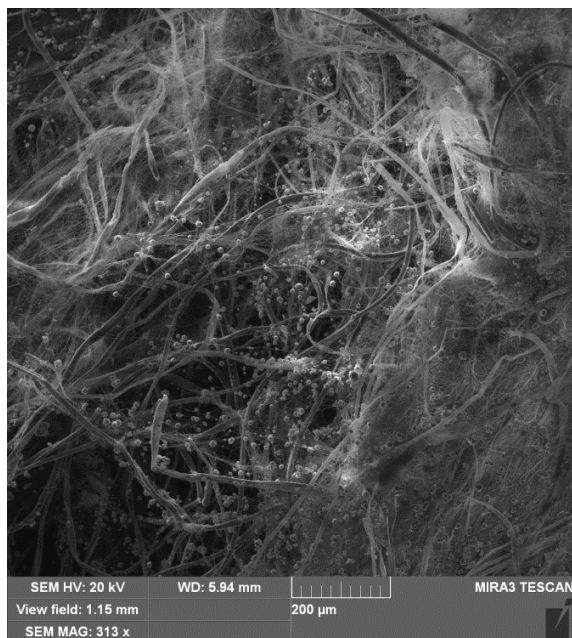
ђ)



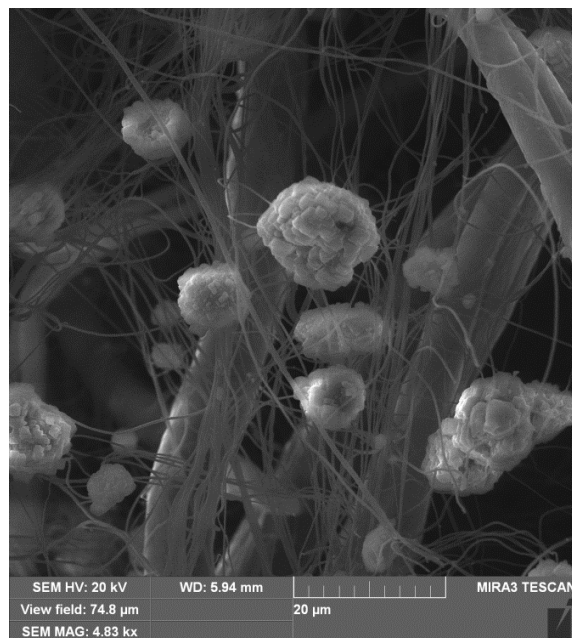
е)



ж)



з)



и)

Слика 4.6. FE-SEM микрографски снимци композита ВПМ–CaCO₃ снимљени при различитим увећањима: а) ВПМ-CaCO₃-1 (2.260 x), б) ВПМ-CaCO₃-1 (15.000 x), в) ВПМ-CaCO₃-2 (1.640 x), г) ВПМ-CaCO₃-2 (1730 x), д) ВПМ-CaCO₃-3 (376 x), е) ВПМ-CaCO₃-3 (5.180 x), ж) ВПМ-CaCO₃-4 (322 x), з) ВПМ-CaCO₃-4 (3.430 x), и) ВПМ-CaCO₃-5 (313 x), у) ВПМ-CaCO₃-5 (4830 x) [219]

4.3. Физичко-хемијска карактеризација композита влакана паукове мреже и CeO₂

Методом преципитације, у присуству ВПМ, из различитих концентрација раствора Ce(NO₃)₃ (0,01, 0,1 и 0,5 mol/dm³) добијен је CeO₂.

Како би се проценио садржај CeO₂ у односу на влакна, измерена је маса влакана пре и после синтезе материјала за све примењене концентрације Ce(NO₃)₃. Као што је и очекивано, са порастом концентрације раствора Ce(NO₃)₃, повећан је садржај CeO₂ у узорку у односу на ВПМ [220].

ВПМ 0.01: Маса влакана пре синтезе = 1,2 mg

Маса композита (након синтезе) = 1,4 mg (16,5% повећања масе)

ВПМ 0.1: Маса влакана пре синтезе = 1,1 mg

Маса композита (након синтезе) = 2,2 mg (100% повећања масе)

ВПМ 0.5: Маса влакана пре синтезе = 1,7 mg

Маса композита (након синтезе) = 4,4 mg (158% повећања масе).

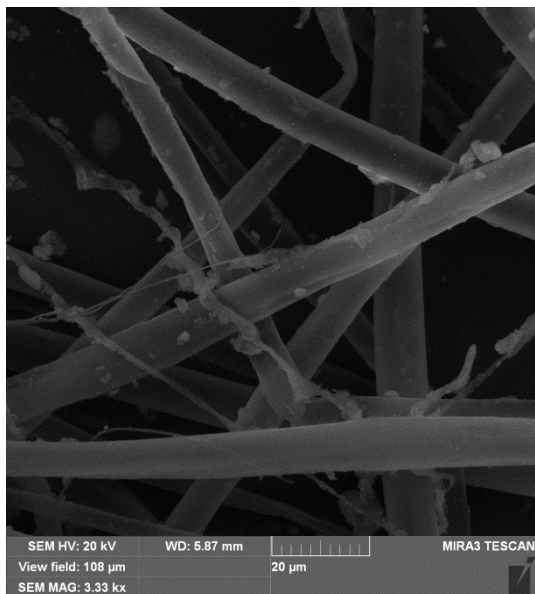
4.3.1. Морфолошка својства ВПМ обложених CeO_2

Слика 4.7. приказује FE-SEM микрографске снимке паукових влакана након ураћања у водене растворе церијум-нитрата и потоњег додавања раствора амонијум-хидроксида. На сликама се могу видети влакна обложена великим бројем наночестица.

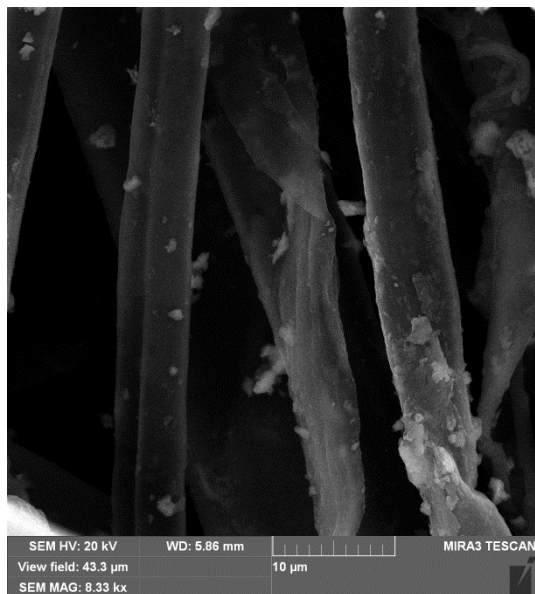
Употребом раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ концентрације $0,01 \text{ mol/dm}^3$ добијена су влакна која нису била хомогено обложена наночестицама церијум(IV)-оксида (Слика 4.7. а) и 4.7. б)). Примена ниске концентрације почетног раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ резултовала је непотпуно обложеним влакнима са местимичном расподелом честица дуж влакана, непогодном за даља испитивања [220].

Насупрот томе, на површини влакана добијених из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ концентрације $0,5 \text{ mol/dm}^3$, образован је дебео, неравномеран слој наночестица са приметним пукотинама дуж влакана (Слика 4.7. в) и 4.7. г)). Почетна концентрација раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ била је превисока за добијање влакана равномерно обложених CeO_2 , тако да ни ова концентрација није била одговарајућа за даља испитивања [220].

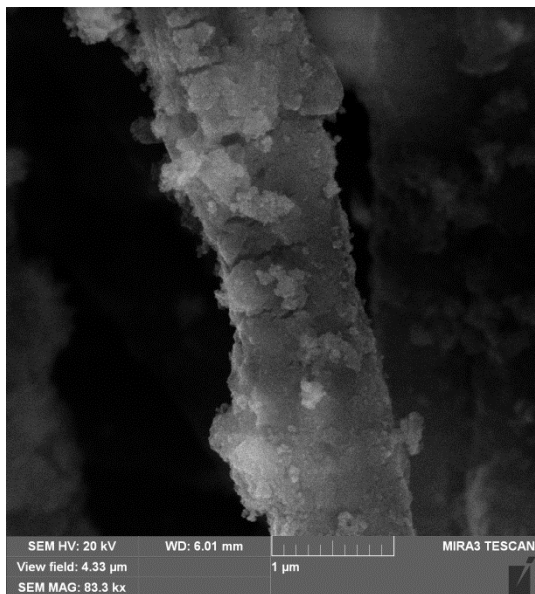
Најбољи резултат добијен је из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ концентрације $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (Слика 4.7. д) и 4.7. њ)), при чему се може запазити да су наночестице церије униформно распоређене на површини влакана без значајне варијације у дебљини слоја дуж влакана и без приметних пукотина. На основу FE-SEM микрографских снимака, водени раствор церијум-нитрата концентрације $0,1 \text{ mol/dm}^3$ одабран је за добијање Eu^{3+} допираног CeO_2 [220].



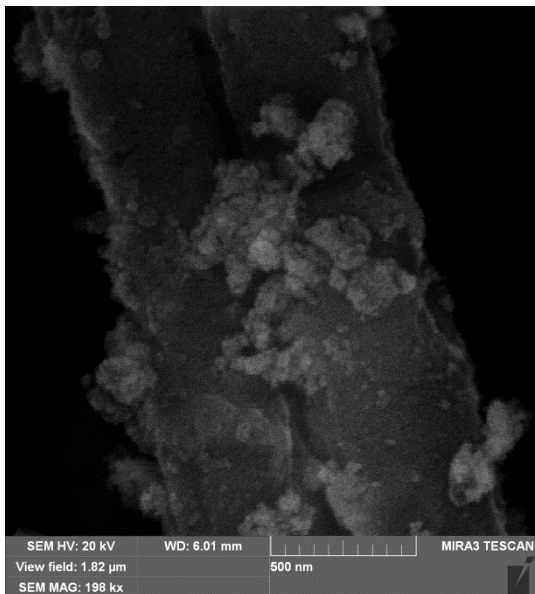
a)



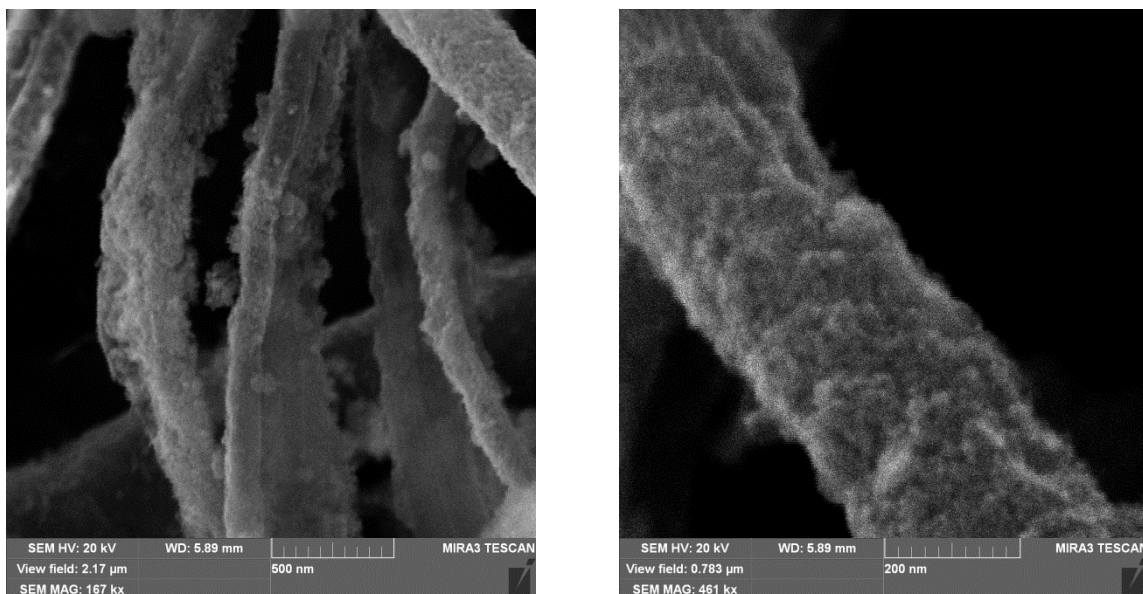
б)



в)



г)



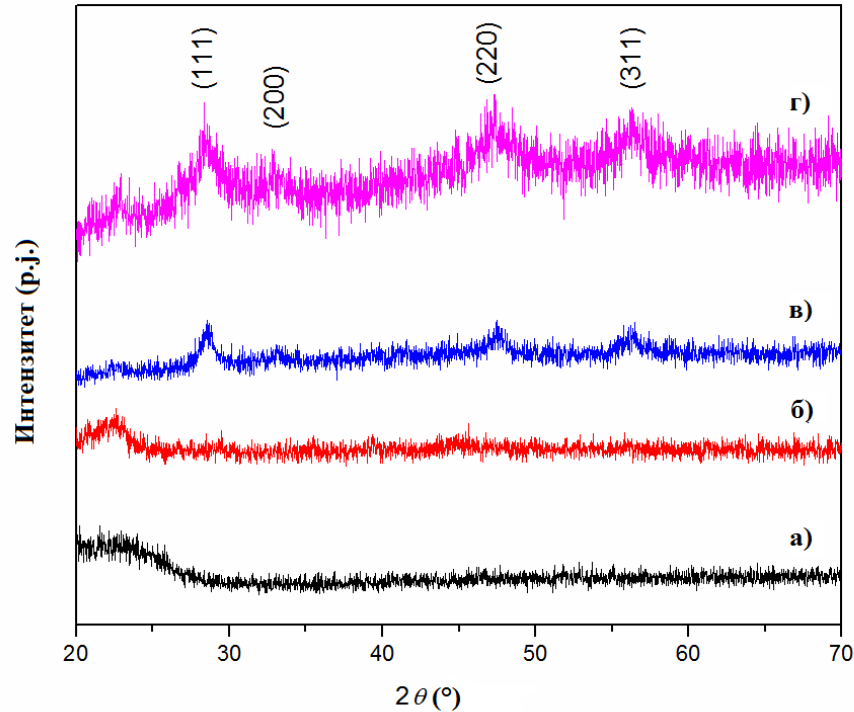
д)

ђ)

Слика 4.7. FE-SEM микрографски снимци ВПМ обложених наночестицама CeO_2 , добијени при различитим увећањима: а) ВПМ 0.01 (3.330x), б) ВПМ 0.01 (8.330x), в) ВПМ 0.5 (8.3300x), г) ВПМ 0.5 (198.000x), д) ВПМ 0.1 (187.000x), ђ) ВПМ 0.1 (481.000x) [220]

4.3.2. Структурна својства ВПМ обложених CeO_2 и Eu^{3+} допираним CeO_2

На Слици 4.8. приказани су дијаграми рендгенске дифракције влакана обложених чистом церијом добијеном из различитих концентрација $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (ВПМ 0.01 и ВПМ 0.1), као и влакана обложених Eu^{3+} допираним церијом (ВПМ- CeO_2 : Eu^{3+}). Ради упоређивања, на слици је приказан и дијаграм природних, необложених влакана паукове мреже. На основу добијених рендгенских дифрактограма, може се пратити ефекат облагања влакана церијом, као и утицај промене концентрације $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ на структуру кристалних фаза [220].



Слика 4.8. Рендгенски дифрактограми узорака: а) чистих, недопираних ВПМ,

б) ВПМ 0,01, в) ВПМ 0,1, г) ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ [220]

Посматрајући рендгенски дифрактограм природних, недопираних ВПМ, као и дифрактограм узорка ВПМ 0,01, није утврђено присуство фазе церијум(IV)-оксида (Слике 4.8. а) и 4.8. б)) и између дифрактограма ова два узорка није уочена битна разлика. Одсуство максимума који одговарају кристалној фази церије за узорак ВПМ 0,01 се објашњава сувише малом количином церијум(IV)-оксида у односу на количину влакана и поткрепљено је резултатима добијеним скенирајућом електронском микроскопијом [220].

Са повећањем концентрације раствора церијум-нитрата долази до појаве дифракционих пикова на $2\theta \sim 28,4^\circ$, $32,8^\circ$, $47,5^\circ$ и $56,3^\circ$ који одговарају (111), (200), (220) и (311) Милеровим индексима кубне флуоритне структуре церије. Идентификација рефлексија типичних за CeO_2 извршена је помоћу Joint Comitee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) картице број 4-0593. Такође, посматрајући дијаграм који одговара

узорку ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, дифракциони максимуми који одговарају изолованим Еу фазама нису уочени, што упућује на претпоставку да се Eu^{3+} нашао у кристалној решетки церије. Дифрактограми свих узорака садрже широке рефлексије, што указује на малу величину кристалита и/или велико напрезање унутар кристалне решетке [220].

Како би се добили подаци о величини кристалита и микронапрезању, конструисан је Вилиамсон-Холов дијаграм (Слика 4.9.) на основу једначине:

$$\beta_{total} \times \cos \theta = 0.9 \lambda / D + 4 \Delta d / d \sin \theta \quad (1)$$

где је:

β_{total} - ширина на полу-висини пика,

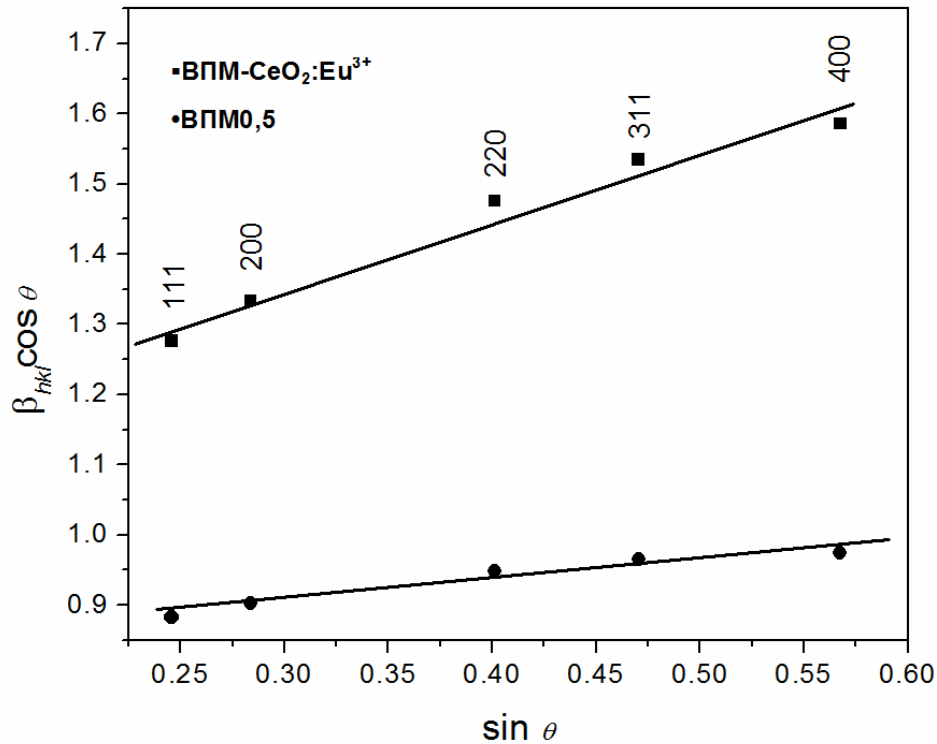
λ - таласна дужина упадног X зрака,

θ - дифракциони угао,

D - величина кристалита,

$\Delta d / d$ - микронапрезање.

Представљањем линеарне зависности $\beta_{total} \times \cos \theta$ (y-оса) од синуса угла θ (x-оса) могуће је добити средњу величину кристалита D из одсечка на у-оси и средње напрезање $\Delta d / d$ из нагиба праве [220].



Слика 4.9. Вилиамсон-Холова анализа ВПМ обложених наноцеријом.

Напрезање је израчунато из нагиба, а величина кристалита из одсечка на у-оси [220]

Присуство нагиба у дијаграму који описује зависност $\beta_{total} \times \cos \theta$ од $\sin \theta$ указује на постојање напрезања унутар нанокристала (због различите оријентисаности кристалита). Са повећањем нагиба праве, повећава се и напрезање унутар нанокристала. На основу одсечка на у-оси, може се проценити величина кристалита, док се на основу нагиба може израчунати напрезање [220].

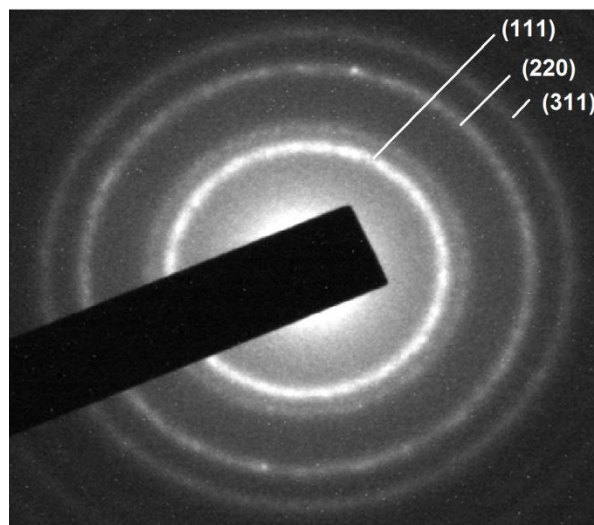
Подаци добијени из дијаграма представљени су у Табели 4.1. На основу табеле примећује се повећање параметара кристалне решетке за узорак ВПМ-CeO₂:Eu³⁺ у односу на узорак ВПМ 0,5 који не садржи еуропијум. Имајући у виду да узорак ВПМ-CeO₂:Eu³⁺ садржи Eu³⁺, очекује се повећање параметара кристалне решетке услед различитих јонских радијуса Се и Еу јона. На основу Шенонове компилације [237], за координациони

број 8, јонски радијус Ce^{4+} је 0,97 Å, а за Eu^{3+} је 1,066 Å. Допирањем Eu^{3+} јона већег радијуса, повећава се величина кристалне решетке. Такође, величина кристалита и микронапрезање су већи за узорак ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ у односу на ВПМ 0,5 [220].

Табела 4.1. Параметри јединичне ћелије, величина кристалита и микронапрезање за узорке ВПМ 0,5 и ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ [220]

Узорак	Величина кристалне решетке a_0 [nm]	Величина кристалита D [nm]	Микронапрезање [%]
ВПМ 0,5	0,54100	7,5	0,1
ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$	0,54301	9,5	0,4

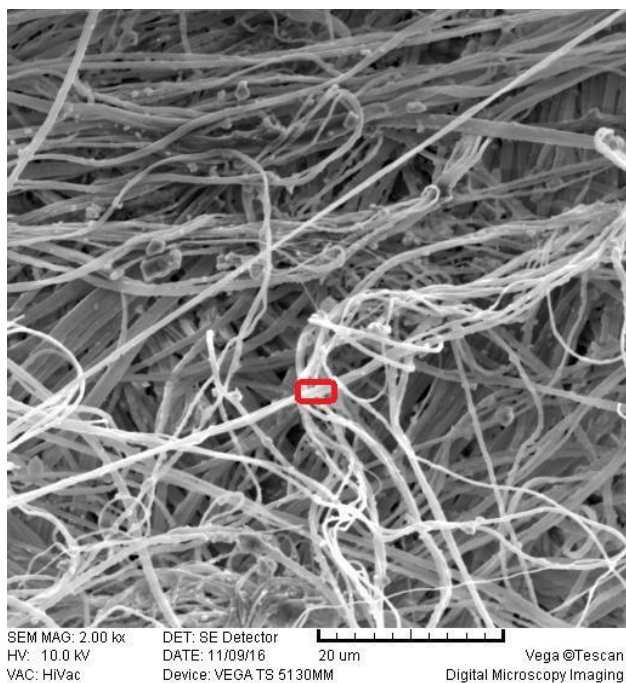
Коришћењем електронске дифракције са одабране површине узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, добијена је електронска дифракциона слика датог узорка (Слика 4.10.). У случају поликристалних узорака, појављује се дифракциона слика у виду низа прстенова. Дифрактограм садржи три широка прстена која одговарају (111), (220) и (311) кристалографским фазама церије и подударују се са JCPDS картицом бр. 4-0593. Ови резултати су у складу са резултатима рендгенске дифракционе анализе узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, чиме је потврђено присуство нанокристалног CeO_2 на површини влакана [220].



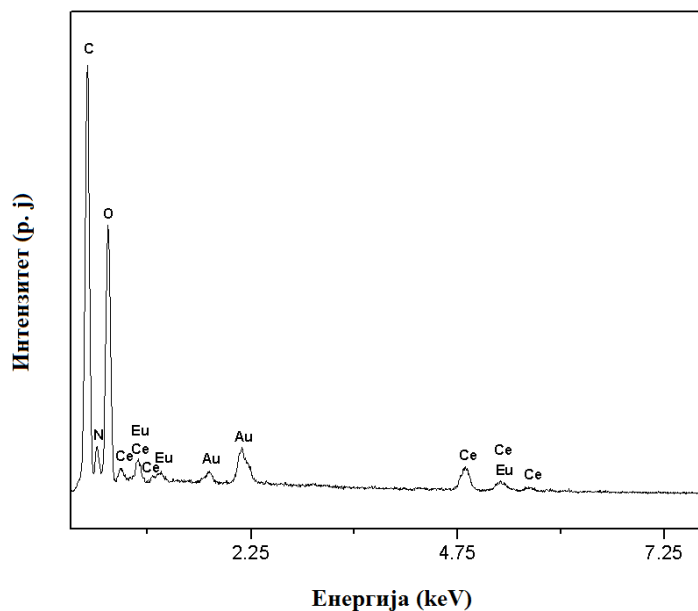
Слика 4.10. SAED узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ [220]

4.3.3. Морфолошка својства ВПМ обложених Eu^{3+} допираним CeO_2

Елементарни састав узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ потврђен је EDS анализом, која је приказана уз SEM микрографски снимак (Слика 4.11.). Утврђено је да узорак садржи елементе церијум (Ce) и кисеоник (O) што је у складу са резултатима добијеним рендгенском дифракцијом. Такође, уочавају се максимуми који одговарају еуропијуму (Eu). Овим је недвосмислено потврђено присуство Eu у узорку ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$. Узорак садржи и угљеник (C) и азот (N), који потичу од влакана протеинске природе која се налазе испод честица CeO_2 . Максимуми злата (Au) потичу од напаравања узорка током процеса припреме [220].



a)

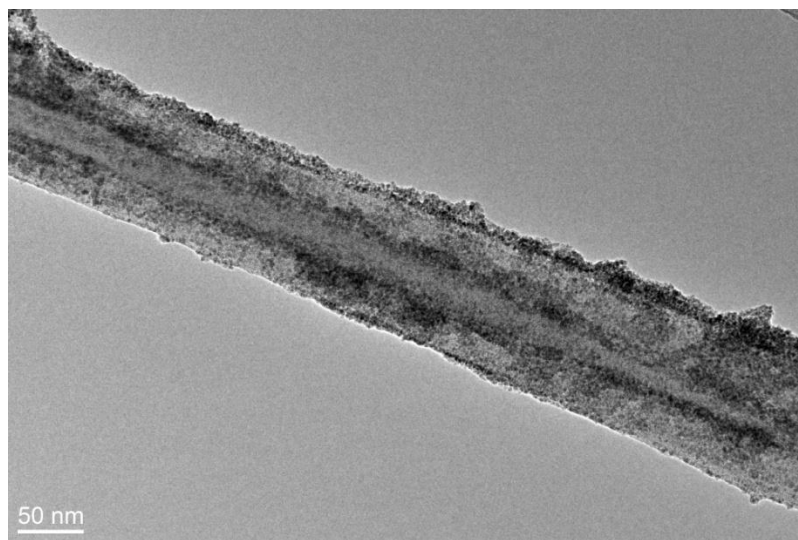


б)

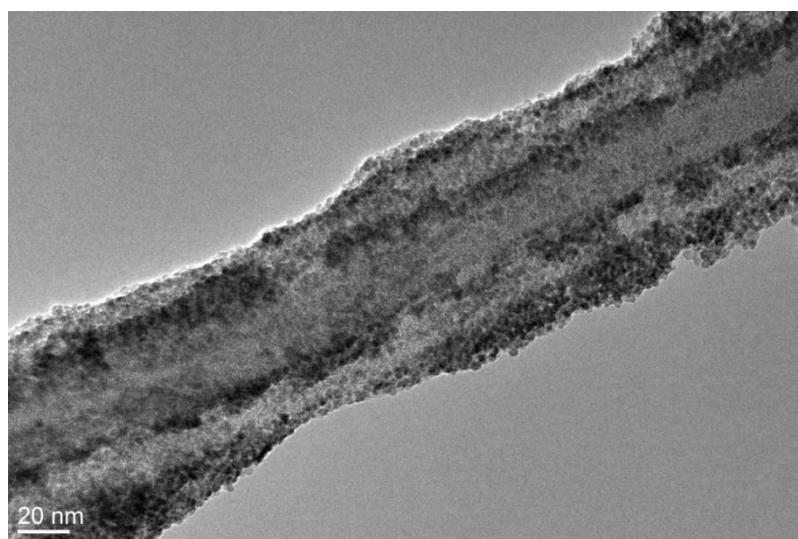
Слика 4.11. а) SEM микрографски снимак узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, део узорка чији је EDS спектар приказан обележен је црвеном бојом;

б) EDS спектар узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ [220]

Морфологија узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ анализирана је применом трансмисионе електронске микроскопије (ТЕМ). ТЕМ микрографски снимци узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ снимљени при различитим увећањима, приказани су на Слици 4.12.



а)



б)

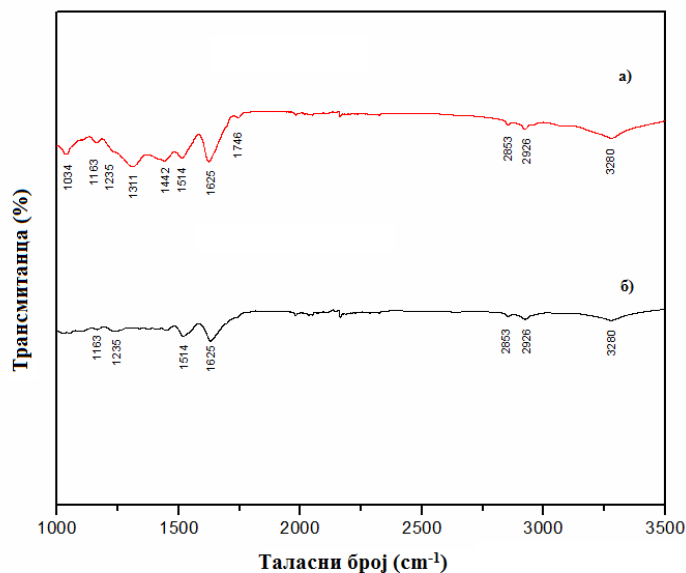
Слика 4.12. ТЕМ микрографски снимци узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ снимљеног при различитим увећањима [220]

Анализом ТЕМ микрографских снимака, потврђено је да су наночестице церијум(IV)-оксида распоређене дуж влакана паукове мреже. На основу Сlike 4.8., просечна величина наночестица је око 3 nm. Када се овај податак упореди са претходно добијеним резултатима из Табеле 4.1., може се видети да је вредност израчунате величине

кристалита већа од величине честица. Ово одступање од реалне величине објашњава се чињеницом да је величина наночестица веома мала (само неколико нанометара), као и да напрезање улази у обзир при рачунању величине кристалита, што директно утиче на израчунату вредност величине кристалита. Свакако, чињеница је да је величина кристалита мала (реда величине неколико нанометара) и да допант јон (Eu^{3+}) изазива повећање параметара кристалне решетке [220].

4.3.4. Површинска својства узорака ВПМ обложених Eu^{3+} допираним CeO_2

У циљу анализе површинских својстава узорака након облагања наночестицама церије, снимљена је инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом за узорак $\text{SS-CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$. Ради поређења, приказан је и инфрацрвени спектар природних, необложених влакана. Спектри су приказани на Слици 4.13.



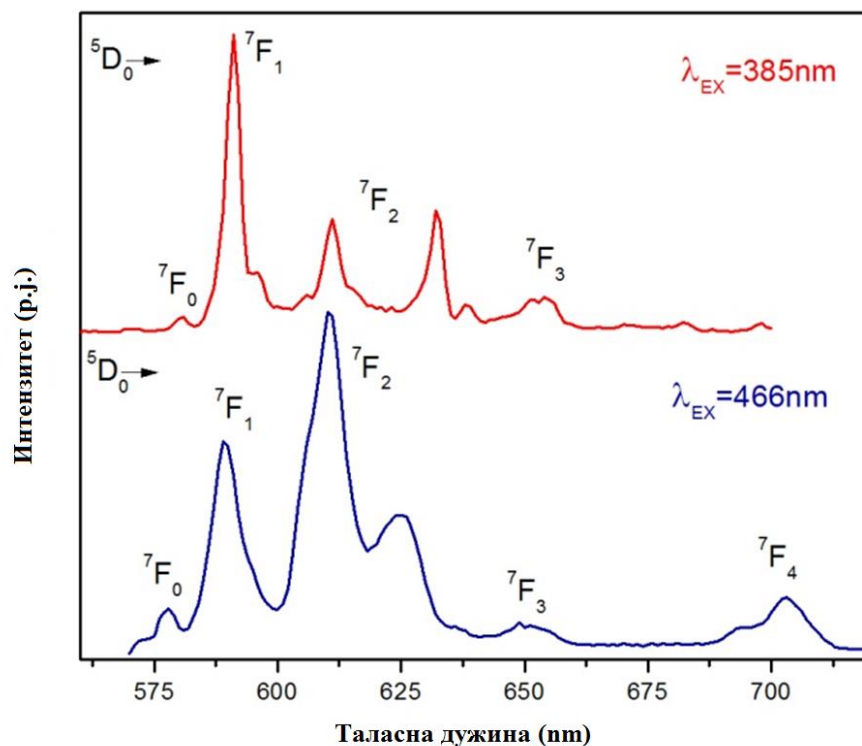
Слика 4.13. Инфрацрвени спектар природних, необложених влакана (а)

и узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (б) [220]

Анализом инфрацрвених спектра влакана обложених церијум(IV)-оксидом, утврђено је смањење интензитета вибрационих трака које одговарају вибрацијама функционалних група богатих кисеоником. Претпоставља се да је кисеоник из ових функционалних група конзумиран од стране церије услед присуства кисеоничних ваканција унутар кристалне решетке церијум(IV)-оксида и његовог великог капацитета складиштења кисеоника [238]. На основу инфрацрвених спектра природних влакана, као и влакана обложених CeO_2 , закључено је да CeO_2 има велики афинитет према функционалним групама протеина паукових влакана богатих кисеоником [220].

4.3.5. Луминесцентна својства узорка ВПМ обложених Eu^{3+} допираним CeO_2

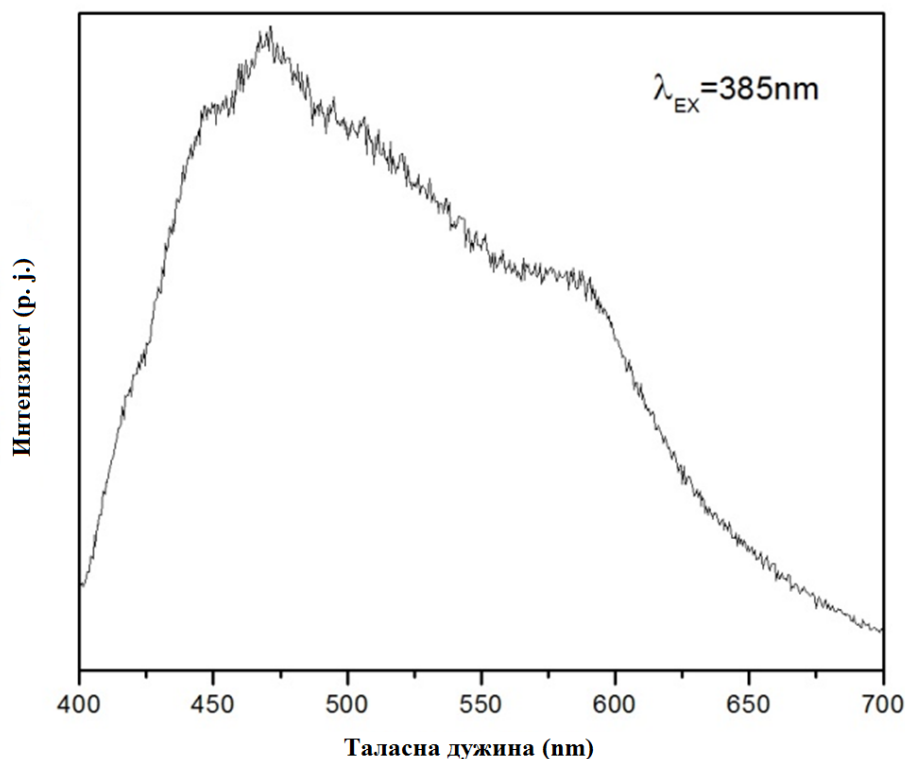
Луминесцентни спектар узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, снимљен на две таласне дужине (385 nm и 466 nm) приказан је на Слици 4.14.



Слика 4.14. Емисиони спектар узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ снимљен на две различите ексцитације: 385 nm (црвени горњи спектар) и 466 nm (плави, доњи спектар) [220]

Интензивни уски пикови емисионог спектра узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ су резултат $4f-4f$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$) прелаза Eu^{3+} јона. При коришћењу екситација на 385 nm и 466 nm, могу се видети два различита спектра. У оквиру горњег спектра (екситација на 385 nm), најинтензивнији пик је $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ што указује на то да је Eu^{3+} јон у позицији високе симетрије. При коришћењу екситације од 466 nm, емисиони пик највећег интензитета је $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, у овом случају, Eu^{3+} јон налази се у позицији ниске симетрије. На основу овога се може закључити да се Eu^{3+} јони налазе у кристалној решетки CeO_2 у два различита положаја – унутар решетке, у положају високе симетрије и у искривљеној решетки у близини површине честица у положају ниске симетрије [220].

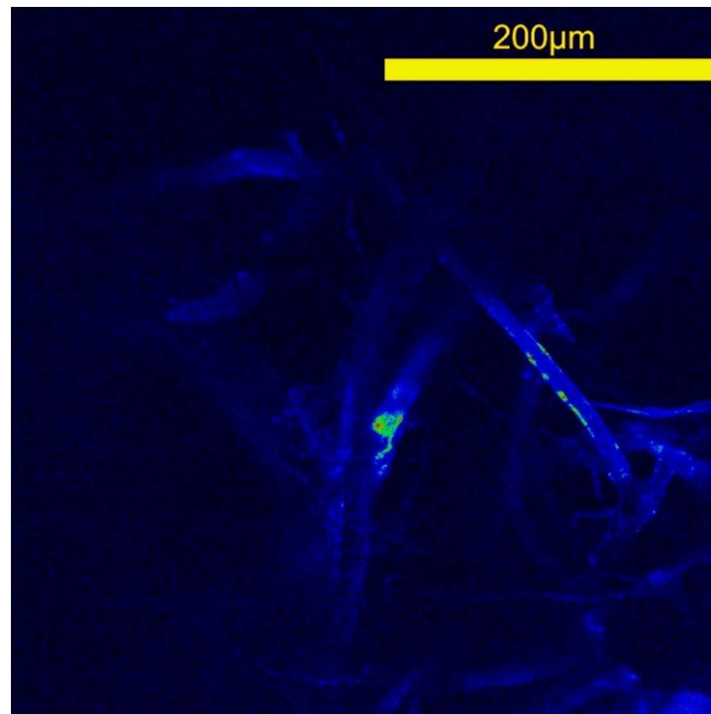
Ради поређења емисионог спектра природних, необложених влакана и влакана обложених Eu^{3+} допираним CeO_2 , испитана су и луминесцентна својства природне, необложене паучине. На Слици 4.15., представљен је емисиони спектар влакана паукове мреже, добијен коришћењем екситације од 385 nm [220].



Слика 4.15. Емисиони спектар природних, необложених влакана паукове мреже снимљен при екситацији од 385 nm [220]

На основу добијеног веома широког максимума у спектру, може се закључити да природна, необложена влакна паукове мреже имају луминесцентна својства. Међутим, луминесценција природних влакана није уочљива на Слици 4.14., која представља луминесцентни спектар обложених влакана.

Како би се уочила разлика између интензитета луминесценције влакана и честица које облажу влакно, коришћен је двофотонски нелинеарни микроскоп (NLM). Разлика између луминесценције влакана и честица Eu^{3+} допираних церије јасно је уочљива на Слици 4.16. Интензитет луминесценције честица CeO_2 допираних Eu^{3+} много је јачи у односу на сама влакна. Ово се објашњава тиме што је двофотонски процес апсорпције ефикаснији у случају $\text{CeO}_2:\text{Eu}$ наночестица у односу на апсорпцију самих влакана [220].



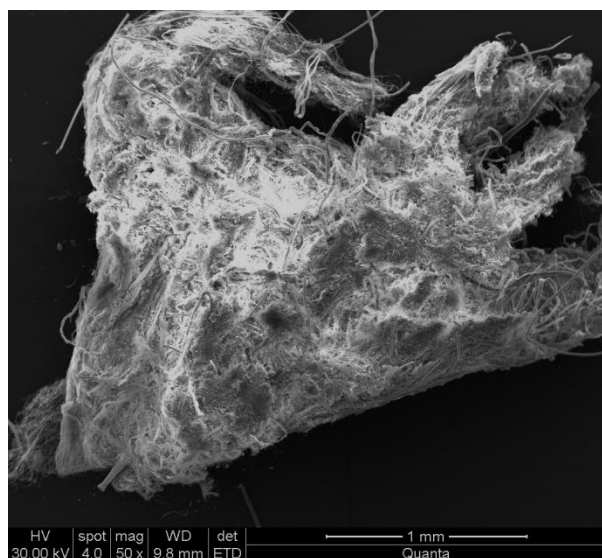
Слика 4.16. Влакна паукове мреже снимљена NLM микроскопом. Детектована је двофотонска ауто – флуоресценција. Екситациона таласна дужина је била 730 nm. Светле тачке су $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ наночестице [220]

4.4. Физичко-хемијска карактеризација ВПМ обложених γ - Fe_2O_3

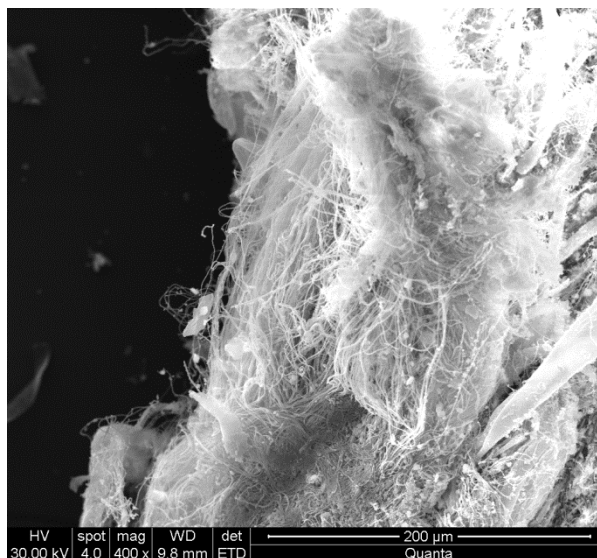
Методом преципитације, у присуству ВПМ, из раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, након додавања NH_4OH у вишку, добијена су влакна обложена наночестицама магхемита (γ - Fe_2O_3). Након преципитационог третмана, боја влакна била је тамно-црвена, као и боја преципитата. Циљ овог експеримента био је синтеза материјала добрих механичких особина који реагује у присуству магнетног поља.

4.4.1. Морфолошка својства ВПМ обложених γ - Fe_2O_3

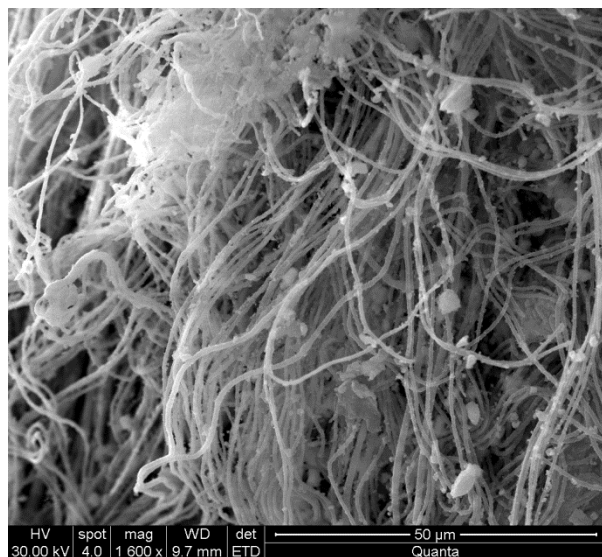
У циљу утврђивања да ли је паучина успешно обложена честицама магхемита или је магхемит настао као одвојена фаза током синтезе, извршена је анализа узорка помоћу скенирајуће електронске микроскопије. Морфологија влакана паукове мреже након преципитационог третмана, приказана је на Слици 4.17. На основу SEM микрографских снимака, могу се уочити влакна која су униформно препокривена слојем преципитата.



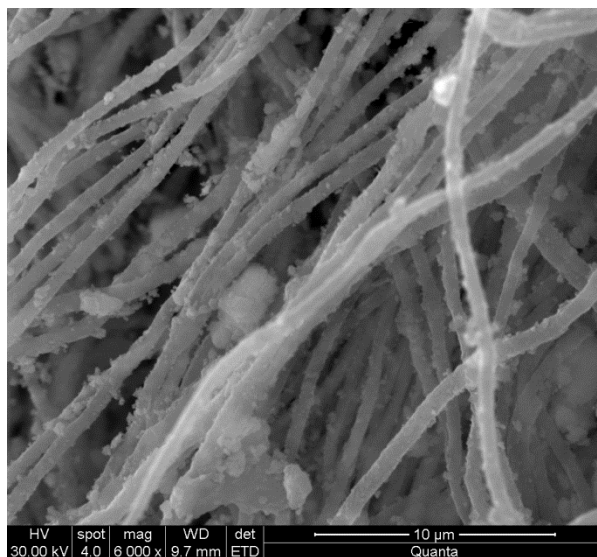
a)



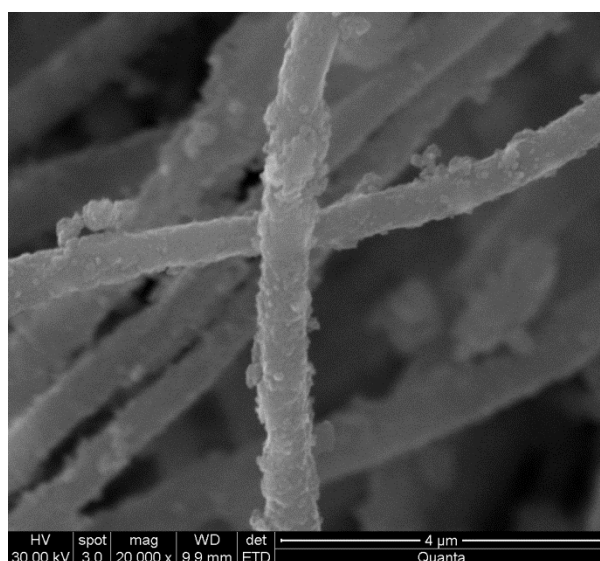
б)



в)



г)



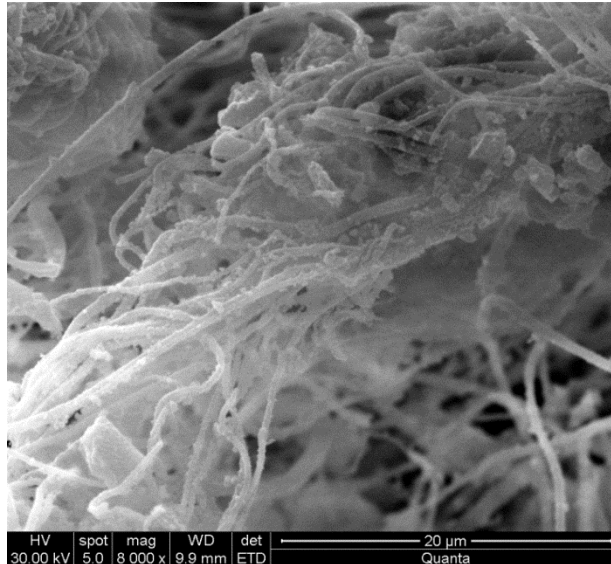
д)

Слика 4.17. SEM микрографски снимци влакана паукове мреже након преципитационог третмана, снимљени при различитим увећањима:

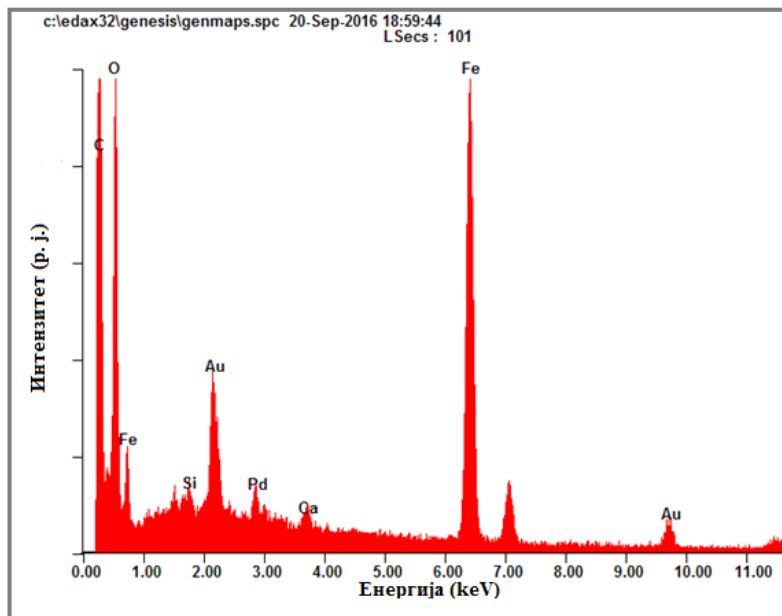
а) 50 x; б) 400 x; в) 1600 x; г) 6000 x; д) 20.000 x

EDS микроанализом процењен је елементарни састав узорка. EDS спектар, као и одговарајући микрографски снимак приказани су на Слици 4.18. Тумачењем резултата може се утврдити присуство гвожђе(III)-оксида на површини влакана. Присуство

пикова/максимума Pd и Au потиче од припреме узорка, док остали пикови/максимуми потичу од самих влакана. На основу добијених резултата, потврђено је депоновање оксида гвожђа дуж влакана паукове мреже.



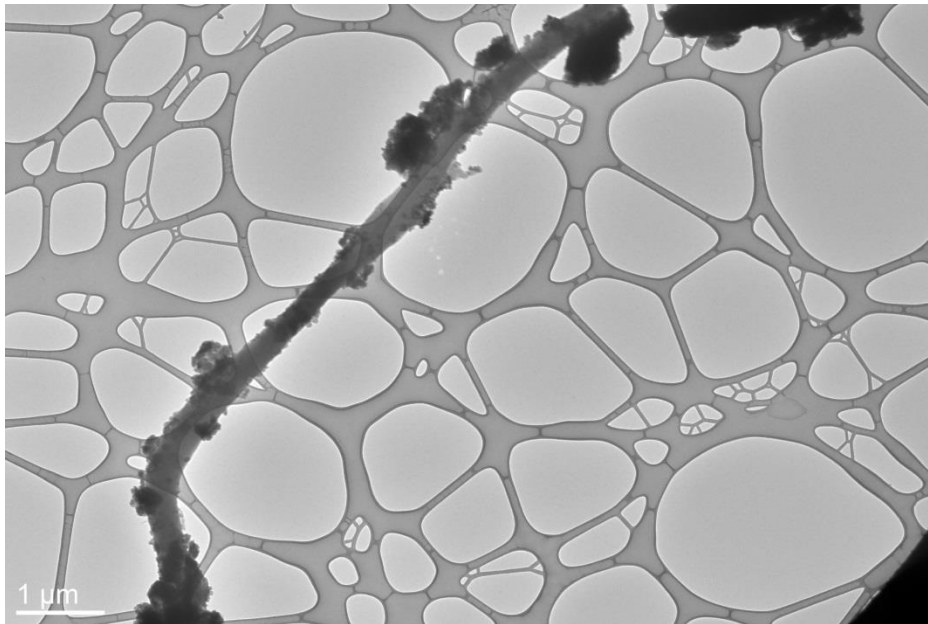
а)



б)

Слика 4.18. SEM микрографски снимак (а) са EDS анализом (б) влакана паукове мреже након преципитационог третмана

У циљу утврђивања величине и облика наночестица магхемита, примењена је трансмисиона електронска микроскопија високе резолуције. На Слици 4.19., примећује се мања покривеност појединачног влакна честицама магхемита у односу на SEM микрографски снимак, као и постојање агрегата наночестица на површини влакна. Прегледано је више од десет влакана и у свим случајевима, слој гвожђе(III)-оксида је дисконтинуиран у форми агрегата наночестица. Ово указује на слабију везаност наночестица за паучину и њихово одвајање од исте услед ултразвучног третирања.



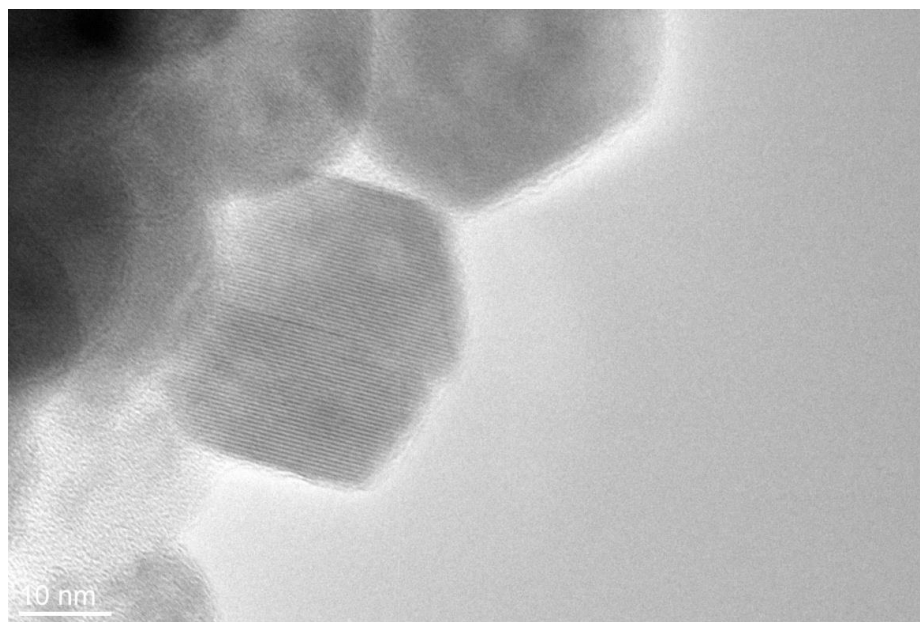
Слика 4.19. ТЕМ снимак узорка ВПМ- γ - Fe_2O_3

Агрегати на површини влакна су кристалинични и састоје се од наночестица магхемита, што је потврђено електронском дифракцијом са одабраног подручја/површине. Електронска дифракциона анализа, приказана је на Слици 4.20. Због мале величине агрегата и броја честица у њему, дифракциони прстенови нису потпуни, али се могу видети дифракциони максимуми који одговарају следећим d вредностима за кристалографске равни (220) и (311) (JCPDS картица 9012692).



Слика 4.20. *Електронска дифракција кристализираних наночестица магхемита*

Слика 4.21. представља HRTEM снимак на којем се види да је величина појединачних тесералних зрна магхемита ~ 25 nm. Такође, уочава се да су зрна добро искристалисала, пошто се могу видети јасно дефинисане ивице.

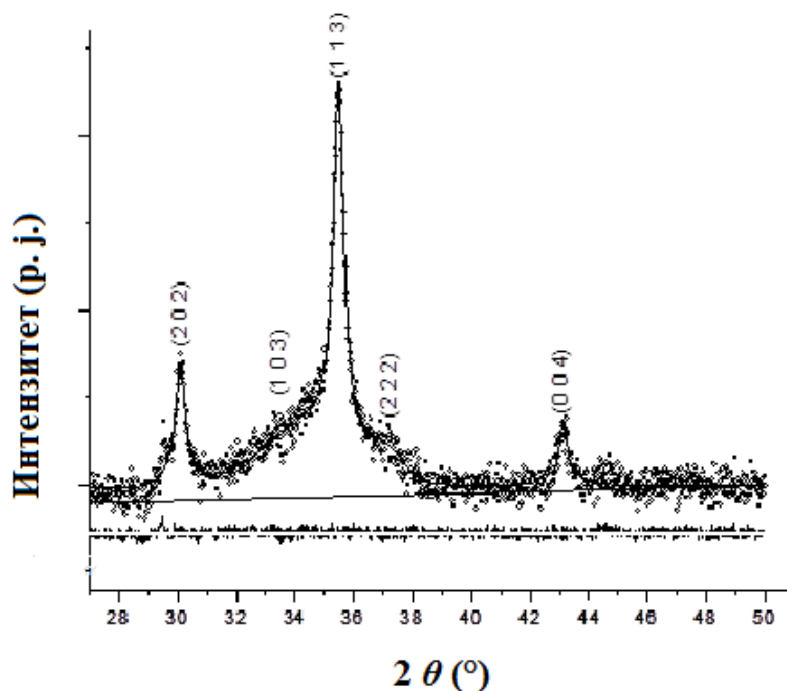


Слика 4.21. *HRTEM слика искристализираних наночестица γ -Fe₂O₃ на паучини*

На основу анализе узорка ВПМ- γ - Fe_2O_3 трансмисионом електронском микроскопијом, може се закључити да се у присуству ВПМ методом преципитације из раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, након додавања NH_4OH у вишку, добијају влакна обложена кубичним наночестицама γ - Fe_2O_3 величине ~ 25 nm.

4.4.2. Структурна својства ВПМ обложених γ - Fe_2O_3

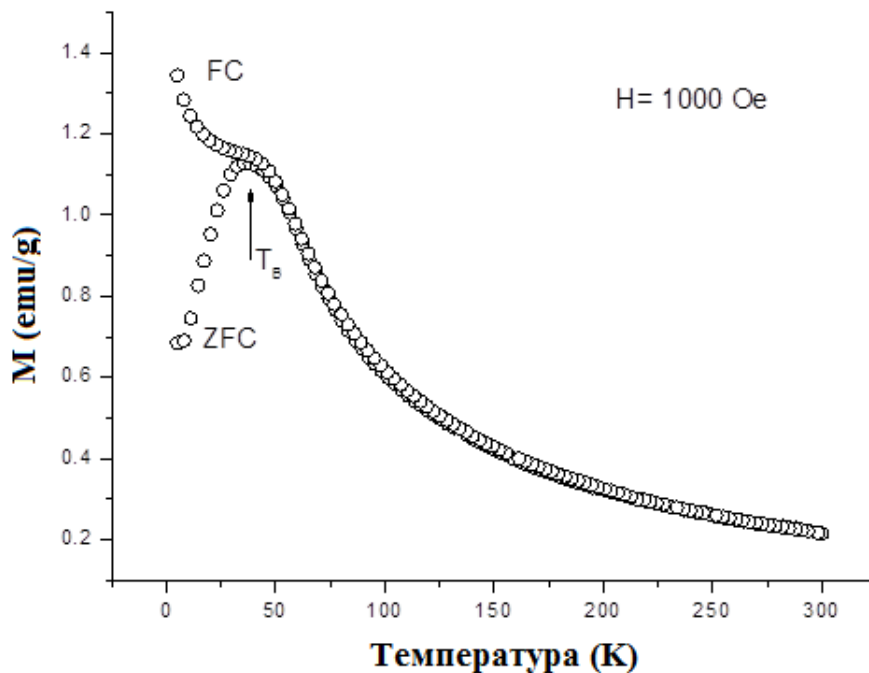
Рендгенски дифрактограм влакана паукове мреже након третмана преципитације приказан је на Слици 4.22. На дијаграму, све регистроване рефлексије одговарају тетрагоналној структури магхемита (γ - Fe_2O_3) (параметри кристалне решетке су $a=b=8,3873$ Å, $c=8,3895$ Å), у складу са COD (од енгл. „Crystallography Open Database“) картицом број 9012692. Запажају се дифракциони максимуми на $2\theta \sim 30,1^\circ$, $34,3^\circ$, $35,4^\circ$, $37,1^\circ$ и $43,1^\circ$, који одговарају Милеровим индексима магхемита – (202), (103), (113), (222) и (004). Из овога се може закључити да је методом преципитације, на влакнима паукове мреже, наталожен једнофазни магхемит.



Слика 4.22. Рендгенски дифрактограм влакана паукове мреже обложених γ - Fe_2O_3

4.4.3. Магнетна својства ВПМ обложених $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

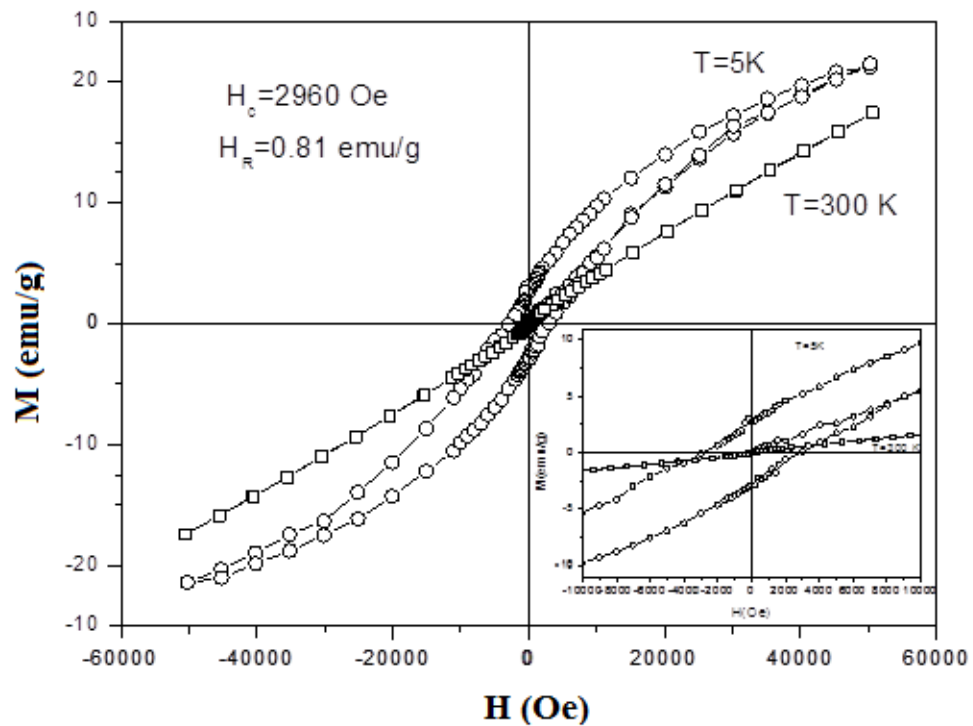
Слика 4.23., приказује зависност магнетизације у функцији температуре. За обе гране (ZFC и FC) карактеристичан је пораст магнетизације са смањењем температуре. Пораст за обе гране достиже максимум у тачки T_B . Даљим смањењем температуре долази до пада магнетизације у ZFC грани, док FC грана показује даљи тренд раста. Ово је карактеристично за магнетне наночестице са slabим међучестичним интеракцијама. Температура T_B је тзв. блокирајућа температура и испод ове температуре, магнетни моменти су блокирани. Изнад T_B , магнетни моменти осцилују око лаке осе магнетизације и систем је у суперпарамагнетном стању.



Слика 4.23. Температурна зависност магнетизације влакана паукове мреже обложених наночестицама магхемита

Магнетизација у функцији магнетног поља јачине до 5 Т, мерена је на температурама 5 К и 300 К. Зависност је приказана на Слици 4.24. На температури 5 К,

магнетизација показује хистерезис карактеристичан за магнетне наночестице са блокираним магнетним моментом. Може се уочити да чак ни на 5 Т, магнетизација не достиже засићење. Узорак показује високу коерцитивност (2960 Ое) и заосталу (тзв. реманентну) магнетизацију од 0,81 ему/г. На собној температури, хистерезис нестаје и уочава се линеарна зависност магнетизације од јачине магнетног поља, што је карактеристично за суперпарамагнетни систем.



Слика 4.24. Хистерезисна петља ВПМ- γ - Fe_2O_3 . Детал: $M(H)$ зависност на 5 К

4.5. Физичко-хемијска карактеризација MgO и Mg(OH)₂ влакана добијених коришћењем влакана паукове мреже као матрице

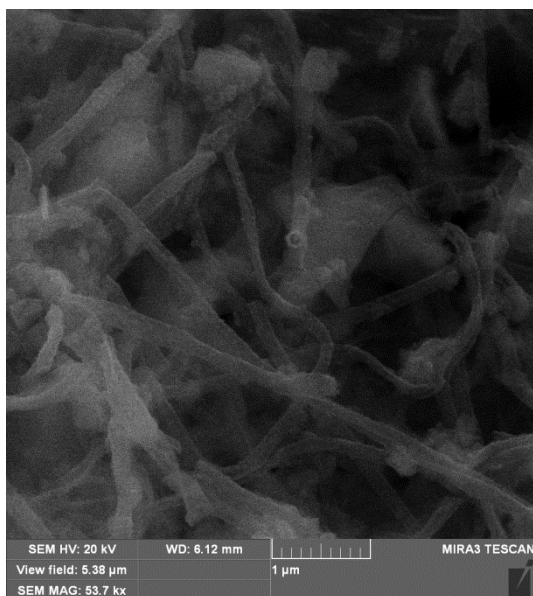
Коришћењем веома једноставне и економичне (јефтине) методе, термичким разлагањем соли магнезијум-хлорида (MgCl₂) у присуству ВПМ, једноставно су добијена влакна магнезијум-оксида, при чему су димензије ВПМ одредиле дијаметар и дужину MgO влакана [221].

Следећом хидратацијом MgO влакана добијена су Mg(OH)₂ влакна. У циљу добијања оптималних услова хидратације, коришћене су различите температуре и времена.

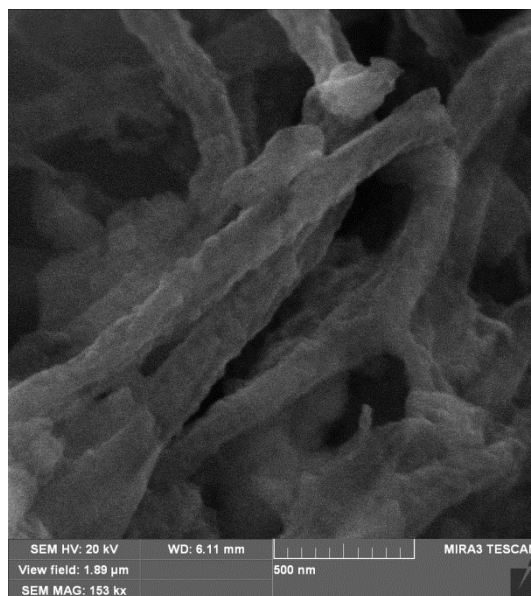
4.5.1. Морфолошка својства влакана MgO добијених коришћењем ВПМ као матрице

На Слици 4.25., приказани су SEM микрографски снимци добијени након калцинације ВПМ, претходно уроњених у раствор MgCl₂, на 600 °C у трајању од 2 сата.

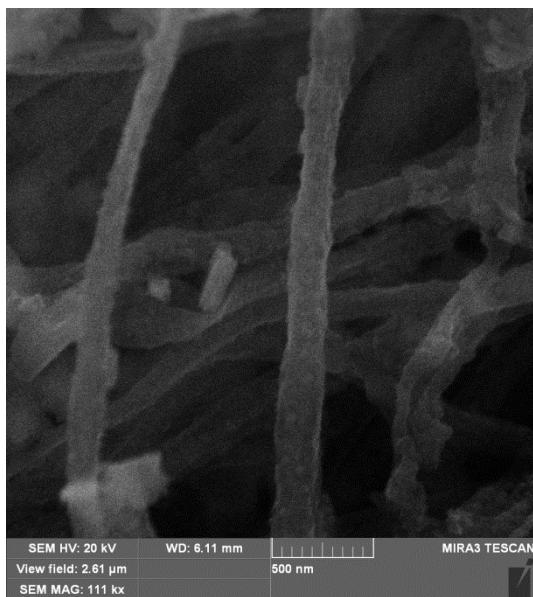
Добро је познато да температура калцинације утиче на особине MgO [151]. Магнезијум-оксид синтетисан на нижим температурама (600 °C), хидратише у већем степену у односу на MgO синтетисан на вишим температурама [239]. У циљу испитивања и потенцијалне наступајуће контроле хидратације добијених MgO влакана, за синтезу самих MgO влакана одабрана је температура калцинације од 600 °C [221].



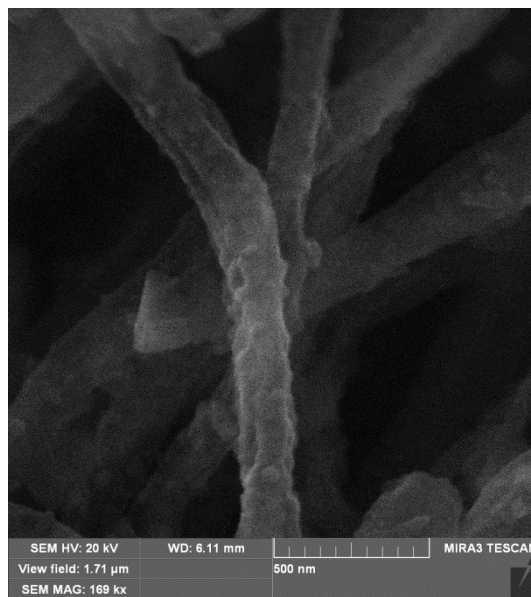
а)



б)



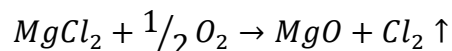
в)



г)

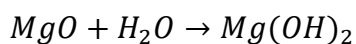
Слика 4.25. SEM микрографски снимци влакана MgO добијених коришћењем ВПМ као матрице [221]

На Слици 4.25. се може видети присуство структура у облику влакана. Димензије влакана MgO су одређене дужином и дијаметром влакана паукове мреже, тако да је просечан дијаметар влакана био око 200 nm. На температури од 600 °C, сва органска једињења се реакцијом сагоревања трансформишу у угљен(IV)-оксид и воду, што је праћено настанком магнезијум-оксида у облику влакана. Процес настајања магнезијум-оксида може се описати следећом реакцијом [221]:

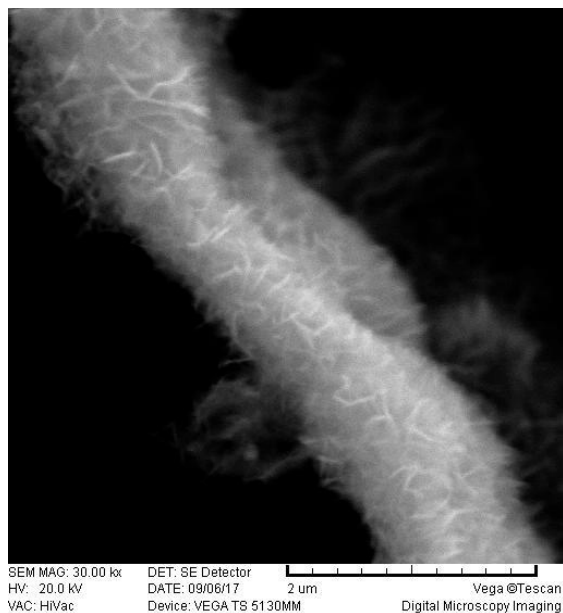


4.5.2. Морфолошка својства влакана Mg(OH)₂ добијених хидратацијом MgO влакана

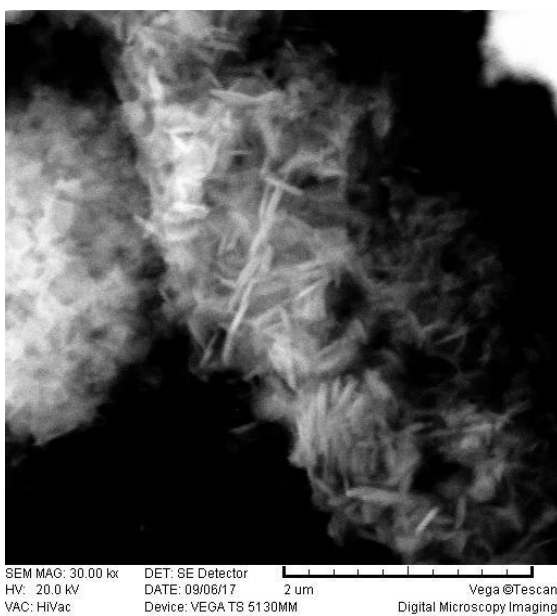
Хидратацијом магнезијум-оксида добија се магнезијум-хидроксид. Од посебног значаја за добијање Mg(OH)₂ жељене морфологије и особина су услови хидратације магнезијум-хидроксида [200]. У циљу проучавања утицаја услова хидратације влакана MgO на сам хидратациони производ, добијена MgO влакна су инкубирана у воденом купатилу на три различите температуре: 50 °C, 70 °C и 90 °C у периоду од 48 и 96 сати. Процес хидратације магнезијум-оксида може се описати следећом реакцијом [221]:



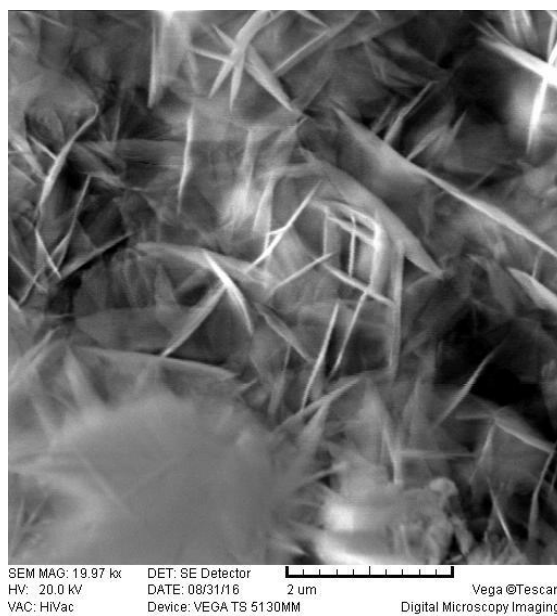
Слика 4.26. приказује SEM микрографске снимке влакана добијених након хидратације MgO у воденом купатилу на 50 °C након 48 (B:50/48h) и 96 сати (B:50/96h) [221].



а)



б)



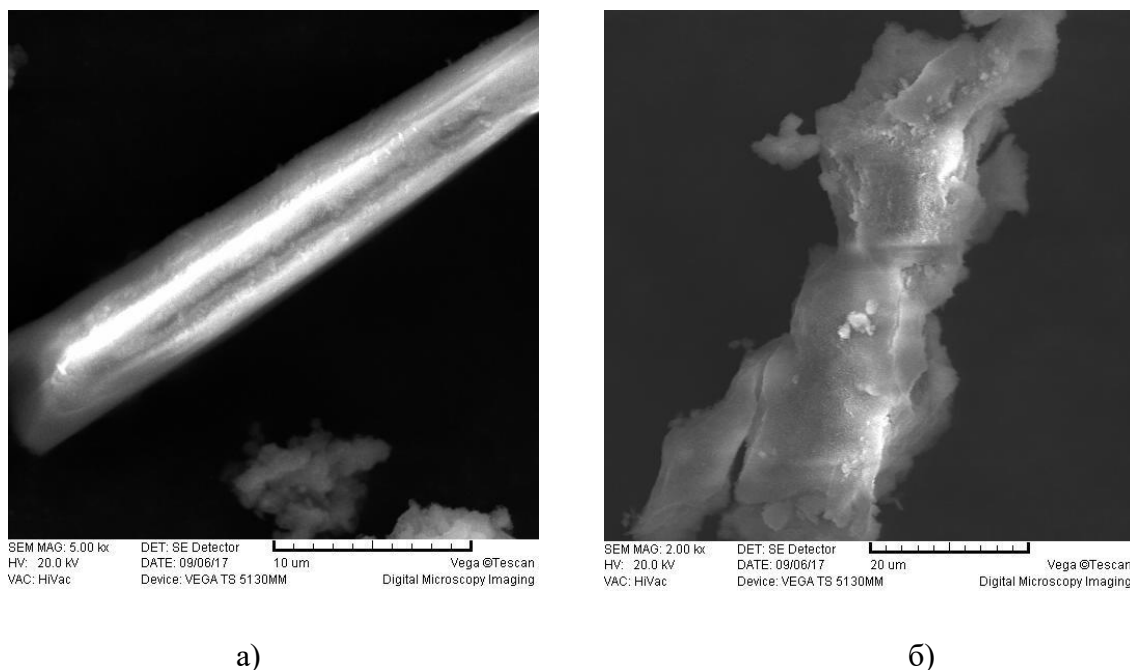
в)

Слика 4.26. SEM микрографски снимци влакана добијених у воденом купатилу на температури 50 °C: B:50/48h (а) и B:50/96h (б) и (в)

На основу микрографских снимака, може се уочити увећање дијаметра хидратисаних влакана и он је између 1 и 2 μm за узорак В:50/48h и $>2 \mu\text{m}$ за узорак В:50/96h. Увећање дијаметра резултат је брзог и интензивног раста плочастих кристала бруцита дуж влакана. Може се уочити да су формиранли плочасти кристали бруцита на површини влакана, физички нераздвојиви, као резултат истовременог раста из агломерисаних зрна [195]. Формирање оваквих плочастих кристала, типично је за бруцит и у вези је са његовом кристалографском структуром [221].

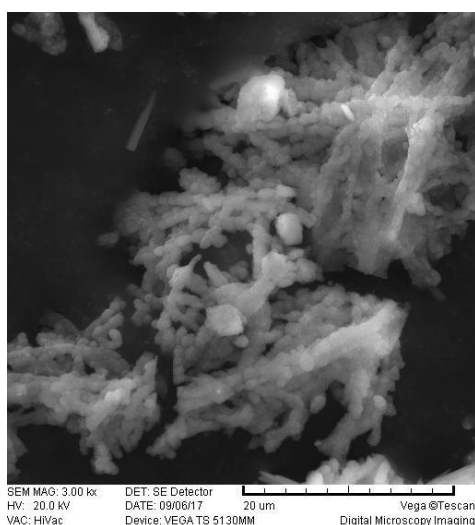
Прегледом литературе, утврђено је да се са повећањем температуре, повећава и способност кристализације [240], тако да је за више температуре инкубације очекивано брже и израженије формирање бруцита [221].

SEM микрографски снимци $\text{Mg}(\text{OH})_2$ влакана добијених хидратацијом MgO на температури од 70 °C у трајању од 48 и 96 сати, приказани су на Слици 4.27. На температури од 70 °C, након 48 сати инкубације (В:70/48h), просечан дијаметар био је између 6 и 7 μm , док је код примене дужег инкубационог периода (В:70/96h), просечан дијаметар био још већи ($>15 \mu\text{m}$) [221].



Слика 4.27. SEM микрографски снимци влакана добијених у воденом купатилу на температури 70 °C: В:70/48h (а) и В:70/96h (б) [221]

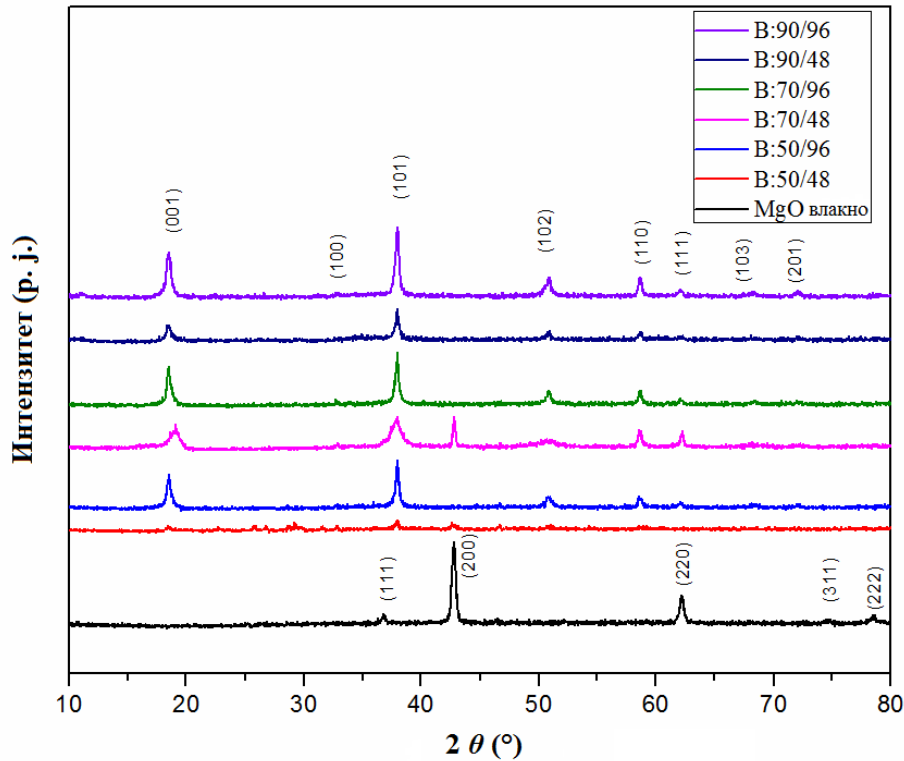
SEM микрографски снимци $Mg(OH)_2$ влакана добијених хидратацијом MgO на температури од $90\text{ }^\circ\text{C}$ у трајању од 48 сати, приказани су на Слици 4.28. Након инкубације на $90\text{ }^\circ\text{C}$, могу се видети агрегирана нераздвојива влакна (B:90/48h), док је продужењем инкубације на 96 сати кристализација била толико интензивна и праћена агрегацијом кристала $Mg(OH)_2$ да је присуство влакана било потпуно неуочљиво [221].



Слика 4.28. SEM микрографски снимци влакана добијених инкубацијом у воденом купатилу на температури $90\text{ }^\circ\text{C}$: B:70/48h [221]

4.5.3. Структурна својства MgO и $Mg(OH)_2$ влакана добијених коришћењем влакана паукове мреже као матрице

Рендгенски дифрактограми влакана MgO добијених коришћењем влакана паукове мреже као матрице и $Mg(OH)_2$ влакана добијених хидратацијом MgO влакана на различитим температурама и у различитим временским интервалима, приказани су на Слици 4.29. [221]. На основу Табеле 4.2., може се уочити да са порастом инкубационог времена, расте и величина кристалита.



Слика 4.29. Рендгенски дифрактограми узорака влакана MgO и $Mg(OH)_2$ [221]

Најниже приказан дијаграм одговара узорку MgO влакана и одговара дифракционим максимумима перикласа (JCPDS 4-829). Карактеристични пикови/максимуми одговарају Милеровим индексима (111), (200), (220), (311), и (222), што указује на присуство једнофазног MgO добијеног након термичког третмана ВПМ [221].

Изнад приказани дифрактограми односе се на узорке који су добијени након хидратационог третмана MgO влакана. Добијање $Mg(OH)_2$ дуж већ постојећих MgO влакана захтева строго контролисане услове температуре и времена инкубације ради постизања жељеног облика, величине и структуре кристала [241]. Добијени дијаграми садрже дифракционе пикови/максимуме на $2\theta \sim 18,5^\circ$, $32,9^\circ$, $37,9^\circ$, $50,8^\circ$, $58,7^\circ$, $62,1^\circ$, $68,2^\circ$, $72,1^\circ$, који одговарају Милеровим индексима брукита (001), (100), (101), (102), (110), (111), (103) и (201), на основу JCPDS картице број 83-0114.

На основу приказаних дијаграма, уочава се да узорци V:50/48h и V:70/48h нису једнофазни. За ове узорке, идентификовани су дифракциони пикови/максимуми мањег

интензитета који одговарају перикласу, што указује на то да након примењеног периода инкубације (48 сати), процес хидратације није завршен. С друге стране, дифрактограми свих осталих узорака садрже само дифракционе пикове/максимуме бруцита. За све узорке, инкубациони период од 96 сати је резултовао добијањем чисте бруцитне фазе, док током инкубације од 48 сати, за температуре 50 °C и 70 °C, ово време није било довољно за потпуну кристализацију магнезијум-хидроксида. Повећањем температуре на 90 °C, стимулисан је процес кристализације, чиме је инкубациони период смањен на 48 сати [221].

Применом Шерерове једначине:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

где је:

D_{hkl} – дијаметар/(дебљина) кристалита (мерена у Å), односно просечна димензија кристалита у правцу нормалном на (низ) равни са којих се дифрактују рендгенски зраци,

K – фактор облика (Шерерова константа),

λ – таласна дужина употребљеног рендгенског зрачења (Å),

β – ширина дифракционе линије настала искључиво под утицајем структурних фактора (величине кристалита и микронапрезања),

θ – Брагов угао,

величина кристалита је израчуната из података добијених рендгенском структурном анализом, екстраполацијом података за најинтензивније пикове: (200) за MgO влакно и (101) за Mg(OH)₂ влакна. Резултати су приказани у Табели 4.2. На основу Табеле 4.2., потврђено је да повећање периода инкубације доприноси расту величине кристалита.

Табела 4.2. Израчуната величина кристалита за влакна добијена под различитим експерименталним условима [221]

Узорак	Кристална фаза	Милеров индекс (hkl)	Величина кристалита (nm)
MgO влакно	Периклас	200	22,5
B:50/48h	Бруцит	101	20,3
B:50/96h	Бруцит	101	23,8
B:70/48h	Бруцит	101	7,2
B:70/96h	Бруцит	101	25,2
B:90/48h	Бруцит	101	21,5
B:90/96h	Бруцит	101	22,7

4.6. Теоријско моделовање механичких и електронских особина CeO_2

Применом теоријских *ab initio* метода, проучаване су механичке и електронске особине CeO_2 на притисцима од 0 до 100 GPa. На почетку рада, извршен је избор функционала који ће се користити у наставку истраживања. У Табели 4.3. су дате вредности параметара јединичне ћелије и енергетског расцепа који су добијени применом различитих функционала и упоређени са експерименталним вредностима. LDA и PBE су DFT (теорија функционала густине) функционали, док су PBE0 и B3LYP хибридни функционали. Када се упореде вредности добијене применом теоријских функционала са резултатима експеримената, види се да је најбоље слагање добијено коришћењем хибридног B3LYP функционала. Из тог разлога је B3LYP функционал коришћен за проучавање механичких и електронских особина CeO_2 при високим притисцима.

Табела 4.3. Параметри јединичне ћелије и енергетски расцепи добијени применом различитих функционала и експериментално

Функционал	Параметар ћелије a	Енергетски расцеп
LDA	5.36	2.13
PBE	5.46	1.97
PBE0	5.39	4.29
B3LYP	5.46	3.61
Експеримент	5.41 [242]	3.15 [242]

Теоријски *ab initio* прорачуни су урађени применом кода Crystal 17 [243], који се заснива на линеарној комбинацији атомских орбитала. За церијум је коришћен базични сет из претходно публикованих резултата [244], за кисеоник је узет из раније публикованих података [245]. Базични сет за О [4s3p] је базични сет за све електроне и састоји се од 4s и 3p орбитале, док је за Се коришћен ECP псеудопотенцијал заједно са [4s4p2d3f] орбиталама. У Табели 4.4., дати су базични сетови за Се и О, где су задебљаним карактерима означени експоненти који су утачњавани да би добили структуру СеО₂ са најнижом могућом енергијом и који су промењени у односу на полазни базични сет из референци [244] и [245].

Табела 4.4. Базични сетови за О и Се псеудопотенцијал

Тип орбитале	Базични сет за Се псеудопотенцијал			Базични сет за О		
	Експонент	Коефицијент скупљања	Коефицијент скупљања	Експонент	Коефицијент скупљања	Коефицијент скупљања
S				8020.0	0.00108	
				1338.0	0.00804	
				255.4	0.05324	
				69.22	0.1681	
				23.90	0.3581	
				9.264	0.3855	
				3.851	0.1468	
Sp				1.212	0.0728	
	101.7	0.00726	0.002188	49.43	-0.00883	0.00958
	44.8	-0.09923	-0.008290	10.47	-0.0915	0.0696
	24.5	0.50636	0.08332	3.235	-0.0402	0.2065
Sp	12.306	-1.01163	-0.39978	1.217	0.379	0.347
	6.7756	-0.1859	0.2271	0.4424	1.0	1.0
	3.2632	1.0045	0.6945			
Sp	1.564	0.4841	0.3529			
	0.76631	0.633	0.6035	0.1542	1.0	1.0
Sp	0.3309	0.9051	0.6571			
	0.138	1.0	1.0			
D	40.79	0.0083				
	15.24	-0.0583				
	6.827	0.219				
	3.78	0.4152				
	2.041	0.3666				
	1.034	0.1445				
D	0.4712	1.0				
F	83.88	0.005				
	30.04	0.0442				
	12.92	0.1352				
	5.851	0.2670				
F	2.635	0.3490				
	1.17	0.3327				
	0.5391	0.221				
F	0.2902	1.0				

У Табели 4.5., дате су вредности: модул стишљивости-В (енгл. „Bulk modulus“), Јунгов модул еластичности-Е (енгл. „Young modulus“), модул смицања-К (енгл. „shear modulus“) и тврдоћа- V_H (енгл. „hardness“) за CeO_2 на различитим притисцима.

Односи између модула стишљивости и модула смицања су израчунати и дати у Табели 4.5. На основу Пуовог критеријума, може се закључити да је овај материјал жилав и да са повећањем притиска, жилавост расте. Још једна вредност из Табеле 4.5., која указује на кртост и жилавост је Поисонов однос- ν (енгл. „Poisson's ratio“). Уколико је ова вредност мања од 0.26, материјал је крт. На основу података из Табеле 4.5., види се да је CeO_2 материјал који показује жилавост, и да са порастом притиска, жилавост расте.

Даље, тврдоћа се може израчунати уколико су познате вредности модула стишљивости и смицања, израчунава се преко формуле [246]:

$$V_H = 0.92(K/B)^{1.137} K^{0.708} \quad (3)$$

Табела 4.5. Параметри механичких и еластичних особина CeO_2 при различитим притисцима

Притисак (GPa)	B	K	E	ν	V_H	B/K
0	199.5	98.9	254.66	0.29	10.71	2.02
5	220.6	106.1	274.3	0.29	10.88	2.08
10	240.5	111.8	290.5	0.30	10.86	2.15
15	260.4	117.4	306.2	0.30	10.86	2.22
20	281.5	121.6	319.0	0.31	10.60	2.31
25	300.7	125.9	331.4	0.32	10.49	2.39
30	320.0	129.7	342.9	0.32	10.32	2.47
35	337.9	131.5	349.1	0.33	9.95	2.57
40	356.1	134.5	358.3	0.33	9.78	2.65
45	374.1	137.3	367.1	0.34	9.10	2.72
50	392.1	139.5	374.1	0.34	9.37	2.81
55	409.4	141.9	381.7	0.35	9.21	2.89
60	426.8	143.4	386.9	0.35	8.95	2.98
65	443.7	145.2	392.7	0.35	8.77	3.06
70	460.7	147.1	398.7	0.36	8.60	3.13
75	477.7	148.3	403.1	0.36	8.38	3.22
80	494.3	149.5	407.5	0.36	8.18	3.31
85	511.7	151.8	414.5	0.37	8.09	3.37
90	528.3	153.3	419.3	0.37	7.95	3.45
95	543.4	152.7	418.8	0.37	7.64	3.56
100	559.2	154.2	423.8	0.37	7.53	3.63

У Табели 4.6. су дате вредности параметара јединичне ћелије и енергетског расцепа у CeO_2 на притисцима између 0-100 GPa. Као што је и очекивано, вредности параметара јединичне ћелије се са порастом притиска смањују, док се вредност енергетског расцепа

повећава. Када су у питању ранија истраживања на високим притисцима, ови резултати су у складу са њима [247].

Табела 4.6. Вредности параметара јединичне ћелије и енергетског расцепа у CeO_2 на притисцима између 0-100 GPa

Параметри јединичне ћел. A	Енергетски расцеп (eV)	Притисак (GPa)
5.4592	3.61	0
5.3786	3.79	10
5.3105	3.96	20
5.2526	4.09	30
5.2029	4.20	40
5.1581	4.29	50
5.1188	4.37	60
5.0829	4.45	70
5.0502	4.52	80
5.0203	4.61	90
4.9925	4.69	100

Када је у питању механичка стабилност материјала, она се може проценити на основу вредности и односа између константи еластичности, C_{ij} . У зависности од симетрије, разликује се и број и врста коефицијената еластичности које треба узети у обзир. Тако је, нпр. за триклиничну симетрију потребно израчунати чак 21 коефицијент еластичности, док је за кристале са кубичном симетријом, тај број 3 [216]. Коефицијенти еластичности за CeO_2 у Табели 4.7., означени су са C_{11} , C_{12} и C_{44} и њихове израчунате вредности дате су у зависности од притисака у распону од 0 до 100 GPa. Критеријум механичке стабилности је увео Борн [248], и он каже да је кристална решетка - механички стабилна уколико су све вредности еластичних константи позитивне и уколико задовољавају одређене услове који су дати у зависности од симетрије. Тако је за кубичне кристале следећи услов: $C_{11} - C_{12} > 0$; $C_{11} + 2C_{12} > 0$; $C_{44} > 0$, и уколико се примени на

коефицијенте еластичности из Табеле 4.7., види се да је испитивани систем – материјал, механички стабилан за цео распон притисака на којима је проучаван.

Табела 4.7. Коефицијенти еластичности у зависности од притисака

Притисак (Гра)	C_{11}	C_{12}	C_{44}
0	394.7	101.9	75.7
5	419.7	121.1	84.2
10	442.7	139.3	91.0
15	465.7	157.8	97.8
20	490.9	176.8	102.4
25	512.4	194.8	107.7
30	533.9	213.1	112.5
35	550.9	231.3	115.3
40	570.5	248.8	119.3
45	591.2	265.5	122.5
50	609.9	283.1	125.5
55	628.6	300.0	128.6
60	646.5	317.0	130.7
65	664.2	333.5	133.1
70	681.5	350.3	135.9
75	699.0	367.1	137.5
80	715.9	383.5	139.3
85	735.5	399.7	142.0
90	752.9	416.0	143.9
95	764.8	432.8	144.4
100	781.7	447.9	146.3

5. Закључак

Предмет истраживања ове докторске дисертације био је добијање нових нано-структурних композитних материјала на бази паукове мреже, као и карактеризација структурних, морфолошких, површинских, луминесцентних и магнетних својстава ново-добијених материјала. На основу приказаних и продискутованих резултата у оквиру ове докторске дисертације, могу се навести следећи закључци:

- Применом врло једноставне и економичне методе имитације биоминерализације добијена је серија композита типа ВПМ и калцита; процес биоминерализације праћен је током пет имерзионих циклуса како би се уочило напредовање кристализације,
- на основу FE-SEM микрографских снимака за серију узорака ВПМ- CaCO_3 -X (X =1-5), може се закључити да су већ након првог дана биоминерализације синтетисани правилни ромбични кристали калцита распоређени у тродимензионалној мрежи влакана паукове мреже,
- два циклуса имитације биоминерализације су била довољна за синтезу једнофазног калцита на површини влакана паукове мреже, а повећањем броја имерзионих циклуса, повећавао се број и величина кристала калцита,
- ВПМ добрих механичких особина допуњују недостатке нееластичног, кртог калцита, па је због тога композит ВПМ- CaCO_3 обећавајући за дизајнирање материјала за замену коштаног ткива,
- метода преципитације наночестица церијум(IV) - оксида (CeO_2) и наночестица гвожђе(III)-оксида ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) у присуству влакана паукове мреже представља добар избор методе синтезе композитних материјала на бази паукове мреже обложених наночестицама наведених оксида,
- на основу FE-SEM микрографских снимака ВПМ уроњених у растворе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ различитих почетних концентрација, концентрација од $0,1 \text{ mol/dm}^3$ одабрана је за добијање Eu^{3+} допираног CeO_2 , јер су применом овог раствора добијена влакна хомогено обложена наночестичном церијом; употребом раствора концентрације $0,01 \text{ mol/dm}^3$, добијена су влакна која нису била

- потпуно обложена наночестицама, што није било погодно за даља испитивања; са друге стране, примена раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ концентрације $0,5 \text{ mol/dm}^3$ резултовала је добијањем дебелог слоја наночестица на површини влакана, а додатно, на овом дебелом слоју уочене су нежељене пукотине,
- применом рендгенске структурне анализе за узорке ВПМ обложених чистом и допираном церијом, утврђено је присуство кубне флуоритне структуре церије, а резултати су потврђени електронском дифракцијом са одабране површине узорка; додатно, за узорак ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ нису уочени пикови/максимуми који одговарају изолованим Eu фазама, што указује на то да је Eu^{3+} инкорпориран унутар кристалне решетке церије,
 - на основу конструисаног Вилиамсон-Холов-ог дијаграма, уочено је да се допирањем церије еуропијумом постиже повећање величине кристалита и микронапрезање, ово се објашњава тиме што је јонски радијус Eu^{3+} већи од јонског радијуса Ce^{3+} ,
 - EDS анализом потврђено је присуство еуропијума (Eu) у узорку ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$,
 - анализом ТЕМ микрографских снимака узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, потврђено је да су наночестице церијум(IV)-оксида величине $\sim 3 \text{ nm}$ распоређене дуж влакана паукове мреже,
 - анализом површинских својстава узорака природних ВПМ и узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$, може се закључити да CeO_2 има велики афинитет према функционалним групама протеина паукових влакана богатих кисеоником услед присуства кисеоничних ваканција унутар кристалне решетке церијум(IV)-оксида и његовог великог капацитета складиштења кисеоника; кисеоник из функционалних група влакана паукове мреже конзумиран је од стране церије,
 - на основу емисионог спектра узорка ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ снимљеног на две таласне дужине, унутар кристалне решетке CeO_2 , Eu^{3+} јон се налази у два различита

- положаја – унутар решетке, у положају високе симетрије и у искривљеној решетки у близини површине честице у положају ниске симетрије,
- иако природна ВПМ имају луминесцентна својства, на основу NLM микрографског снимка, интензитет луминесценције честица CeO_2 допираних Eu^{3+} много је јачи у односу на сама влакна. Ово се објашњава тиме што је двофотонски процес апсорпције ефикаснији у случају $\text{CeO}_2:\text{Eu}$ наночестица у односу на апсорпцију самих влакана,
 - у примењеним експерименталним условима, добијени узорак ВПМ- $\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$ поседује луминесцентне особине; на овај начин добијено је оптичко влакно које се потенцијално може користити у технолошке сврхе, за израду различитих сензора, као и у биомедицини,
 - на основу SEM микрографских снимака за узорак ВПМ- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, материјал добијен преципитацијом има морфологију влакана у потпуности и хомогено прекривених слојем преципитата,
 - анализом EDS спектра за узорак ВПМ- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ који је добијен методом хемијске преципитације, потврђено је да је на површини влакана наталожен изван оксид гвожђа,
 - HRTEM микрографским снимцима за узорак ВПМ- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, показана је величина честица преципитата наталожених на површини влакана величине $\sim 25 \text{ nm}$,
 - на основу рендгенске структурне анализе, може се закључити да су за узорак ВПМ- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, методом хемијске преципитације, добијена влакна обложена једнофазним магхемитом ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$),
 - са смањењем температуре, за узорак ВПМ- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетизација расте до тачке која представља блокирајућу температуру – T_B , испод које су магнетни моменти блокирани. Даљим смањењем температуре, магнетизација опада у ZFC грани, док FC грана и даље расте, што је карактеристично за магнетне наночестице са slabим међучестичним интеракцијама. Изнад T_B , систем је у

- суперпарамагнетном стању. На основу ових резултата, може се закључити да магнетне особине узорка ВПМ- γ - Fe_2O_3 потичу од наночестица γ - Fe_2O_3 које окружују ВПМ,
- магнетизација у функцији магнетног поља за узорак ВПМ- γ - Fe_2O_3 на температури 5 К показује хистерезис типичан за наночестице са блокираним магнетним моментом, и чак ни на 5 Т не достиже засићење,
 - зависност магнетизације од магнетног поља за узорак ВПМ- γ - Fe_2O_3 на температури 300 К је линеарна, што је карактеристично за суперпарамагнетни систем,
 - узорак ВПМ- γ - Fe_2O_3 на собној температури има суперпарамагнетне особине, и представља јако влакно, које је реактивно у магнетном пољу и потенцијално се може користити за израду различитих сензора и актуатора, нарочито у системима где је велики проблем минијатуризација,
 - методом калцинације соли магнезијума у присуству ВПМ, добијена су влакна магнезијум-оксида (MgO) од којих су, следећом хидратацијом добијена влакна магнезијум-хидроксида ($\text{Mg}(\text{OH})_2$),
 - калцинацијом на 600 °С ВПМ, претходно уроњених у раствор MgCl_2 и осушених на ваздуху, добијена су влакна MgO чије су димензије биле одређене димензијама природних влакана (дијаметар влакана био је ~ 200 nm); рендгенска структурна анализа потврдила је да су добијена влакна једнофазног магнезијум-оксида,
 - контролисаном хидратацијом MgO влакана у воденом купатилу на различитим температурама и током различитих инкубационих периода, добијена су влакна магнезијум-хидроксида,
 - повећањем/продужавањем времена инкубације и/или температуре, растао је и дијаметар добијених $\text{Mg}(\text{OH})_2$ влакана,

- применом дужег времена инкубације (96 сати), добијена су једнофазна $\text{Mg}(\text{OH})_2$ влакна, док је коришћењем краћег времена инкубације добијен чист $\text{Mg}(\text{OH})_2$ само за узорак В:90/48h; за узорке В:50/48h и В:70/48h, инкубационо време није било довољно дуго за потпуну хидратацију магнезијум-оксида у магнезијум-хидроксид,
- калцинацијом природних влакана паукове мреже на врло једноставан начин добијена су влакна магнезијум-оксида која имају посебни значај као потенцијални изолациони материјал због високе тачке топљења (2800 °C),
- у контролисаним условима хидратације, по први пут, синтетисана су влакна магнезијум-хидроксида, чија униформност омогућава потенцијалну примену ових влакана за израду ватросталних материјала,
- у оквиру ове докторске дисертације је такође урађена локална *ab initio* оптимизација CeO_2 система и његових електронских, еластичних и механичких особина при високим притисцима до 100 GPa. Коришћењем теорије функционала густине, утврђено је да је најбоље слагање између резултата добијених коришћењем В3LYP функционала и постојећих експерименталних података. У калкулацијама је коришћен базични сет за О [4s3p], док је за Се коришћен ECP псеудопотенцијал заједно са [4s4p2d3f] орбиталама,
- коришћењем кода Crystal 17, одређени експоненти базичних сетова су утачњавани како би се добила структура са најнижом могућом енергијом,
- испитане су електронске особине CeO_2 при повишеним притисцима између 0-100 GPa. Са порастом притиска, смањује се вредност параметара јединичне ћелије, а вредност енергетског расцепа се повећава, и ови резултати су у складу са ранијим истраживањима. На сличан начин, испитане су еластичне константе и механичке особине CeO_2 у функцији притисака и неколико других величина од интереса, као што су: модул стишљивости-В, модул смицања-К, Јунгов модул еластичности-Е, тврдоћа V_h , однос К/В и Поисонов однос.

6. Литература

1. J. M. Gosline, P. A. Guerette, C. S. Ortlepp, K. N. Savage, The Mechanical design of spider silks: from fibroin sequence to mechanical function, *The Journal of Experimental Biology*, 202, 3295-3303, 1999.
2. J. G. Hardy, T. R. Scheibel, Composite materials based on silk proteins, *Progress in Polymer Science*, 35, 1093-1115, 2010.
3. M. Humenik, A. M. Smith, T. Scheibel, Recombinant spider silks -Biopolymers with potential for future applications, *Polymers*, 3, 640-661, 2011.
4. R. Lewis, Unraveling the weave of spider silk, *Bioscience*, 46, 636– 638, 1996.
5. V. B. Gerritsen, The tiptoe of an airbus, *Protein Spotlight*, 24, 1–2, 2002.
6. G. H. Altman, F. Diaz, C. Jakuba, T. Calabro, R. L. Horan, J. Chen, H. Lu, J. Richmond, D. L. Kaplan, Silk-based biomaterials, *Biomaterials*, 24, 401–416, 2003.
7. F. Vollrath, P. Barth, A. Basedow, W. Engstrom, H. List, Local tolerance to spider silks and protein polymers in vivo, *In vivo*, 16, 229– 234, 2002.
8. M. Bon, A discourse upon the usefulness of the silk of spiders. By Monsieur Bon, President of the Court of Accounts, Aydes and Finances, and President of the Royal Society of Sciences at Montpellier. Communicated by the author, *Philosophical Transactions*, 27, 2–16, 1710.
9. O. G. T. Kiliani, II. On traumatic keloid of the median nerve, with observations upon the absorption of silk sutures, *Annals of Surgery*, 33, 13-22, 1901.
10. L. Brunetta, C. L. Craig, Spider silk: Evolution and 400 Million Years of Spinning, Waiting, Snagging, and Mating, London, United Kingdom, 2010.
11. F. Vollrath, Strength and structure of spider' silks, *Reviews in Molecular Biotechnology*, 74, 67–83, 2000.
12. C. Vendrely, T. Scheibel, Biotechnological production of spider-silk proteins enables new applications, *Macromolecular Bioscience*, 7, 401-409, 2007.
13. R. V. Lewis, Spider Silk: Ancient ideas for new biomaterials, *Chemical Reviews*, 106, 3762-3774, 2018.
14. J. E. Garb, T. DiMauro, V. Vo, C. Y. Hayashi, Silk genes support the single origin of orb webs, *Science*, 312, 1762, 2006.

15. L. Wessel, Sticky science: The evolution of spider webs, *Scientific American*, 2018. Доступно на: <https://www.scientificamerican.com/article/sticky-science-the-evolution-of-spider-webs/>
16. Cobweb and mist, Dad blog UK, 2018. Доступно на: <https://dadbloguk.com/cobweb-seen-on-an-early-morning-photo-adventure/>
17. N. A. Ayoub, J. E. Garb, R. M. Tinghitella, M. A. Collin, C. Y. Hayashi, Blueprint for a high-performance biomaterial: Full-length spider dragline silk genes, *PLoS ONE* 2, e514, 2007.
18. D. Porter, F. Vollrath, Z. Shao, Predicting the mechanical properties of spider silk as a model nanostructured polymer, *The European Physical Journal E*, 16, 199–206, 2005.
19. J. D. Van Beek, S. Hess, F. Vollrath, B. H. Meier, The molecular structure of spider dragline silk: folding and orientation of the protein backbone, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99, 10266–10271, 2002.
20. D. Porter, F. Vollrath, Nanoscale toughness of spider silk, *Nanotoday*, 2, 6, 2007.
21. S. O. Andersen, Amino acid composition of spider silks, *Comparative Biochemistry and Physiology*, 35, 705–711, 1970.
22. C. Vierra, Y. Hsia, E. Gnesa, S. Tang, F. Jeffery, Spider Silk Composites and Applications, Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses, *IntechOpen*, 303–324, 2011.
23. A. Spohner, E. Unger, F. Grosse, K. Weisshart, Differential polymerization of the two main protein components of dragline silk during fibre spinning, *Nature Materials*, 4, 772–775, 2005.
24. A. Spohner, W. Vater, S. Monajembashi, E. Unger, F. Grosse, K. Wiesshart, Composition and hierarchical organisation of a spider silk, *PLoS ONE* 2, e998, 2007.
25. J. Gatesy, C. Hayashi, D. Motriuk, J. Woods, R. Lewis, Extreme diversity, conservation, and convergence of spider silk fibroin sequences, *Science*, 291, 2603–2605, 2001.
26. I. M. Tso, H. C. Wu, I. R. Hwang, Giant wood spider *Nephila pilipes* alters silk protein in response to prey variation, *Journal of Experimental Biology*, 208, 1053–1061, 2005.
27. C. L. Craig, C. Riekel, M. E. Herberstein, R. S. Weber, D. Kaplan, N. E. Pierce, Evidence for diet effects on the composition of silk proteins produced by spiders, *Molecular Biology and Evolution*, 17, 1904–1913, 2000.

28. D. P. Knight, M. M. Knight, F. Vollrath, Beta transition and stress-induced phase separation in the spinning of spider dragline silk, *International Journal of Biological Macromolecules*, 27, 205–210, 2000.
29. C. Y. Hayashi, N. H. Shipley, R. V. Lewis, Hypotheses that correlate the sequence, structure, and mechanical properties of spider silk proteins, *International Journal of Biological Macromolecules*, 24, 271-275, 1999.
30. Y. Liu, Z. Shao, F. Vollrath, Relationships between supercontraction and mechanical properties of spider silk, *Nature Materials*, 4, 901–905, 2005.
31. S. Schulz, Composition of the silk lipids of the spider *Nephila clavipes*, *Lipids*, 36, 637–647, 2001.
32. J. G. Hardy, L. M. Romer, Thomas R. Scheibel, Polymeric materials based on silk proteins, *Polymer*, 49, 4309-4327, 2008.
33. B. L. Thiel, K. B. Guess, C. Viney, Non-periodic lattice crystals in the hierarchical microstructure of spider (major ampullate) silk, *Biopolymers* 41, 703–719, 1998.
34. Y. Liu, Z. Shao, F. Vollrath, Elasticity of spider silks, *Biomacromolecules*, 9, 1782-1786, 2008.
35. A. M. T. Harmer, T. A. Blackledge, J. S. Madin, M. E. Herbestein, High-performance spider webs: integrating biomechanics, ecology and behaviour, *Journal of the Royal Society Interface*, 8, 457-471, 2011.
36. Y. Yang, X. Chen, Z. Shao, P. Zhou, D. P. Knight, F. Vollrath, Toughness of Spider Silk at High and Low temperatures, *Advanced Materials*, 17, 84-88, 2005.).
37. Z. Shao, F. Vollrath, J. Sirichaisit, R.J. Young, Analysis of spider silk in native and supercontracted states using Raman spectroscopy, *Polymer*, 40, 2493-2500, 1999.
38. F. Vollrath, D. Porter, Spider silk as archetypal protein elastomer, *Soft Matter*, 2, 377–385, 2006.
39. Y. Liu, Z. Shao, F. Vollrath, Extended wet-spinning can modify spider silk properties, *Chemical Communications*, 19, 2489-2491, 2005.
40. C. Boutry, T. A. Blackledge, Evolution of supercontraction in spider silk: structure-function relationship from tarantulas to orb-weavers, *Journal of Experimental Biology*, 213, 3505, 2010.

41. J. Gosline, M. Lillie, E. Carrington, P. Guerette, C. Ortlepp, K. Savage, Elastic proteins: biological roles and mechanical properties, *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 357, 121–132, 2002.
42. N. Du, X. Y. Liu, J. Narayanan, L. Li, M. L. M. Lim, D. Li, Design of superior spider silk: From nanostructure to mechanical properties, *Biophysical Journal*, 91, 4528-4535, 2006.
43. L. R. Fox, Cannibalism in natural populations, *Annual Review of Ecology and Systematics*, 6, 87–106, 1975.
44. B. Madsen, Z. Z. Shao, F. Vollrath, Variability in the mechanical properties of spider silks on three levels: interspecific, intraspecific and intraindividual, *International Journal of Biological Macromolecules*, 24, 301–306, 1999.
45. F. Teule, A. R. Cooper, W. A. Furin, D. Bittencourt, E. L. Rech, A. Brooks, R. V. Lewis, A protocol for the production of recombinant spider silk-like proteins for artificial fiber spinning, *Nature Protocols*, 4, 341–355, 2009.
46. R. Menassa, H. Zhu, C. N. Karatzas, A. Lazaris, A. Richman, J. Brandle, Spider dragline silk proteins in transgenic tobacco leaves: accumulation and field production, *Plant Biotechnology Journal*, 2, 431–438, 2004.
47. S. R. Fahnestock, L. A. Bedzyk, Production of synthetic spider dragline silk protein in *Pichia pastoris*, *Applied Microbiology Biotechnology*, 47, 33–39, 1997.
48. F. Teule, Y. G. Miao, B. H. Sohn, Y. S. Kim, J. J. Hull, M. J. Fraser, R. V. Lewis, D. L. Jarvis, Silkworms transformed with chimeric silkworm/ spider silk genes spin composite silk fibers with improved mechanical properties, *Proceedings of the National Academy Science of the Unated States of America*, 109, 923–928, 2012.
49. H. B. Steinkraus, H. Rothfuss, J.A. Jones, E. Dissen, E. Shefferly, R. V. Lewis, The absence of detectable fetal microchimerism in nontransgenic goats (*Capra aegagrus hircus*) bearing transgenic offspring, *Journal of Animal Science*, 90, 481–488, 2012.
50. D. Huemmerich, T. Scheibel, F. Vollrath, S. Cohen, U. Gat, S. Ittah, Novel assembly properties of recombinant spider dragline silk proteins, *Current Biology*, 14, 2070–2074, 2004.

51. A. Lazaris, S. Arcidiacono, Y. Huang, J. F. Zhou, F. Duguay, N. Chretien, E. A. Welsh, J. W. Soares, C. N. Karatzas, Spider silk fibers spun from soluble recombinant silk produced in mammalian cells, *Science*, 295, 472–476, 2002.
52. H. P. Sorensen, K. K. Mortensen, Advanced genetic strategies for recombinant protein expression in *Escherichia coli*, *Journal of Biotechnology*, 115, 113–128, 2005.
53. P. H. Zeplin, N. C. Maksimovikj, M. C. Jordan, J. Nickel, G. Lang, A. H. Leimer, L. Römer, T. Scheibel, *Advanced Functional Materials*, 24, 2658, 2014.
54. N. Kronqvist, M. Sarr, A. Lindqvist, K. Nordling, M. Otikovs, L. Venturi, B. Pioselli, P. Purhonen, M. Landreh, H. Biverstal, Z. Toleikis, L. Sjoberg, C. V. Robinson, N. Pelizzi, H. Jornvall, H. Hebert, K. Jaudzems, T. Curstedt, A. Rising, J. Johansson, *Nature Communications* 8, 15504, 2017.
55. C. Holland, K. Numata, J. Rnjak-Kovacina, F. P. Seib, The biomedical use of silk: Past, present, future, advanced healthcare materials, *Biopolymers*, 1800465, 1-26, 2018
56. F. Vollrath, D. P. Knight, Structure and function of the silk production pathway in the spider *Nephila edulis*, *International Journal of Biological Macromolecules*, 24, 243–249, 1999.
57. E. Doblhofer, A. Heidebrecht, T. Scheibel, To spin or not to spin: spider silk fibers and more, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99, 9361-9380, 2015.
58. A. Rising, J. Johansson, Toward spinning artificial spider silk, *Nature Chemical Biology*, 11, 309–315, 2015.
59. F. Hagn, C. Thamm, T. Scheibel, H. Kessler, pH-dependent dimerization and salt-dependent stabilization of the N-terminal domain of spider dragline silk—implications for fiber formation, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 310–313, 2010.
60. N. Kronqvist, M. Sarr, A. Lindqvist, K. Nordling, M. Otikovs, L. Venturi, B. Pioselli, P. Purhonen, M. Landreh, H. Biverstal, Z. Toleikis, L. Sjoberg, C. V. Robinson, N. Pelizzi, H. Jornvall, H. Hebert, K. Jaudzems, T. Curstedt, A. Rising, J. Johansson, Efficient protein production inspired by how spiders make silk, *Nature Communications*, 8, 15504, 2017.
61. N. Huby, V. Vie, A. Renault, S. Beaufils, T. Lefevre, F. Paquet-Mercier, M. Pezolet, B. Beche, native spider silk as a biological optical fiber, *Applied Physics Letters*, 102, 123702, 2013.

62. I. Krasnov, N. R. Krekiahn, C. Krywka, U. Jung, A. U. Zilohu, T. Strunskus, M. Elbahri, O. M. Magnussen, M. Muller, Optically switchable natural silk, *Applied Physics Letters*, 106, 093702, 2015.
63. H. Goto, R. Kikuchi, A. Wang, Spider silk/polyaniline composite wire, *Fibers*, 4, 12, 2016.
64. E. Steven, W. R. Saleh, V. Lebedev, S. F. A. Acquah, V. Laukhin, R. G. Alamo, J. S. Brooks, Carbon nanotubes on a spider silk scaffold, *Nature Communications*, 4, 2435, 2013.
65. B., C. Mao, Oriented nucleation of hydroxylapatite crystals on spider dragline silks, *Langmuir*, 23, 10701–10705, 2007.
66. N. Mehta, S. Hede, Spider silk composite, *Hypothesis* 3, 21-25, 2005.
67. M. L. Gulrajani, D. Gupta, S. Periyasamy, S. G. Muthu, Preparation and application of silver nanoparticles on silk for imparting antimicrobial properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 614-623, 2008.
68. A. Singh, S. Hede, M. Sastry, Spider silk as an active scaffold in the assembly of gold nanoparticles and application of the gold-silk bioconjugate in vapor sensing, *Small*, 3, 466-473, 2007.
69. E. L. Mayes, F. Vollrath, S. Mann, Fabrication of magnetic spider silk and other silk-fiber composites using inorganic nanoparticles, *Advanced Materials*, 10, 801-805, 1998.
70. S. M. Lee, E. Pippel, U. Gosele, C. Dresbach, Y. Qin, C. V. Chandran, T. Brauniger, G. Hause, M. Knez, Greatly increased roughness of infiltrated spider silk, *Science*, 324, 488-492, 2009.
71. P. Domachuk, H. Perry, J. J. Amsden, D. L. Kaplan, F. G. Omenetto, Bioactive "self-sensing" optical systems, *Applied Physics Letters*, 95, 253702, 2009.
72. L. Huang, H. Wang, C. Y. Hayashi, B. Tian, D. Zhao, Y. Yan, Single strand spider silk templating for the formation of hierarchially ordered hollow mesoporous silica fibers, *Journal of Materials Chemistry*, 13, 666-668, 2003.
73. Q. Xu, J. Li, Q. Peng, L. Wu, S. Li., Novel and simple synthesis of hollow porous silica fibers with hierarchial structure using silk as template, *Materials Science and Engineering B*, 127, 212-217, 2006.

74. J. F. V. Vincent, O. A. Bogatyreva, N. R. Bogatyrev, A. Bowyer, A. K. Pahl, Biomimetics: its practice and theory, *Journal of the Royal Society Interface*, 3, 471, 2006.
75. E. S. Gil, B. B. Mandal, S. H. Park, J. K. Marchant, F. G. Omenetto, D. L. Kaplan, Helicoidal multi-lamellar features of RGD-functionalized silk biomaterials for corneal tissue engineering, *Biomaterials*, 31, 8953-8963, 2010.
76. E. Morgan, *Gossamer Days: Spiders, Humans and Their Threads, Strange Attractor*, London, UK, 2016.
77. T. M. Muffly, A. P. Tizzano, M. D. Walters, The history and evolution of sutures in pelvic surgery, *Journal of the Royal Society of Medicine*, 104, 107-112, 2011.
78. H. C. McCook, *American Spiders and Their Spinningwork. A Natural History of the Orbweaving Spiders of the United States, with Special Regard to Their Industry and Habits, Vol. 3*, Academy of Natural Sciences of Philadelphia, Philadelphia, USA **1893**.
79. Alice Gribbin, *Golden spider silk (V&A)*, New Statesman, 2012, Доступно на: <https://www.newstatesman.com/golden-spider-silk-va>
80. C. R. Baumann, G. G. Diesser (Carl Rudolf BaumannGottlieb Gottfried Diesser), Process for obtaining silk fibroin, *United States Patent, US976977A*, 1908.
81. A. Bloch, A. S. Messoris (Ethicon Inc), Silk suture, *United States Patent, US3424164A*, 1966.
82. M. Iwatsuki, T. Hayashi (Ajinomoto Co Inc), Silk-fibroin and human-fibrinogen adhesive composition, *United States Patent, US4818291A*, 1986.
83. Y. Tsukada, N. Minoura (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Minister of Agriculture, Forestry and Fisheries), Porous product of silk fibroin, *Japan Patent JPH01118544A*, 1987.
84. T. Ninagawa, K. Tsubouchi (National Institute of Sericultural and Entomological Science), Silk fibroin powder as wound coating material and its production, *Japan Patent JPH11104228A*, 1997.
85. M. Murase (Marie Murase), Method for solubilizing and molding cocoon silk, artificial organ made of cocoon silk, and medical element made of cocoon silk, *Japan Patent, JPH06166850A*, 1992.
86. S. Yoshida, K. Yamaura, S. Matsuzawa, M. Suzuki, Containing silk fibroin molded product, *Japan Patent JPH0669485B2*, 1988.

87. H. Akai, T. Nagashima, S. Terauchi (Takayuki Nagashima), Colloidal silk fibroin and composition containing the same, *Japan Patent, JPH08268905A*, 1995.
88. Huang J, Wong C, George A, Kaplan DL: The effect of genetically engineered spider silk-dentin matrix protein 1 chimeric protein on hydroxyapatite nucleation, *Biomaterials*, 28, 2358-2367, 2007.
89. D. L. Kaplan, R. Nazarov, G. Vunjak-Novakovic, L. Meinel (Tufts University, Massachusetts Institute of Technology), Silk fibroin materials and use thereof, *United States Patent, US7842780B2*, 2003.
90. O. Hakimi, D.P. Knight, F. Vollrath, P. Vadgama, Spider and mulberry silkworm silks as compatible biomaterials, *Composites: Part B: Engineering*, 38, 324-337, 2007.
91. A. Grayson, R. Shawgo, A. Johnson, N. Flynn, Y. Li, M. Cima, R. Langer, A bioMEMS review: MEMS technology for physiologically integrated devices, *Proceedings of the IEEE*, 92, 6–21, 2004.
92. S. Sofia, M. McCarthy, G. Gronowicz, D. Kaplan, Functionalized silk-based biomaterials for bone formation, *Journal of Biomedical Materials Research*, 54, 139–148, 2000.
93. A. Rising, Controlled assembly: A prerequisite for the use of recombinant spider silk in regenerative medicine?, *Acta Biomaterialia*, 10, 1627-1631, 2014.
94. S. Wright, S.L. Goodacre, Evidence for antimicrobial activity associated with common house spider silk, *BMC Research Notes*, 5, 326, 2012.
95. C. Liebsch, V. Bucan, B. Menger, F. Kohne, K. H. Waldmann, D. Vaslaitis, P. M. Vogt, S. Strauss, J. W. Kuhbier, Preliminary investigations of spider silk in wounds in vivo – Implications for an innovative wound dressing, *Burns*, 44, 1829-1838, 2018.
96. Hennecke K, Redeker J, Kuhbier JW, Strauss S, Allmeling C, Kasper C, Reimers K, Vogt PM: Bundles of spider silk, braided into sutures, resist basic cyclic tests: potential use for flexor tendon repair. *PLoS ONE* 2013, 8:e61100.
97. P. M. Cunniff, S. A. Fossey, M.A. Auerbach, J.W. Song, D.L. Kaplan, W.W. Adams, R. K. Eby, D. Mahoney, D. L. Vezie, Mechanical and thermal properties of dragline silk from the spider *Nephila clavipes*, *Polymers for Advanced Technologies*, 5, 401–410, 1994.
98. C. W. P. Foo, S. V. Patwardhan, D. J. Belton, B. Kitchel, D. Anastasiades, J. Huang, R. R. Naik, C. C. Perry, D. L. Kaplan, Novel nanocomposites from spider silk-silica fusion

- (chimeric) proteins, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, 9428-9433, 2006.
99. A. J. Mieszawska, N. Fourligas, I. Georgakoudi, N. M. Ouhib, D. J. Belton, C. C. Perry, D. L. Kaplan, Osteoinductive silk–silica composite biomaterials for bone regeneration. *Biomaterials*, 31, 8902-8910, 2010.
100. G. H. Altman, R. L. Horan, H. Lu, J. Moreau, I. Martin, J. C. Richmond, D. L. Kaplan, Silk matrix for tissue engineered anterior cruciate ligaments, *Biomaterials*, 23, 4131–41, 2002.
101. C. Allmeling, A. Jokuszies, K. Reimers, S. Kall, C. Y. Choi, G. Brandes, C. Kasper, T. Scheper, M. Guggenheim, P.M. Vogt, Spider silk fibres in artificial nerve constructs promote peripheral nerve regeneration, *Cell Proliferation*, 41, 408–420, 2008.
102. C. Radtke, C. Allmeling, K. H. Waldmann, K. Reimers, K. Thies, H. C. Schenk, A. Hilmer, M. Guggenheim, G. Brandes, P.M. Vogt, Spider silk constructs enhance axonal regeneration and remyelination in long nerve defects in sheep, *PloS One*, 6, e16990, 2011.
103. M. Lewicka, O. Hermanson, A. U. Rising, Recombinant spider silk matrices for neural stem cell cultures, *Biomaterials*, 33, 7712–7717, 2012.
104. S. Gomes, K. Numata, I. B. Leonor, J. F. Mano, R. L. Reis, D. L. Kapan, AFM study of morphology and mechanical properties of a chimeric spider silk and bone sialoprotein protein for bone regeneration, *Biomacromolecules*, 12, 1675-1685, 2011.
105. K. Numata, A. J. Mieszawska-Czajkowska, L. A. Kvenvold, D. L. Kaplan, Silk-based nanocomplexes with tumor-homing peptides for tumor-specific gene delivery, *Macromolecular Bioscience*, 12, 75-82, 2012.
106. K. Numata, M. R. Reagan, R. H. Goldstein, M. Rosenblatt, D. L. Kaplan, Spider silk-based gene carriers for tumor cell-specific delivery, *Bioconjugate Chemistry*, 22, 1605-1610, 2011.
107. A. Lammel, M. Schwab, M. Hofer, G. Winter, T. Scheibel, Recombinant spider silk particles as drug delivery vehicles, *Biomaterials*, 32, 2233-2240, 2011.
108. M. Hofer, G. Winter, J. Myschik, Recombinant spider silk particles for controlled delivery of protein drugs, *Biomaterials*, 33, 1554-1562, 2012.

109. C. Blüm, Thomas Scheibel, Control of Drug Loading and Release Properties of Spider Silk Sub-Microparticles, *BioNanoScience*, 2, 67-74, 2012.
110. K. D. Hermanson, D. Huemmerich, T. Scheibel, A. R. Bausch, Engineered microcapsules fabricated from reconstituted spider silk, *Advanced Materials*, 19, 1810-1815, 2007.
111. J. G. Hardy, A. Leal-Egana, T. R. Scheibel, Engineered spider silk protein-based composites for drug delivery, *Macromolecular Bioscience*, 13, 1431-1437, 2013.
112. A. Florczak, K. Jastrzebska, W. Bialas, A. Mackiewicz, H. Dams-Kozłowska, Optimization of spider silk sphere formation processing conditions to obtain carriers with controlled characteristics, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 106, 3211-3221, 2018.
113. H. Tao, S. M. Siebert, M. A. Brenckle, R. D. Averitt, M. C. Golomb, D. L. Kaplan, F. G. Omenetto, Gold nanoparticle-doped biocompatible silk films as a path to implantable thermo-electrically wireless powering devices, *Applied Physics Letters*, 97, 123702, 2010.
114. S. Weiner, P. Dove, An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect, *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 54, 1-29, 2003.
115. H. Colfen, A crystal-clear view, *Nature Materials*, 9, 960-961, 2010.
116. J. S. Evans, Polymorphs, proteins, and nucleation theory: A critical analysis, *Minerals*, 7, 62, 2017.
117. R. Frankel, D. Bazylinski, Biologically induced mineralization by bacteria, *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 54, 95-114, 2003.
118. L. Jelinski, Biologically related aspects of nanoparticles, nanostructured materials and nanodevices, *Nanostructure science and technology*, 113-130, 1999.
119. M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Bionanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials, *Advanced Materials*, 19, 1309-1319, 2007.
120. M. Duer, The contribution of solid-state NMR spectroscopy to understanding biomineralization: Atomic and molecular structure of bone, *Journal of Magnetic Resonance*, 253, 98-110, 2015.

121. B. Ben-Nissan, Natural bioceramics: from coral to bone and beyond, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7, 283-288, 2003.
122. R. Kino, T. Ikoma, A. Monkawa, S. Yunoki, M. Munekata, J. Tanaka, T. Asakura, Deposition of bone-like apatite on modified silk fibroin films from simulated body fluid, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 2822-2830, 2006.
123. Y. Fujita, T. Yamamuro, T. Nakamura, S. Kotani, C. Ohtsuki, T. Kokubo, The bonding behavior of calcite to bone, *Journal of Biomedical Materials Research banner*, 25, 991-1003, 1991.
124. Z. Huang, D. Yan, M. Yang, X. Liao, Y. Kang, G. Yin, Y. Yao, B. Hao, Preparation and characterization of the biomineralized zinc oxide particles in spider silk peptides, *Journal of Colloidal and Interface Science*, 325, 356-362, 2008.
125. C.Y. Tai, F.B. Chen, Polymorphism of CaCO_3 precipitated in a constant composition environment, *AIChE Journal*, 44, 1790–1798, 1988.
126. N. K. Dhama, M. S. Reddy, A. Mukherjee, Biomineralization of calcium carbonate and their engineered applications: a review, *Frontiers in microbiology*, 4, 1-13, 2013.
127. N.H. Leeuw, S.C. Parker, Surface structure and morphology of calcium carbonate polymorphs calcite, aragonite and vaterite: an atomistic approach, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102, 2914–2922, 1998.
128. F. Heberling, D. Bosbach, J. D. Eckhardt, U. Fischer, J. Glowacky, M. Haist, U. Kramar, S. Loos, H. S. Muller, T. Neumann, C. Pust, T. Schafer, J. Stelling, M. Ukrainczyk, V. Vinograd, M. Vucak, B. Winkler, Reactivity of the calcite-water-interface, from molecular scale processes to geochemical engineering, *Applied Geochemistry*, 45, 158-190, 2014.
129. K. Uebo, R. Yamazaki, K. Yoshida, Precipitation mechanism of calcium carbonate fine particles in a three-phase reactor, *Advanced Powder Technology*, 3, 71-79, 1992.
130. M. Kitamura, Controlling factor of polymorphism in crystallization process, *Journal of Crystal Growth*, 237–239, 2205–2214, 2002.

131. W. S. Kim, I. Hirasawa, W.-S. Kim, Polymorphic change of calcium carbonate during reaction crystallization in a batch reactor, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 2650–2657, 2004.
132. A. Berman, J. Hanson, L. Leiserowitz, T.F. Koetzle, S. Weiner, L. Addadi, “Biological control of crystal texture: A widespread strategy for adapting crystal properties to function”, *Science*, 259, 776–779, 1993.
133. N. C. Mueller, B. Nowack, Exposure modeling of engineered nanoparticles in the environment, *Environmental Science and Technology*, 42, 4447-4453, 2008.
134. D. Andreescu, G. Bulbul, R. E. Ozel, A. Hayat, N. Sardesai, S. Andreescu, Applications and implications of nanoceria reactivity: measurement tools and environmental impact, *Environmental Science Nano*, 1, 445-458, 2014.
135. C. Sun, H. Li, L. Chen, Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications, *Energy and Environmental Science*, 5, 8475-8505, 2012.
136. R. W. Tarnuzzer, J. Colon, S. Patil, S. Seal, Vacancy engineered ceria nanostructures for protection from radiation-induced cellular damage, *Nano Letters*, 5, 2573-2577, 2005.
137. S. M. Hirst, A. S. Karakoti, R. D. Tyler, N. Sriranganathan, S. Seal, C. M. Relly, Anti-inflammatory properties of cerium oxide nanoparticles, *Small*, 5, 2848-2856, 2009.
138. M. Das, S. Patil, N. Bhargava, L. Kang, L. M. Riedel, S. Seal, J. J. Hickman, Auto-catalytic ceria nanoparticles offer neuroprotection to adult rat spinal cord neurons, *Biomaterials*, 28, 1918-1925, 2007.
139. K. Reed, A. Cormack, A. Kulkarni, M. Mayton, D. Sayle, F. Klaessig, B. Stadler, Exploring the properties and applications of nanoceria: is there still plenty of room at the bottom?, *Environmental Science Nano*, 1, 390-405, 2014.
140. M. Hirano, Y. Fukuda, H. Iwata, Y. Hotta, M. Inagaki, Preparation and spherical agglomeration of crystalline cerium (IV) oxide nanoparticles by thermal hydrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 1287–1289, 2000.
141. M. Hirano, E. Kato, Hydrothermal Synthesis of nanocrystalline cerium (IV) oxide powders, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 786-788, 1999.

142. S. Rossignol, F. Gerard, D. Duprez, Effect of the preparation method on the properties of zirconia-ceria materials, *Journal of Materials Chemistry*, 9, 1615–1620, 1999.
143. H. I. Chen, H. Y. Chang, Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method, *Ceramics International*, 31, 795-802, 2005.
144. T. Tsuzuki, P.G. McCormick, Synthesis of ultrafine ceria powders by mechanochemical processing, *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 1453– 1458, 2001.
145. T. Mokkelbost, I. Kaus, T. Grande, M. Einarsrud, Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline CeO₂-based powders“, *Chemistry of Materials*, 16, 5489-5494, 2004.
146. C. Loschen, A. Migani, S. T. Bromley, F. Illas, K. M. Neyman, Density functional studies of model cerium oxide nanoparticles, *Physical Chemistry, Chemical Physics*, 10, 5730-5738, 2008.
147. M. Mogansen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics*, 129, 63-94, 2000.
148. A. Kumar, S. Babu, A. S. Karakoti, A. Schulte, S. Seal, Luminescence properties of europium-doped cerium oxide nanoparticles: Role of vacancy and oxidation states, *Langmuir*, 25, 10998-11007, 2009.
149. G. Vimal, K. P. Mani, P. R. Biju, C. Joseph, N. V. Unnikishan, M. A. Ittyachen, Structural studies and luminescence properties of CeO₂:Eu³⁺ nanophosphors synthesized by oxalate precursor method, *Applied Nanoscience*, 5, 837-846, 2015.
150. X. Liu, S. Chen, X. Wang, Synthesis and photoluminescence of CeO₂:Eu³⁺ phosphor powders, *Journal of Luminescence*, 127, 650-654, 2007.
151. S. Fujihara, M. Oikawa, Structure and luminescent properties of CeO₂: rare earth (RE = Eu³⁺ and Sm³⁺) thin films, *Journal of Applied Physics*, 95, 8002-8006, 2004.
152. G. Blasse, Chapter 34, Chemistry and physics of R-activated phosphors, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 237-274, 1979.
153. S. V. Eliseeva, J. C. G. Bunzli, Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences, *Chemical Society Reviews*, 39, 189-227, 2010.

154. E. J. New, D. Parker, D. G. Smith, J. W. Walton, Development of responsive lanthanide probes for cellular applications, *Current Opinion in Chemical Biology*, 14, 238-246, 2010.
155. D. Parker, Critical design factors for optical imaging with metal coordination complexes, *Australian Journal of Chemistry*, 64, 239-243, 2011.
156. C. R. Ronda, T. Justel, H. Nikol, Rare earth phosphors: fundamentals and applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277, 669-676, 1998.
157. J. F. Suyver, A. Meijerink, Europium safeguards the euro, *Chemisch2Weekblad*, 98-94, 2002.
158. K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45, 2015.
159. S. Babu, A. Schulte, S. Seal, Defects and symmetry influence on visible emission of Eu doped nanoceria, *Applied Physics Letters*, 92, 123112, 2008.
160. B. R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Physical Review Journals Archive*, 127, 750, 1962.
161. G. S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *The Journal of Chemical Physics*, 37, 511, 1962.
162. M. Gaft, G. Panczer, R. Reisfeld, I. Shinno, B. Champagnon, G. Boulon, Laser-induced Eu³⁺ luminescence in zircon ZrSiO₄, *Journal of Luminescence*, 87-89, 1032-1035, 2000.
163. H. Shokrollahi, A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426, 74-81, 2017.
164. K. Ali, A. K. Sarfraz, I. M. Mirza, A. Bahadur, S. Iqbal, A. ul Haq, Preparation of superparamagnetic maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by wet chemical route and investigation of their magnetic and dielectric properties, *Current Applied Physics*, 15, 925-929, 2015.
165. A. Bandhu, S. Sutradhar, S. Mukherjee, J. M. Greneche, P.K. Chakrabarti, Synthesis, characterization and magnetic property of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles and their protective coating with pepsin for bio-functionalization, *Materials Research Bulletin*, 70, 145-154, 2015.

166. J. Fock, L. K. Bogart, D. Gonzales-Alonso, J. I. Espeso, M. F. Hansen, M. Varon, C. Frandsen, Q. A. Pankhurst, On the ‘centre of gravity’ method for measuring the composition of magnetite/maghemite mixtures, or the stoichiometry of magnetite-maghemite solid solutions, via ^{57}Fe Mossbauer spectroscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50, 265005, 2017.
167. M. S. Pinho, M. L. Gregori, R. C. R. Nunes, B. G. Soares, Aging effect on the reflectivity measurements of polychloroprene matrices containing carbon black and carbonyl-iron powder, *Polymer Degradation and Stability*, 73, 1-5, 2001.
168. P. C. Fannin, S. W. Charles, D. Vincent, A. T. Giannitsis, Measurement of the high-frequency complex permittivity and conductivity of magnetic fluids, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 252, 80-82, 2002.
169. S. Soeya, J. Hayakawa, H. Takahasi, K. Ito, C. Yamamoto, A. Kida, H. Asano, M. Matsui, *Applied Physics Letters*, 80, 823, 2002.
170. R. Weissleder, A. Bogdanov, E. A. Neuwelt, M. Papisov, Long-circulating iron oxides for MR imaging, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 16 321-334, 1995.
171. P. Reimer, R. Weissleder, Development and experimental use of receptor-specific MR contrast media, *Der Radiologe*, 36, 153-163, 1996.
172. K. Kluchova, R. Zboril, J. Tucek, M. Pecova, L. Zajoncova, I. Safarik, M. Mashlan, I. Markova, D. Jancik, M. Sebela, H. Bartonkova, V. Bellesi, P. Novak, D. Petridis, Superparamagnetic maghemite nanoparticles from solid-state synthesis – Their functionalization towards peroral MRI contrast agent and magnetic carrier for trypsin immobilization, *Biomaterials*, 30 2855-2863, 2009.
173. K. Ali, A. K. Sarfraz, I. M. Mirza, A. Bahadur, S. Iqbal, A. ul Haq, Preparation of superparamagnetic maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles by wet chemical route and investigation of their magnetic and dielectric properties, *Current Applied Physics*, 15, 925-929, 2015.
174. R. Ganguly, I. K. Puri, Microfluidic transport in magnetic MEMS and bioMEMS, *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2, 382-339, 2010.
175. R. Tietze, J. Z. H. Unterweger, S. Lyer, R. P. Friedrich, C. Janko, M. Pöttler, S. Dürr, C. Alexiou, Magnetic nanoparticle-based drug delivery for cancer therapy, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 468, 463–470, 2015.

176. Z. Zhou, Z. Liu, Biomimetic Cilia Based on MEMS Technology, *Journal of Bionic Engineering*, 5, 358-365, 2008.
177. D. Baratella, M. Magro, G. Sinigaglia, R. Zboril, G. Salviulo, F. Vianello, A glucose biosensor based on surface active maghemite nanoparticles, *Biosensors and bioelectronics*, 45, 13-18, 2013.
178. J. Wang, Electrochemical glucose biosensors, *Chemical Reviews*, 108, 814–25, 2008.
179. T. T. Baby, S. Ramaprabhu, SiO₂ coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticle dispersed multiwalled carbon nanotubes based amperometric glucose biosensor, *Talanta*, 80, 2016–2022, 2010.
180. Z. Zhou, Z. Liu, Biomimetic Cilia Based on MEMS Technology, *Journal of Bionic Engineering* 5, 358-365, 2008.
181. L. C. Ong, F. F. Chung, Y. Tan, C. Leong, Toxicity of single-walled carbonnanotubes, *Archives of Toxicology*, 90, 103–118, 2016.
182. M. M. Rashad, Z. I. Zaki, H. El-Shall, A novel approach for synthesis of nanocrystalline MgAl₂O₄ powders by co-precipitation method, *Journal of Material Science*, 44, 2992-2998, 2009.
183. J.R. Smyth, S. D. Jacobsen, R. M. Hazen, Comparative crystal chemistry of dense oxide minerals, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 41, 157-186, 2000.
184. E. Morales, J. H. Lunsford, Oxidative dehydrogenation of ethane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst, *Journal of Catalysis*, 118, 255-265, 1989.
185. B. M. Nagaraja, V. S. Kumar, V. Shashikala V, A. H. Padmasri, S. S. Sreevardhan Reddy, B. D. Raju, K. S. Rama Rao, Effect of method of preparation of copper – magnesium oxide catalyst on the dehydrogenation of cyclohexanol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 223, 339-345, 2004.
186. J. Guzman, B. C. Gates, Structure and reactivity of a mononuclear gold-complex catalyst supported on magnesium oxide, *Angewandte Chemie International Edition*, 42, 690-693, 2003.
187. W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials, *Journal of Alloys and Compounds*, 315, 237-242, 2001.

188. D. Kumar, V. B. Reddy, B. G. Mishra, R. K. Rana, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, Nanosized magnesium oxide as catalyst for the rapid and green synthesis of substituted 2-amino-2-chromenes, *Tetrahedron*, 63, 3093-3097, 2007.
189. Z. Cui, G. W. Meng, W. D. Huang, G. Z. Wang, L. D. Zhang, Preparation and characterization of MgO nanorods, *Materials Research Bulletin*, 35, 1653-1659, 2000.
190. A. Bhargava, J. A. Alarco, I. D. R. Mackinnon, D. Page, A. Ilyushechkin, Synthesis and characterisation of nanoscale magnesium oxide powders and their application in thick films of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, *Materials Letters*, 34, 133-142, 1998.
191. Y. S. Yuan, M. S. Wong, S. S. Wang, Solid-state processing and phase development of bulk (MgO)/BPSCCO high-temperature superconducting composite, *Journal of Materials Research*, 11, 8-17, 2011.
192. D. Chen, L. Zhu, P. Liu, H. Zhang, K. Xu, M. Chen, Rod-like morphological magnesium hydroxide and magnesium oxide via a wet coprecipitation process, *Journal of Porous Materials*, 16, 13-18, 2009.
193. G. Kordas, Sol-gel preparation of MgO fibers, *Journal of Materials Chemistry*, 10, 1157-1160, 2000.
194. Y. J. Chen, J. B. Li, Y. S. Han, X. Y. Yang, J. H. Dai, Fabrication of decorated MgO crystalline fibers, *Materials Research Bulletin*, 38, 445-452, 2003.
195. G. Hota, S. Ramakrishna, N. Wun Jern, One step fabrication of MgO solid and hollow submicrometar fibers via electrospinning method, *Journal of American Ceramic Society*, 92, 2429-2433, 2009.
196. L. Yan, J. Zhuang, X. Sun, Z. Deng, Y. Li, Formation of rod-like $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanocrystallites under hydrothermal conditions and the conversion to MgO nanorods by thermal dehydration, *Materials Chemistry and Physics*, 76, 119-122, 2002.
197. F. Zigan, R. Rothbauer, Neutronenbeugungsmessungen am brucit, *Neues Jahrbuch fur Mineralogie Monatshefte*, 137-143, 1967.
198. S. D. F. Rocha, M. B. Mansur, V. S. T. Ciminelli, Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 816-821, 2004.

199. L. R. Holloway, Application of Magnesium Hydroxide as a Flame Retardant and Smoke Suppressant in Elastomers, *Rubber Chemistry and Technology*, 61, 186-193, 1988.
200. S. D. F. Rocha, V. S. T. Ciminelli, Utilization of Magnesium Hydroxide Produced by Magnesia Hydration as Fire Retardant for Nylon 6-6,6, *Polímeros*, 11, 116-120, 2001.
201. J. Lv, L. Qiu, B. Qu, Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method, *Journal of Crystal Growth*, 267, 676-684, 2004.
202. J. Lv, L. Qiu, B. Qu, Controlled synthesis of magnesium hydroxide nanoparticles with different morphological structures and related properties in flame retardant ethylene-vinyl acetate blends, *Nanotechnology*, 15, 1576-1581, 2004.
203. C. Yan, D. Xue, L. Zou, X. Yan, W. Wang, Preparation of magnesium hydroxide nanoflowers, *Journal of Crystal Growth*, 282, 448-454, 2005.
204. G. H. Annal, V. Kamath, Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides, *Chemistry of Materials*, 12, 1195-1204, 2000.
205. Y. Li, M. Sui, Y. Ding, J. Zhuang, C. Wang, Preparation of Mg(OH)₂ nanorods, *Advanced Materials*, 12, 818-821, 2000.
206. L. Hao, C. Zhu, X. Mo, W. Jiang, Y. Hu, Y. Zhu, Z. Chen, Preparation and characterization of Mg(OH)₂ nanorods by liquid-solid arc discharge technique, *Inorganic Chemistry Communication*, 6, 229-232, 2003.
207. G. Zou, R. Liu, W. Chen, Highly textural lamellar mesostructured magnesium hydroxide via a cathodic electrodeposition process, *Materials Letters*, 61, 1990—1993, 2007.
208. J. C. Schön, K. Doll, M. Jansen, Predicting solid compounds via global exploration of the energy landscape of the solids on the ab initio level without recourse to experimental information, *Physica Status Solidi B*, 247, 23-39, 2010.
209. J. Zagorac, Strukturna karakterizacija CaMnO₃ nanoprahova dopiranih itrijumom i teorijsko modeovanje stabilnosti perovskitske strukture (Doktorska disertacija), Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu, 2014.
210. R. A. Evarestov, Quantum Chemistry of Solids: The LCAO First Principles Treatment of Crystals, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2007.

211. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, 136, B864- 871, 1964.
212. W. Kohn, L. J. Sham, One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas, *Physical Review*, 140, A1133, 1965.
213. P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, *Journal of Physical Chemistry*, 98, 11623-11627, 1994.
214. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density., *Physical Review B*, 37, 785– 789, 1988.
215. J. H. Liang, D. S. Chao, Formation of tungsten silicide films by ion beam synthesis, *Surface and Coating technology*, 140, 116-121. 2001.
216. F. Mouhat, F. X. Coudert, Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, *Physical Review B*, 90, 224104, 2014.
217. J. Zagorac, D. Zagorac, D. Jovanovic, J. Lukovic, B. Matovic, Ab initio investigations of structural, electronic and mechanical properties of aluminium nitride at standard and elevated pressures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 122, 94-103, 2018.
218. S. F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45, 823-843, 1954.
219. S. Dmitrovic, B. Jokic, M. Prekajski, J. Pantic, D. Zmejkoski, A. Zarubica, B. Matovic, Synthesis and characterisation of spider silk calcite composite, *Processing and Application of Ceramics*, 10, 37-40, 2016.
220. S. Dmitrovic, M. G. Nikolić, B. Jelenković, M. Prekajski, M. Rabasovic, A. Zarubica, G. Brankovic, B. Matovic, Photoluminescent properties of spider silk coated with Eu-doped nanocerium, *Journal of Nanoparticle Research*, 19:47, 2017.
221. S. Dmitrovic, M. Prekajski, B. Jokic, G. Brankovic, A. Zarubica, V. Zikic, B. Matovic, Spider silk as a template for obtaining magnesium oxide and magnesium hydroxide fibers, *Hemijaska Industrija*, 72, 23-28, 2018.
222. Доступно на: (<https://alexhyde.photoshelter.com/image/I0000Lf.rHLEvKAU>).

223. X. Xu, J.T. Han, K. Cho, "Formation of amorphous calcium carbonate thin films and their role in biomineralization", *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 1740–1746.
224. Y. Dahman, Chapter 6, Nanopolymers, Nanotechnology and Functional Materials for Engineers, Elsevier, 2017, 121-144.
225. D. Stanicki, L. V. Elst, R. N Muller, S. Laurent, Synthesis and processing of magnetic nanoparticles, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 8, 7-14, 2015.
226. A. T. Dao, K. Nakayama, J. Shimokata, T. Taniike, Multilateral characterization of recombinant spider silk in thermal degradation, *Polymer chemistry*, 8, 1049-1060, 2017.
227. Z. Dong, R. V. Lewis, C. R. Middaugh, Molecular mechanism of spider silk elasticity, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 284, 53–57, 1991.
228. S. Rammensee, U. Slotta, T. Scheibel, A. R. Bausch, Assembly mechanism of recombinant spider silk proteins, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105, 6590–6595, 2008.
229. P. Papadopoulos, J. Solter, F. Kremer, Structure-property relationships in major ampullate spider silk as deduced from polarized FTIR spectroscopy, *The European Physical Journal E* 24, 193–199, 2007.
230. L. Pelit, F. N. Ertas, A. E. Eroglu, T. Shahwan, H. Tural H, Biosorption of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solution by natural spider silk, *Bioresource Technology*, 102, 8807–8813, 2011.
231. A. Barth A, Infrared spectroscopy of proteins, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Bioenergetics*, 1767, 1073–1101, 2007.
232. T. Kawai T, Photoregulation of Molecular Orientation of Stearic Acid in a Polyion Complex LB Film Containing Azobenzene Derivative, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 5517–5521, 1999.
233. J. Yoreo, P. Vekilov, Principles of crystal nucleation and growth, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54, 57–93, 2003.
234. M. Rahman, J. Halfar, R. Shinjo, X-ray diffraction is a promising tool to characterize coral skeletons, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 3, 120–125 2013.

235. J.C. Decius, R.M. Hexter, *Molecular Vibrations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1987.
236. W.B. White, *The Carbonate Minerals The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, F.V.C: London, 227-284, 1974.
237. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25, 925–946, 1969.
238. N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, L. A. Abrikosov, B. Johansson, Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria, *Physical Review Letters*, 89, 166601, 2002.
239. R. Razouk, R. S. Mikhail, The hydration of magnesium oxide from the vapor phase, *Journal of Physical Chemistry*, 62, 920-925, 1958.
240. C. Henrist, J. P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont, R. Cloots, Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution, *Journal of Crystal Growth*, 249, 321-330, 2003.
241. W. Fan, S. Sun, X Song, W. Zhang, H. Yu, X. Tan, G. Cao, Controlled synthesis of single-crystalline Mg(OH)₂ nanotubes and nanorods via a solvothermal process, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 2329-2338, 2004.
242. H. Li, G. Wang, F. Zhang, Y. Cai, Y. Wang, I. Djerdj, Surfactant-assisted synthesis of CeO₂ nanoparticles and their application in wastewater treatment, *RSC Advances*, 2, 12413-12423, 2012.
243. R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rerat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, Quantum mechanical condensed matter simulations with crystal, *WIREs Computational Molecular Science*, 8, e1360, 2018.
244. J. Graciani, A. M. Marquez, J. J. Plata, Y. Ortega, N. C. Hernandez, A. Meyer, C. M. Zicovich-Wilson, J. F. Sanz, Comparative study of the performance of hybrid DFT functionals in highly correlated oxides: The case of CeO₂ and Ce₂O₃, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7, 56-65, 2011.
245. M. D. Towler, N. L. Allan, N. M. Harrison, V. R. Saunders, W. C. Mackrodt, and E. Aprà, Ab initio study of MnO and NiO, *Physical Review B*, 50, 5041, 1994.

246. Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao, Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 33, 93-106, 2012.
247. N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, and B. I. Lundqvist, Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles, *Physical Review B*, 64, 115108, 2001.
248. M. Born, On the stability of crystal lattices. I, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 36, 160-172, 2008.

7. Извод

У првом делу докторске дисертације под називом: „Нови наноструктурни композитни материјали на бази паукове мреже: Добијање, структурна, морфолошка, луминесцентна и магнетна својства материјала“, извршена је синтеза и карактеризација различитих композитних материјала на бази влакана паукове мреже (ВПМ) и: калцијум-карбоната (CaCO_3), церијум(IV)-оксида (CeO_2) допираног еуропијумом ($\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$) и γ -гвожђе(III)-оксида ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Методом имитације биоминерализације, добијена је серија композита ВПМ- CaCO_3 . Процес биоминерализације праћен је током пет имерзионих циклуса (при чему сваки циклус представља један дан биоминерализације). На основу добијених резултата, може се закључити да су након два циклуса биоминерализације добијани правилни ромбични кристали калцита хомогено распоређени унутар тродимензионалне мреже паучине. Продужењем инкубационог времена, број и величина кристала се повећавао. На основу пратеће физичко-хемијске карактеризације, имајући у виду одличне механичке особине ВПМ, као и афинитет калцита према коштаном ткиву, овај композит је виђен као потенцијални материјал при дизајнирању коштаних графтова за замену коштаног ткива.

Влакна паукове мреже обложена наночестицама церијум(IV)-оксида (CeO_2) допираним еуропијумом, добијена су на једноставан начин брзом и економичном преципитационом методом. Оптимизацијом полазних концентрација реактанта, добијена су ВПМ хомогено обложена Еу-допираним наночестицама CeO_2 , просечне величине око 3 nm. Анализом површинских својстава материјала, може се донети закључак да CeO_2 има велики афинитет према протеинима ВПМ. Доказано је да добијени материјал показује фотолуминесцентне особине. Овом процедуром, обезбеђен је нови материјал који се потенцијално може користити као флуоресцентна проба у различитим областима, а нарочито у биомедицини.

ВПМ обложена суперпарамагнетним наночестицама γ -гвожђе(III)-оксида ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) добијена су на сличан начин као и у случају композита са Еу-допираним CeO_2 наночестицама. Примећено је да су наночестице $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ униформно дистрибуиране на површини ВПМ, као и да овај нови материјал поседује магнетне особине. Као резултат, добијена су јака влакна која реагују у магнетном пољу, као нови потенцијални „паметни“ структурни материјал за различите технолошке и биомедицинске апликације.

Додатно, ВПМ су коришћена као матрица за синтезу влакана магнезијум-оксида (MgO). MgO влакна су од посебног значаја због своје високе тачке топљења (2800 °C), што их чини погодним за различите изолационе примене. Индуковањем високо-температурног разлагања соли магнезијума у присуству влакана паукове мреже, добијена су MgO влакна, при чему су димензије влакана биле одређене димензијама ВПМ. Хидратацијом ових влакана, добијена су влакна магнезијум-хидроксида (Mg(OH)₂), чију је синтезу и морфологију иначе (јако) тешко исконтролисати. Ова истраживања указују на значај коришћења природних влакана као матрице за синтезу различитих неорганских материјала у облику влакана.

У последњем делу ове дисертације, урађена је локална *ab initio* оптимизација CeO₂ система и његових електронских, еластичних и механичких особина, у функцији притисака у опсегу 0-100 GPa. Ово истраживање урађено је у циљу бољег познавања система CeO₂, његовог понашања при високим притисцима и разматрања могућности његове експерименталне синтезе.

8. Summary

Within the first part of doctoral dissertation named: “New nanostructured composite spider silk based materials: Preparation, structural, morphological, luminescent and magnetic properties of the materials“, different composite materials based on spider silk and: calcium-carbonate (CaCO_3), europium doped cerium(IV)-oxide ($\text{CeO}_2:\text{Eu}^{3+}$) and γ -iron(III)-oxide ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) have been synthesized.

SS-calcite composite was synthesized by simple method using imitation of biomineralization approach. The biomineralization process was observed during five cycles (each cycle presented one day of biomineralization). It was observed that two cycles was sufficient to obtain regular rhombic shaped calcite crystals, homogeneously dispersed trough 3D spider mesh. With increasing the incubation time, the number and size of crystals increased. Based on the following physico-chemical characterization, considering excellent mechanical properties of SS as well as calcite affinity towards bone tissue, this composite was seen as a potential material in designing bone grafts for osseous tissue replacement.

Spider silk coated with Eu-doped CeO_2 nanoparticles was easily obtained by time and cost effective precipitation procedure. By optimizing concentration of starting materials, SS fibers homogeneously coated with Eu doped CeO_2 nanoparticles, with average nanoparticle size of 3 nm, were obtained. By analyzing surface properties of material, it was concluded that CeO_2 has a great potential towards SS proteins. The as obtained material showed photoluminescent behavior. This procedure provided novel fluorescent labeling material that could be used as a fluorescent probe in different areas, and especially in biomedicine.

SS coated with superparamagnetic γ -iron(III)-oxide ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles was obtained with similar precipitation technique as in the case of Eu-doped CeO_2 composite. It was noted that $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles were uniformly distributed on the surface of SS fibers and magnetic properties of the novel material were observed. As a result, a strong fiber responsible to a magnetic field was obtained as a potential new „smart“ structural material for various technological and biomedical applications.

Additionally, the silk was used as a template for synthesis magnesium oxide (MgO) fibers. MgO fibers are of special interest because of high melting point (2800 °C), which makes

them suitable for different insulation applications. By high temperature induced decomposition of magnesium salt, in the presence of SS fibers, uniform MgO fibers were obtained, and the dimensions of fibers were tailored by the dimensions of SS fibers. By hydrating MgO fibers, magnesium-hydroxide fibers ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) were obtained, whose synthesis and morphology is very hard to control. These investigations point out the importance of natural fibers as a template for synthesis of different inorganic fiber-shaped materials.

In the last part of this dissertation, the local *ab initio* optimization of CeO_2 system has been done, and its electronic, elastic and mechanical properties in a function of different pressures in the range 0-100 GPa. This research is done with a goal of better understanding the CeO_2 system, its behavior under high pressures, as well as consideration of possibilities for its experimental synthesis.

9. Биографија

Светлана В. Дмитривић је рођена 16.12.1988. године у Краљеву. Основну и средњу медицинску школу завршила је у Краљеву. Фармацеутски факултет уписала је школске 2007/2008. године на Универзитету у Београду, а дипломирала 04.10.2012. год. са просечном оценом 8,89 и оценом 10 на дипломском раду, под називом: „Испитивање поремећаја хемостазе у менорагији“, чиме стиче звање магистар фармације-медицински биохемичар-мастер.

Докторске академске студије на Департману за хемију Природно-математичког факултета у Нишу уписала је школске 2014/2015. године и положила све испите предвиђене студијским програмом, са оценом 10.

Од 2015. године је ангажована на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије ИИИ 45012 под називом: „Синтеза, процесирање и карактеризација наноструктурних материјала за примену у области енергије, механичког инжењерства, заштите животне средине и биомедицине“.

Марта 2015. године избором у звање истраживач-приправник, засновала је радни однос у Институту за нуклеарне науке „Винча“ у Београду. У звање истраживач-сарадник изабрана је 17.12.2015. год., а септембра 2018. год. реизабрана је у звање истраживач-сарадник.

Школске 2016/2017. и 2017/2018. године била је ангажована у извођењу практичне наставе на предметима Катедре за Примењену и индустријску хемију, на Департману за хемију, Природно-математичког факултета, Универзитета у Нишу.

Добитник је друге награде у категорији - Примењена истраживања на међународној конференцији "The XX International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists" у Дубни, у Русији (март, 2016. год.). Победник је националног студентског такмичења и учесник на међународном такмичењу студената "XV Conference & Exhibition of the European Ceramic Society", као представник Србије у Будимпешти, Мађарска (јул, 2017.г.).

Објавила је 1 рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a), 1 рад у врхунском међународном часопису (M21), 3 рада у истакнутим међународним часописима (M22) и 1 рад у часопису међународног значаја (M23).

10. Библиографија

Радови у међународним часописима изузетних вредности (M21a):

Branko Matovic, Jelena Pantic, Jelena Lukovic, Maria Cebela, **Svetlana Dmitrovic**, Miljana Miljkovic, Marija Prekajski, A novel reduction-oxidation synthetic route for hafnia, *Ceramics International*, 42 (2016) 615-620.

Радови у врхунским међународним часописима (M21):

Danica Zmejkoski, Dragica Spasojević, Irina Orlovska, Natalia Kozyrovska, Marina Soković, Jasmina Glamočlija, **Svetlana Dmitrović**, Branko Matović, Nikola Tasić, Vuk Maksimović, Mikhail Sosnin, Ksenija Radotić, Bacterial cellulose-lignin composite hydrogel as a promising agent in chronic wound healin, *International Journal of Biological Macromolecules*, 118 (2018) 494-503.

Радови у истакнутим међународним часописима (M22):

Svetlana Dmitrović, Bojan Jokić, Marija Prekajski, Jelena Pantić, Danica Zmejkoski, Aleksandra Zarubica, Branko Matović, Synthesis and characterization of spider silk calcite composite, *Processing and Application of Ceramics*, 10 [1] (2016) 37-40.

Svetlana Dmitrović, Marko G. Nikolić, Branislav Jelenković, Marija Prekajski, Mihailo Rabasović, Aleksandra Zarubica, Goran Branković, Branko Matović, Photoluminescent properties of spider silk coated with Eu-doped nanoceria, *Journal of Nanoparticle Research* (2017) 19:47. doi: 10.1007/s11051-017-3750-9.

Nina Obradović, Mihajlo Gigov, Aleksandar Đorđević, Frank Kern, **Svetlana Dmitrović**, Branko Matović, Antonije Đorđević, Ani Tshantshapanyan, Branislav Vlahović, Predrag Petrović, Vladimir Pavlović, Shungite – a carbon mineral rock material: Its sinterability and possible applications, *Processing and Application of Ceramics*, 13 [1] (2019) 89-97.

Радови у међународним часописима (M23):

Svetlana Dmitrović, Marija Prekajski, Bojan Jokić, Goran Branković, Aleksandra Zarubica, Vladimir Žikić, Branko Matović, Spider silk as a template for obtaining magnesium oxide and magnesium hydroxide fibers, *Hemijaska industrija*, 72 [1] (2018) 23-28.

Радови са међународног скупа штампани у изводу (М34):

Svetlana Dmitrović, Aleksandra Zarubica, Branko Matović, Spider silk based materials, 3rd Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June 15-17. 2015. Belgrade Serbia, Book of abstracts, p.103.

Svetlana Dmitrović, Jelena Luković, Marija Prekajski, Aleksandra Zarubica, Branko Matović, Synthesis and characterization of Ag doped ceria nanopowders, 11th Conference for Young Scientists in Ceramics, October 21-24.2015. Novi Sad Serbia, Book of abstracts, p.76.

Svetlana Dmitrović, Bojan Jokić, Marija Prekajski, Aleksandra Zarubica, Branko Matović, Synthesis of calcite on spider silk template, Proceedings of second International Conference MODERN METHODS OF TESTING AND EVALUATION IN SCIENCE- NANT 2015. 14-15. 12. 2015. Belgrade, Serbia, p.204.

Svetlana Dmitrović, Bojan Jokić, Marija Prekajski, Aleksandra Zarubica, Branko Matovic, Synthesis and characterization of spider silk calcite composite, The XX International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2016), March 14-18.2016. Dubna, Russia, Book of abstracts, p.24.

Svetlana Dmitrović, Bojan Jokić, Marija Prekajski, Branko Matović, Coating of spider silk with Eu doped ceria, Shaping VI – Sixth International Conference on Shaping of Advanced Ceramics, July 18-20. 2016. Montpellier, France.

Svetlana Dmitrović, Marija Prekajski, Aleksandra Zarubica, Branko Matović, Spider silk-an extraordinary candidate for synthesis of novel biopolymers, 4th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials, June 14-16.6.2017. Belgrade, Serbia, Book of abstracts, p.62.

Svetlana Dmitrović, Spider silk-ceramics composites, Student Speech Contest, ECerS2017, 15th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, July 9-13.2017. Budapest, Hungary, Book of abstracts, p. 121.

Svetlana Dmitrović, Jelena Pantić, Branko Matović, Synthesis and characterization of spider silk coated with maghemite nanoparticles'', The XXI International Scientific Conference of

Young Scientists and Specialists (AYSS-2017), October 2-6.2017. Dubna, Russia, Contribution List, Contribution ID: 275.

Svetlana Dmitrović, Vojislav Spasojević, Goran Branković, Georgios Constantinides, Branko Matović, Synthesis and characterization of spider silk-maghemite composite, 12th Conference for Young Scientists in Ceramics, October 18-21.2017. Novi Sad, Serbia, Book of abstracts, p. 59.

Svetlana Dmitrović, Aleksandra Zarubica, Branko Matović, Synthesis and characterization of novel spider silk-based composites, Sixteenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering, December 6-8. 2017. Belgrade, Serbia, Book of abstracts, p. 12.

Svetlana Dmitrović, Marko G. Nikolić, Branislav Jelenković, Aleksandra Zarubica, Branko Matović, Synthesis and characterization of fluorescent spider silk coated with Eu-doped nanoceria, Jedanaesta radionica fotonike, 11-14.03.2018. Kopaonik, Serbia, Book of abstracts, p.15.

Nina Obradović, Mihajlo Gigov, Aleksandar Đorđević, Frank Kern, **Svetlana Dmitrović**, Branko Matović, Antonije Đorđević, Vladimir Pavlović, Shungite-a russian mineral: possible application as a microwave absorber, Twentieth Annual Conference YUCOMAT 2018, 3-7.9. 2018. Herceg Novi, Montenegro, Book of abstracts, p.94.

Svetlana Dmitrović, Vojislav Spasojević, Goran Branković, Georgios Constantinides, Aleksandra Zarubica, Branko Matović, Spider silk coated with maghemite nanoparticles-synthesis and characterization, Twentieth Annual Conference YUCOMAT 2018, 3-7.9. 2018. Herceg Novi, Montenegro, Book of abstracts, p.134.

Svetlana Dmitrović, Branko Matović, Spider silk as a sustainable material for development novel functional biocomposites, Humboldt Kolleg, „Sustainable development and climate change: Connecting Research, education, policy and practice“, 19-22.09.2018, Belgrade, Serbia, Book of abstracts, p.40.

11. Изјаве аутора



Универзитет у Нишу
Природно-математички факултет

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом
Нови наноструктурни композитни материјали на бази паукове мреже: Добијање,
структурна, морфолошка, луминесцентна и магнетна својства материјала

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 17.05.2019

Аутор дисертације:

Светлана В. Дмитривић

Потпис аутора дисертације:

Светлана Дмитривић



Универзитет у Нишу
Природно-математички факултет

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ЕЛЕКТРОНСКОГ И ШТАМПАНОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације:

Нови наноструктурни композитни материјали на бази паукове мреже:

Добијање, структурна, морфолошка, луминесцентна и магнетна својства материјала

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао/ла за уношење у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 17.05.2019

Аутор дисертације:

Светлана В. Дмитривић

Потпис аутора дисертације:

Светлана Дмитривић



Универзитет у Нишу
Природно-математички факултет

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом: Нови наноструктурни композитни материјали на бази паукове мреже: Добијање, структурна, морфолошка, луминесцентна и магнетна својства материјала

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

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

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

У Нишу, 17.05.2019.

Аутор дисертације:

Светлана В. Дмитривић

Потпис аутора дисертације:

Светлана Дмитривић

ТИПОВИ ЛИЦЕНЦИ КРЕАТИВНЕ ЗАЈЕДНИЦЕ

1. Ауторство (CC BY)

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

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

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

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

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

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора, на начин одређен од аутора или даваоца лиценце, и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

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

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

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