



УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
UNIVERSITY OF BANJA LUKA

ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ
FACULTY OF TECHNOLOGY



NANOPOROZNE PREVLAKE ZEOLIT/NANOHIDROKSIAPATIT NA IMPLANTIMA NANESENE SPREJ METODOM

MASTER RAD

Mentor:

Prof. dr Radovan Kukobat

Student:

Mila Vukoman, dipl. inž. tehnol.

Banja Luka, oktobar 2025. godine



УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
UNIVERSITY OF BANJA LUKA

ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ
FACULTY OF TECHNOLOGY



NANOPOROUS ZEOLITE/NANOHYDROXYAPATITE COATINGS ON IMPLANTS DEPOSITED BY SPRAY METHOD

MASTER THESIS

Mentor:

Prof. dr Radovan Kukobat

Student:

Mila Vukoman, BEng(ChemEng)

Banja Luka, October 2025

Informacije o mentoru i master radu

Mentor: Prof. dr Radovan Kukobat, vanredni profesor, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet

Naslov master rada: „Nanoporozne prevlake zeolit/nanohidroksiapatit na implantima nanosene sprej metodom“

Rezime: Hibridne strukture nanohidroksiapatita (nHAP) i zeolita kao što su klinoptilolit (CLI) i 5A su privlačne za nove nanostrukturne prevlake na zubnim implantatima zahvaljujući čvrstoći i biokompatibilnosti. Zeoliti su nanoporozna molekulska sita koja u kombinaciji sa nHAP-om mogu služiti kao kontakti između zubnih implantata i tijela. U ovom istraživanju su pripremljene hibridne strukture zeolita CLI i 5A /nHAP hidrotermalnom metodom sinteze na temperaturi 80 °C. Sintetisane nanostrukture zeolita CLI i 5A /nHAP koncentracija 0,1; 1,0 i 10 mas.% su nanosene na implante legure Ti (85 % Ti i 15 % Zr) sprej prskanjem iz koloidnih disperzija u etanolu. Nanosene prevlake su uglavnom homogene sa debljinom ~20 µm. Prevlake sa procentom zeolita CLI i 5A 1,0 mas.% u strukturi nHAP imaju najveći procenat adhezije na površinu implantata u iznosu 85,87 % za CLI i 61,88 % 5A zeolite. Prilično visok procenat adhezije ukazuje na formiranje poželjne hibridne strukture zeolit-nHAP sa izraženim adsorpcionim mjestima koja omogućavaju adsorpciju na implante legure Ti. Vrijednosti specifične površine preračunate α S i BET metodom redom iznose 100 i 65 m²/g za CLI/nHAP i 175 i 155 m²/g za 5A/nHAP koncentracija zeolita CLI i 5A 1,0 mas.%. Kristalnost je izražena za sve hibridne strukture zeolit/nHAP i veličina kristala varira od 10 do nekoliko desetina nanometara. Promjenom odnosa zeolit/nHAP došlo je do pomjeranja difrakcionih pikova na pojedinim kristalnim ravnima, kao i do promjene veličine kristala prema *Scherrer*-ovoj jednačini, ukazujući na postojanje jakih međupovršinskih interakcija zeolit/nHAP. Kristalna struktura zeolit/nHAP kod koncentracije zeolita 1,0 mas.% je optimalna za buduće formiranje prevlaka uzimajući specifičnu površinu, kristalnost i mehaničku čvrstoću prevlaka. Visoka kristalnost, poroznost i mehanička čvrstoća, kao i adhezija na zubne implantate, trebalo bi da otvore nove mogućnosti primjene u prevlakama za zubne implantate.

Ključne riječi: nHAP, 5A, CLI, prevlake, implantati, poroznost, čvrstoća.

Naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

Naučno polje: Hemijske tehnologije

Klasifikaciona oznaka: T 350

Tip odabrane licence Kreativne zajednice: CC BY-NC

Information about the mentor and Master's thesis

Mentor: Prof. dr Radovan Kukobat, Associate Professor, University of Banja Luka, Faculty of Technology

Master's thesis title: “Nanoporous zeolite/nanohydroxyapatite coatings on implants deposited by spray method”

Summary: Hybrid structures of nanohydroxyapatite (nHAP) and zeolites such as clinoptilolite (CLI) and 5A are attractive for new nanostructured coatings on dental implants due to their strength and biocompatibility. Zeolites are nanoporous molecular sieves that, in combination with nHAP, can serve as contacts between dental implants and the body. Hybrid structures of zeolite CLI and 5A /nHAP were prepared here by the hydrothermal synthesis method at a temperature of 80 °C. Synthesized zeolite nanostructures CLI and 5A /nHAP concentration 0,1; 1,0 and 10,0 wt.% were applied to the Ti alloy implants (85 % Ti and 15 % Zr) by spray spraying from colloidal dispersions in ethanol. The applied coatings are quite homogeneous with a thickness of ~20 µm. Coatings with a percentage of CLI and 5A zeolites of 1.0 wt.% in the nHAP structure have the highest percentage of adhesion to the implant surface in the amount of 85,87% for CLI and 61,88% for 5A zeolites. A fairly high percentage of adhesion indicates the formation of a desirable zeolite-nHAP hybrid structure with pronounced adsorption sites that enable adsorption on Ti alloy implants. The specific surface area values calculated using the α S and BET methods are 100 and 65 m²/g for CLI/nHAP, and 175 and 155 m²/g for 5A/nHAP, respectively, with the zeolite CLI and 5A concentrations being 1.0 wt%. Crystallinity is pronounced for all zeolite/nHAP hybrid structures and the crystal size varies from 10 to several tens of nanometers. Changing the zeolite/nHAP ratio led to a shift of the diffraction peaks on certain crystal planes, as well as a change in the crystal size according to Scherrer's equation, indicating the existence of strong zeolite/nHAP interfacial interactions. The crystal structure of zeolite/nHAP at a zeolite concentration of 1,0 wt.% is optimal for the future formation of coatings taking into account the specific surface area, crystallinity and mechanical strength of the coatings. High crystallinity, porosity and mechanical strength, as well as adhesion to dental implants, should open new possibilities for applications in dental implant coatings.

Key words: nHAP, 5A, CLI, coatings, implants, porosity, strength.

Scientific area: Chemical engineering

Scientific field: Chemical technology

Classification mark: T 350

Type of Creative Licence: CC BY-NC

ZAHVALNICA

Na samom početku, želim izraziti duboku zahvalnost svom mentoru, profesoru Radovanu Kukobatu, na nesebičnom zalaganju, stručnom vodstvu i podršci tokom izrade ovog rada. Vaše znanje, strpljenje i povjerenje u mene bili su ključni za uspješan završetak mog master studija.

Zahvalnost iskazujem profesoru Darku Bodroži na nesebičnoj pomoći i podršci tokom istraživanja.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici- mom ocu i bratu- za njihovu безусловnu ljubav, razumijevanje i podsticaj kroz sve izazove na ovom putu.

Ogromno hvala i mom partneru, koji je bio moja podrška i oslonac u trenucima kada je bilo najpotrebnije.

Svima vama- hvala što ste vjerovali u mene.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Zeoliti.....	3
2.1.1. Prirodni zeoliti	4
2.1.2. Sintetički zeoliti	6
2.2. Nanohidroksiapatit.....	7
2.2.1. Hidrotermalna metoda sinteze nanohidroksiapatita	11
2.3. Zeolit-nHAP prevlake na implantatima	12
2.4. Sprej tehnika za nanošenje tankih prevlaka.....	14
2.5. Metode za ispitivanje zeolit-nHAP strukture	16
2.5.1. Adsorpcija u tečnom azotu na 77 K	16
2.5.2. Difrakcija X-zraka	21
2.5.3. FTIR.....	22
2.5.4. Ispitivanje mehaničke čvrstoće	23
2.5.5. Optički mikroskop	26
3. EKSPERIMENTALNA SEKCIJA.....	28
3.1. Materijali i metode.....	28
3.2. Priprema zeolita-nHAP	28
3.3. Nanošenje zeolita-nHAP na implantate legure titanijuma	29
3.4. Karakterizacija materijala.....	30
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	32
4.1. Nanoporozne prevlake na implantatima legure Ti.....	32
4.2. Poroznost CLI- i 5A-nHAP prevlaka.....	34
4.3. Kristalnost i struktura CLI- i 5A-nHAP prevlaka	37
4.4. Mehanička čvrstoća prevlaka na implantatima	43
5. ZAKLJUČAK	46
6. LITERATURA.....	48
7. Izvještaj komisije	54

8.	Izjava o autorstvu master rada.....	59
9.	Ovlašćenje za javnu objavu rada	60
10.	Izjava o identičnosti štampane i elektronske verzije.....	61

1. UVOD

Tokom proteklih nekoliko godina, razvoj nanotehnologije je odigrao ključnu ulogu u dizajnu, sintezi i primjeni različitih vrsta nanomaterijala. Danas se nanočestice široko koriste u zdravstvu, poljoprivredi, ekologiji, energetici i katalizi zbog svojih jedinstvenih optoelektronskih, fizičko-hemijskih, antimikrobnih i katalitičkih svojstava. Širok spektar nanočestica se istražuje za brojne biomedicinske primjene (Sánchez-López et al., 2024).

Titanijum (Ti) i njegove legure pripadaju grupi bioinertnih materijala koji su namijenjeni za upotrebu u nekoliko kliničkih primjena, posebno za ortopedske i zubne implantate. Međutim, kao i u slučaju drugih metalnih proteza, pokazuju slabu sposobnost vezivanja za živo tkivo, što je rezultiralo slabom fiksacijom i formiranjem vlaknastog sloja na granici kostiju i implantata (Sopcak et al., 2018). Zbog toga je veliki izazov poboljšati bioaktivnost površine implantata kako bi se poboljšala osteointegracija sa koštanim tkivom (Sopcak et al., 2018). Da bi se poboljšala fiksacija implantata na bazi Ti za kost na površinama implantata se izrađuju premazi hidroksiapatita (HAP) koji ulazi u sastav prirodne kosti (Jia et al., 2024). HAP se proučava u biomedicinskim primjenama zbog svojih osteogenih svojstava, biokompatibilnosti, sposobnosti formiranja jake veze sa koštanim tkivima i prirodnog pojavljivanja u ljudskom tijelu. Ovaj materijal se uglavnom koristi u primjenama za zarastanje kostiju. Iako sintetički HAP pokazuje odlične rezultate u inženjeringu košanog tkiva, materijal ima lošu mehaničku čvrstoću, nisku žilavost na lom i krtost, što ga čini nepogodnim za primjene u nošenju tereta (Radulescu et al., 2023). S druge strane, pokazalo se da zeoliti poboljšavaju adheziju i proliferaciju ćelija, čime povećavaju osteoinduktivnost. Pored toga, zeolitni premazi su visoko biokompatibilni i mogu smanjiti lokalnu upalu zbog svoje sposobnosti da spriječe izlazak štetnih jona u okolno tkivo (Li et al., 2022a). Zbog toga, korišćenjem zeolita moguće je mijenjati površinu sintetičkih materijala. Generalno, zbog svojih stabilnih bioloških svojstava, različitih topologija i visokog osteogenog potencijala, zeoliti su dobri kandidati za inženjering košanog tkiva (Li et al., 2022a).

Sprej metoda se pokazala kao primjerena metoda za nanošenje prevlaka na implantate jer omogućava nanošenje tankog sloja materijala na površinu pomoću raspšivanja. Da bi se prskanje učinilo homogenim, čestice se obično prskaju povratnim pokretom kako bi se ravnomjerno

rasporedile. Prednosti su jednostavnost i brzina primjene, niska cijena, mogućnost proizvodnje na veliko i prilagodljivost različitim podlogama (Baldelli et al., 2020). Razvoj nanoporoznih prevlaka zeolit/hidroksiapatit na implantima nanesenih sprej metodom pokazalo je sposobnost poboljšanja kvaliteta i brzine popravke koštanog tkiva u poređenju sa samim HAP-om (Li et al., 2022b). Cilj istraživanja ovog master rada jeste karakterizacija i poređenje nanoporoznih prevlaka 5A- i CLI-nHAP prevlaka nanesenih sprej metodom, koje bi se kao takve mogle naći primjenu u dentalnoj medicini.

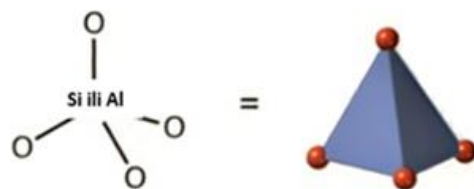
2. TEORIJSKI DIO

2.1. Zeoliti

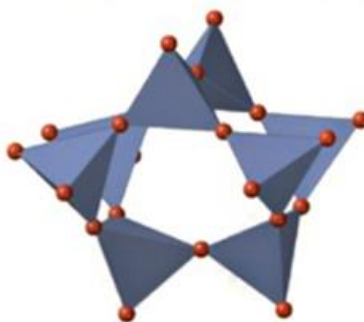
Zeoliti su porozni hidratizirani aluminosilikati trodimenzionalne strukture koji sadrže katjone alkalnih elemenata (natrijum, kalijum), zemnoalkalnih (kalcijum, magnezijum, rjeđe barijum i stroncijum) ili drugih monovalentnih ili viševalentnih metala. Zbog svoje diferencirane strukture, koja sadrži velike slobodne prostore i kanale, zeoliti ispoljavaju svojstva karakteristična za nanoporozne materijale i pokazuju sposobnost da gube i apsorbuju vodu u količinama većim od 30% njihove suve mase. Zeoliti imaju uređenu kristalnu strukturu čije su primarne gradivne jedinice (od eng. Primary building units- PBU) silicijum $[\text{SiO}_4]$ i aluminijum $[\text{AlO}_4]$ tetraedri povezani zajedničkim atomima kiseonika, formirajući takozvane sekundarne gradivne jedinice (od eng. Secondary building units- SBU) (Kordala and Wyszowski, 2024).

Strukturu zeolita se može bolje razumijeti kada se posmatra geometrijski tetraedar Si i Al (slika 2.1). Ukoliko bismo tetraedre poredali jedan do drugoga mogli bi smo da izgradimo porozne strukture sa kanalima različitih oblika i dimenzija (slika 2.1). Dimenzije pora većine zeolita se kreću od ~ 0.1 do ~ 1 nm. Prema veličini pora, zeoliti su mikroporozni materijali (Kukobat, 2023). Veličine pora manje od 2 nm smatraju se mikroporama, veličine pora između 2 nm i 50 nm smatraju se mezoporama, a veličine pora veće od 50 nm smatraju se makroporama (Li et al., 2022). Međutim, u praksi je zapaženo da zeoliti nisu mikroporozni, nego posjeduju i mezopore. Mezopore zeolita potiču od međučestičnog prostora. Nagomilavanjem čestica zeolita formira se mezoporoznost, pa u ukupnoj poroznosti imamo doprinos koji potiče od mikroporoznosti monokristala zeolita i mezoporoznosti međučestičnog prostora. Zeoliti se nalaze u prirodi, a mogu biti i vještački sintetizovani. Sintetički zeoliti imaju prednost u odnosu na prirodne zbog toga što imaju tačno definisan sastav koji ne zavisi od nalazišta (Kukobat, 2023).

a) SiO_4 ili AlO_4 tetraedar



b) Sekundarna gradivna jedinica



Slika 2.1. Struktura zeolita kao sklop tetraedara (Coudert, 2020)

2.1.1. Prirodni zeoliti

Prirodni zeoliti su hidrotermalnog i uglavnom vulkanskog porijekla. Mogu se javljati kako u kristalizovanim oblicima prisutnim u magmatskim i metamorfnim stijenama, tako i u zrnima manjeg prečnika nakupljenim u sedimentnim stijenama. Sedimenti okeanskog dna su relativno ogromni i bogati zeolitima, ali su ova nalazišta za sada nedostupna ljudima. Međutim, ovi minerali mogu takođe činiti važne komponente tufa ili gline (Król, 2020). Ovakvo površinsko zadržavanje sedimenta zeolita, a samim tim i relativno jednostavno otkopavanje otvorenom metodom, stvara dobre preduslove za njihovu širu upotrebu. Ovdje treba napomenuti da su zeoliti prirodno prisutni u prirodi, koji imaju operativni značaj: klinoptilolit, mordenit, čabazit (Król, 2020).

Prirodni zeoliti su aluminosilikati sa kompletnom kristalnom strukturom. Strukture zeolita, uključujući sintetičke zeolite su poznate i objedinjene u bazi podataka (Database of Zeolite Structures). Ovdje je moguće pronaći strukture zeolita sa dimenzijama kanala i vrstom kristalne rešetke. Prirodni zeoliti u svojoj strukturi imaju katjone. Kristalografski su određene strukture

zeolita i pripisan je kod (code) koji je karakterističan za svaki zeolit (tabela 2.1) (Kukobat, 2023). Sadržaj katjona zavisi od nalazišta zeolita. Pored katjona, u kristalnoj strukturi prirodnih zeolita se javljaju nečistoće metala koji su zastupljeni u zemljinoj kori. Nakon uklanjanja nečistoća, kanali zeolita postaju slobodni i dostupni za adsorpciju. Ovdje su date dimenzije kanala zeolita za dužu i kraću dimenziju (duža x kraća) na kristalografskoj ravni sa koje se vide kanali ili pore zeolita (Kukobat, 2023).

Tabela 2.1. Značajniji prirodni zeoliti sa nazivima kodova u bazi podataka (Kukobat, 2023).

Naziv	Kod	Katjon	Prečnik pora (mm)
Brusterit	BRE	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	0,50 x 0,23 (100)
Klinoptilolit	HEU	$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^+$	0,47 x 0,28 (100)
Dakijardit	DAC	$\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+$	0,37 x 0,48 (001)
Erionit	ERI	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$	0,36 x 0,51 (001)
Faujasit	FAU	$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	0,74 x 0,74 (111)
Ferit	FER	$\text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+$	0,42 x 0,54 (001)
Gmelinit	GME	$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{K}^+$	0,70 x 0,70 (001)
Heulandit	HEU	$\text{Ca}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}$	0,75 x 0,31 (001)
Levin	LEV	$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$	0,36 x 0,48 (001)
Paulingit	PAU	$\text{Ca}^{2+}, \text{K}^+$	0,36 x 0,36 (100)
Filisipit	PHI	$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{K}^+$	0,38 x 0,38 (100)
Stibit	STI	$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$	0,50 x 0,47 (100)

Prirodni zeoliti imaju relativno nisku specifičnu površinu zbog prisustva metalnih katjona u strukturi. Uklanjanje metalnih katjona se postiže pranjem zeolita u razblaženim kiselinama. Pored prisustva katjona, zeoliti sadrže molekule vode u porama, što značajno smanjuje njihovu površinu. Površinu prirodnih zeolita je moguće povećati ispiranjem katjona iz pora, dok se uklanjanje

molekula vode postiže termičkim tretmanom (Kukobat, 2023). Prilikom termičkog tretmana zeolita, dolazi do desorpcije vode i specifična površina se povećava. Međutim, potrebno je voditi računa do koje temperature se zeoliti mogu termički tretirati, a da pri tom ne dođe do njihove strukturne deformacije (Kukobat et al., 2022).

2.1.2. Sintetički zeoliti

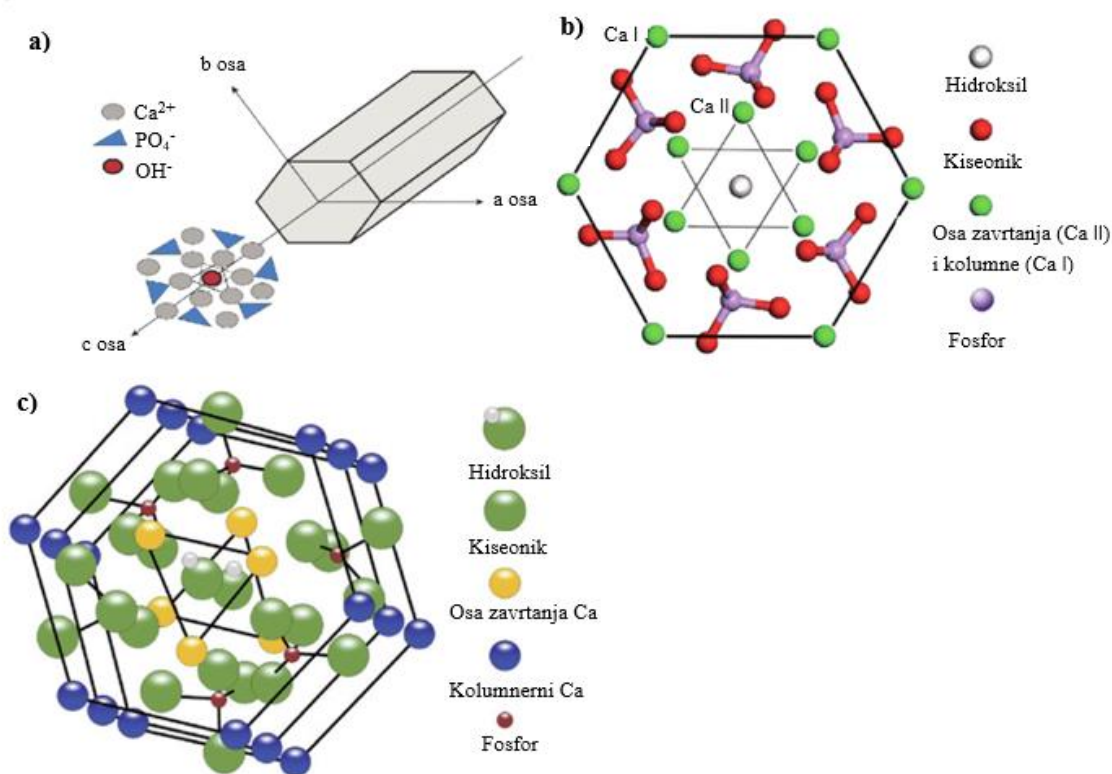
Zeoliti su prepoznati kao minerali prirodnog porijekla, ali je trenutno poznato više od stotinu različitih tipova zeolitnih struktura koje se mogu dobiti sintetički. U prirodnim uslovima zeoliti su nastali kao rezultat reakcije vulkanskog pepela sa vodom jezera. Ovaj proces je trajao nekoliko hiljada godina. U laboratorijskim uslovima, može biti pokušana simulacija hidrotermalnog procesa korišćenjem povišene temperature ili pritiska i korišćenjem prirodnih sirovina i/ili sintetičkih silikata. Reakcija sinteze zahtijeva odgovarajuću opremu, čiste supstrate i energiju. Kao rezultat toga, cijena proizvoda može biti mnogo veća od cijene prirodnog zeolita. Stoga se istraživanja često fokusiraju na potragu za jeftinijim i dostupnijim supstratima za proizvodnju zeolita, pri čemu se nastoji smanjiti cijena same reakcije. Aktuelni trendovi u istraživanju sinteze zeolita oblikovani su ekološkim aspektima, što podrazumeva korišćenje prirodnih ili otpadnih sirovina u ove svrhe (Król, 2020).

Sintetički zeoliti imaju definisanu kristalnu strukturu bez metalnih primjesa. Postupcima sinteze moguće je sintetizovati zeolite sa različitim odnosima Si/Al. Takođe je moguće dobiti čiste silikonske zeolite koji se sastoje od Si, bez prisustva Al. Poznato je približno 150 vrsta sintetičkih zeolita. Najviše korišćeni su zeoliti tipa A, X, Y, β i ZSM-5. Zeoliti A, X, Y i MFI imaju kružne kanale, dok su kanali kod zeolita β eliptičnog oblika. Generalno, sintetički zeoliti imaju veću specifičnu površinu od prirodnih zeolita zbog pravilne strukture i odsustva katjona u strukturi (Kukobat, 2023).

2.2. Nanohidroksiapatit

HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) se već dugo ubraja među najviše istraživane biomaterijale u medicini, kako zbog svoje dokazane biokompatibilnosti, tako i zbog toga što je i inače ovaj materijal sastojak mineralnog dijela kostiju i zuba (Pepla et al., 2014).

Hidroksiapatit je takođe važan izvor kalcijuma i fosfata, koji su ključni za remineralizaciju demineralizovanih oblasti gleđi (Pepla et al., 2014). Neorganska komponenta svih mineralizovanih tkiva ljudskog tijela uglavnom se sastoji od soli kalcijum-fosfata. Druge neorganske materije, poput kalcijum-karbonata i sulfata, prisutne su u manjim količinama. Konkretno, hidroksiapatit čini 60–70% mase kostiju i čak 90% mase gleđi (Pepla et al., 2014).



Slika 2.2. Različiti prikazi kristalne strukture hidroksiapatita: šematski prikazi koji pokazuju (a i b) gradivnu jedinicu hidroksiapatita projektovanu duž [001] pravca i (c) ABABA tip gusto pakovanog rasporeda u kristalnoj strukturi hidroksiapatita. Slika doradena prema izvoru (Karampour et al., 2022).

Hidroksiapatit kristališe u heksagonalnom sistemu, iako u nekim slučajevima može kristalisati i u monokliničnom sistemu. Sistem pripada heksagonalnoj prostornoj grupi $P6_3/m$, sa heksagonalnom rotacionom simetrijom i refleksionom ravni (Rivera-Munoz., 2011). Parametri ćelije su $a = b = 9,418 \text{ \AA}$ i $c = 6,884 \text{ \AA}$ (Rivera-Munoz., 2011). Struktura hidroksiapatita (HAP) formirana je tetraedarskim rasporedom fosfatnih jona (PO_4^{3-}), koji čine „kostur“ jedinične ćelije. Dva atoma kiseonika su poravnata duž c ose, dok se druga dva nalaze u horizontalnoj ravni. Unutar jedinične ćelije, fosfati su raspoređeni u dva sloja, na visinama $1/4$ i $3/4$, što dovodi do formiranja dvije vrste kanala duž c ose, označenih kao A i B (Rivera-Munoz., 2011). Zidovi A-tip kanala zauzeti su kiseonikovim atomima iz fosfatne grupe i jonima kalcijuma, poznatim kao joni kalcijuma tipa II $[\text{Ca}(\text{II})]$, koji formiraju dva jednakokranična trougla rotirana za 60 stepeni jedan u odnosu na drugi, na visinama od $1/4$ i $3/4$ (M., 2011). B-tip kanali su zauzeti drugim jonima kalcijuma, poznatim kao joni kalcijuma tipa I $[\text{Ca}(\text{I})]$. U svakoj jediničnoj ćeliji postoje dva takva kanala, od kojih svaki sadrži po dva jona kalcijuma, na visinama 0 i $1/2$ (M., 2011). U stehiometrijskom hidroksiapatitu, centri A-tip kanala zauzeti su OH radikalima, sa naizmeničnim orijentacijama. Monoklinska forma hidroksiapatita je uređenija i termodinamički stabilnija, te se formira pri visokim temperaturama, ali nikada nije pronađena u kalcifikovanim tkivima. Iako se stehiometrijski hidroksiapatit često uzima kao model, važno je napomenuti da su biološki proizvedeni hidroksiapatiti znatno složeniji, odnosno, nisu stehiometrijski, imaju atomski odnos Ca/P manji od $1,67$ i ne sadrže samo jone i radikale prisutne u čistom HAP-u, već i tragove CO_3^{2-} , Mg^{2+} , Na^+ , F^- i Cl^- (M., 2011). Ove količine variraju u zavisnosti od specifičnog tipa tkiva, što je povezano sa njegovim osobinama i bioaktivnošću. Jedan važan aspekt je da što je odnos Ca/P bliži vrijednosti $1,67$, materijal je stabilniji u ljudskom organizmu jer ima tendenciju da bude inertan. Nasuprot tome, smanjenje ovog odnosa (deficijentni HAP) povećava bioaktivnost materijala. Još jedan značajan faktor je stepen kristaliničnosti. Primijećeno je da je kristaliničnost zubne gleđi veoma visoka, dok je u dentinu i kostima veoma niska. To znači da reaktivnost zavisi od stepena kristaliničnosti – pošto su dentin i kost reaktivniji u poređenju sa zubnom gleđi (Rivera-Munoz., 2011).

Sa razvojem nanotehnologije, primjena nanohidroksiapatita (nHAP) izazvala je veliko interesovanje u stomatologiji zbog njegovih izuzetnih mehaničkih, fizičkih i hemijskih svojstava

(Pushpalatha et al., 2023). U poređenju sa HAP, nHAP ima neka superiorna svojstva, poput povećane rastvorljivosti, visoke površinske energije i bolje biokompatibilnosti (Pushpalatha et al., 2023). To je rezultat morfološke i strukturalne sličnosti nanočestica hidroksiapatita sa kristalima hidroksiapatita prisutnim u zubima. Ove nanočestice su integrisane u različite stomatološke formulacije za razne primjene kako bi se obezbijedila sveobuhvatna oralna njega.

Radi prevencije zubnog karijesa razvijene su brojne paste za zube na bazi nHAP-a, tečnosti za ispiranje usta i remineralizujuće paste. Materijali na bazi nHAP, poput nanokompozita, nanomaterijala za uzimanje otisaka i nanokeramike, pokazali su visoku efikasnost u restauraciji zubnih oštećenja (karijes, prelomi i gubitak zuba). Premaz od nHAP-a na površini dentalnog implantata omogućava mu povezivanje sa kosti formiranjem biomimetičkog sloja.

Nedavna inovativna strategija uključuje primenu nHAP u smanjenju preosjetljivosti dentina i rekonstrukciji periodontalnih koštanih defekata (Pushpalatha et al., 2023).

Nedavno razvijeno interesovanje za nanotehnologiju u mnogim oblastima donosi zanimljive i neposredne primjene nanohidroksiapatita u stomatologiji, pri čemu njegove kristalne čestice imaju veličinu u rasponu od 50 do 1000 nm (Pepla et al., 2014). Nanohidroksiapatit ima snažnu sposobnost vezivanja za proteine, kao i za fragmente plaka i bakterija kada je prisutan u pastama za zube. Vezivanjem za proteine iz pljuvačke nastaje sloj nanohidroksiapatita koji oponaša prirodnu površinu zuba, pomaže remineralizaciju površine i smanjuje sposobnost bakterija da se lijepe na zube. Ova sposobnost proizlazi iz veličine nanočestica, koje značajno povećavaju površinu za koju se proteini mogu vezati. Pored toga, nanohidroksiapatit djeluje i kao punilo jer popunjava sitne rupe i udubljenja na površini gleđi, pri čemu je ova funkcija dodatno poboljšana malom veličinom čestica od kojih je sastavljen (Pepla et al., 2014).

U svojoj granularnoj formi, HAP se trenutno koristi u kliničkoj stomatološkoj praksi za rekonstrukciju periodontalnih koštanih defekata, popunjavanje koštanih oštećenja nakon cistektomije, apikotomije, gubitka dentalnih implantata, kao i za povećanje debljine atrofičnih alveolarnih grebena (Pepla et al., 2014). Oblikovani blokovi hidroksiapatita posebno se koriste u maksilofacijalnoj hirurgiji za sanaciju koštanih defekata nakon trauma, osteotomija i reduktivne stabilizacije, rekonstrukciju koštanog skeleta lica, kao i za zamenu delova orbitalne i maksilarne

kosti. Blokovi, kao i granularni prah, mogu se koristiti i u preprotetskoj hirurgiji za povećanje debljine alveolarnog grebena.

Istraživanja o biokompatibilnosti pokazala su da se hidroksiapatit hemijski vezuje za kost i ne izaziva toksične, inflamatorne, lokalne ili sistemske reakcije. Neka istraživanja ukazuju na to da, za razliku od trikalcijum-fosfata, hidroksiapatit ne podliježe resorpciji, dok su drugi autori zabilježili određeni stepen njegove resorpcije.

Zahvaljujući svojoj hemijskoj i kristalografskoj sličnosti sa neorganskim komponentama kosti, hidroksiapatit može da uspostavi hemijske veze i omogući bržu integraciju titanijumskih implantata sa kosti i okolnim tkivima. Brojne studije su istakle ulogu hidroksiapatita u olakšavanju procesa osteointegracije, sa ili bez dodatnih polimernih materijala (Pepla et al., 2014).

Sintetički HAP može se sintetisati različitim tehnikama, koje se klasifikuju u suve, vlažne i visokotemperaturne metode. Svaka od ovih metoda dovodi do formiranja čestica različitih veličina i morfologija, kao i do prisustva različitih kristalnih faza kalcijum-fosfata pored čistog kristalnog HAP-a. Shodno tome, karakteristike HAP-a značajno utiču na njegovu bioaktivnost, mehanička i biološka svojstva. Sinteza HAP suvom metodom može se svrstati u dvije glavne kategorije: metode čvrstog stanja i mehanohemijske metode. U suvoj metodi, prekursorske hemikalije (kalcijum i fosfat) u suvom obliku se miješaju kako bi se sintetisao HAP. Većina suvih metoda ne zahtijeva precizne i kontrolisane uslove, što ih čini pogodnim za masovnu proizvodnju praškastih materijala. Mokra metoda sinteze HAP-a podrazumijeva korišćenje vodenog rastvora tokom sinteze. Neke od najčešće korišćenih mokrih metoda za ekstrakciju HAP-a uključuju hemijsku precipitaciju, hidrolizu i hidrotermalne metode. Ove metode omogućavaju kontrolu morfologije i prosječne veličine čestica praha. Pored ovih prednosti, mokre metode imaju i određene nedostatke, od kojih je jedan niska kristalnost HAP-a usljed niskih temperatura tokom procesa sinteze (Mohd Pu'ad et al., 2020).

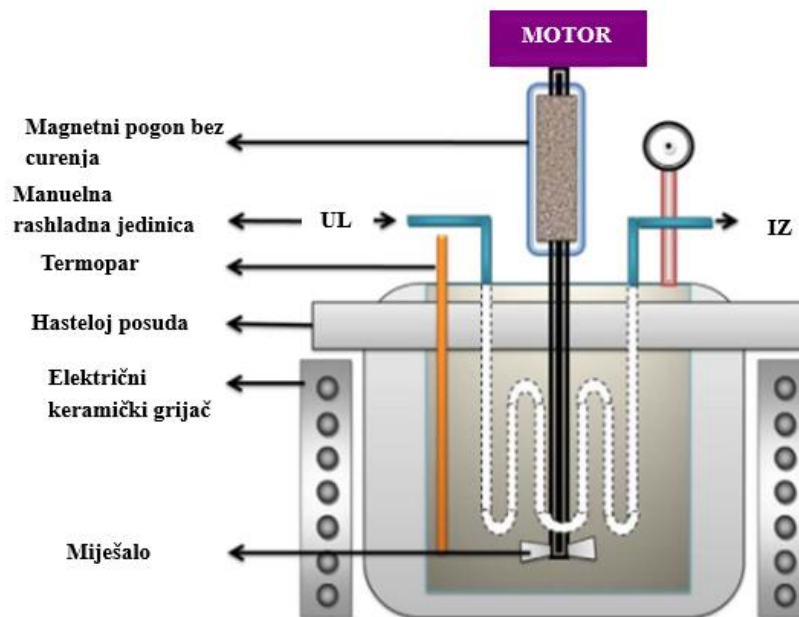
HAP se može sintetisati i visokotemperaturnim metodama, pri kojima se visoka temperatura koristi za razlaganje početnih materijala. Ove metode obuhvataju sagorijevanje i pirolizu. Međutim, u poređenju sa drugim metodama sinteze HAP-a, sagorijevanje i piroliza se rijetko

primjenjuju, jer imaju ograničenu kontrolu nad procesnim parametrima i često dovode do formiranja sekundarnih agregata (Mohd Pu'ad et al., 2020).

2.2.1. Hidrotermalna metoda sinteze nanohidroksiapatita

Hidrotermalna metoda sinteze podrazumijeva zagrijavanje reakcione smjese u vodenom rastvaraču u hermetički zatvorenoj posudi koja se naziva autoklav (slika 2.3.). U autoklavu se nalazi reakciona smjesa na povišenoj temperaturi i pritisku. Ukoliko se koristi organski rastvarač, metoda se naziva solvothermalna. Zagrijavanje se sprovodi u običnoj ili mikrotalasnoj peći, a pritisak se povećava usljed isparavanja rastvarača iz reakcione smjese. Nakon reakcije, vrši se centrifugiranje da bi se izdvojio nanostrukturni materijal koji je sintetizovan. Princip ove sinteze obuhvata rastvaranje reaktanata do jona ili molekula u hidrotermalnom mediju, formiranje superzasićenog rastvora i rast kristala. Usljed temperaturnih razlika u autoklavu, molekule ili joni se kreću između gornje i donje zone autoklava. Joni ili molekule prelaze na niskotemperaturne zone gdje dolazi do rasta kristalnih klica i nastajanja superzasićenog rastvora. Na međupovršini između kristala i tečne faze dolazi do adsorpcije, dekompozicije i desorpcije jona ili molekula. U posljednjoj fazi hidrotermalne sinteze dolazi do kristalizacije rastvorene materije. Kristali imaju različite morfologije u zavisnosti od hidrotermalnih uslova sinteze (Kukobat, 2023).

Na slici 2.3. je prikazan šematski prikaz hidrotermalne posude koja se koristi u sintezi materijala na povišenoj temperaturi i pritisku, kao što su HAP/alumina nanokompoziti. Posuda je napravljena od hasteloj legure koja obezbjeđuje hemijsku inertnost i otpornost na visoke temperature i pritiske. Miješanje pomoću motora i miješala osigurava ravnomjernu raspoređenost reaktanata i pospješuje nukleaciju i rast čestica nanohidroksiapatita. Manuelna rashladna jedinica se koristi za hlađenje reaktora nakon sinteze, i za brzo zaustavljanje reakcije. Pomoću manometra se prati pritisak tokom hidrotermalne sinteze, dok termopar kontinuirano prati temperaturu radi precizne kontrole uslova reakcije unutar reaktora. Električni keramički grijač omogućava ravnomjerno zagrijavanje reaktora do željene temperature (Sivaperumal et al., 2017).



Slika 2.3. Šematski prikaz hidrotermalne posude. Slika doradenja prema izvoru (Sivaperumal et al., 2017).

2.3. Zeolit-nHAP prevlake na implantatima

Posljednih godina, modifikacija površine implantnih materijala, poput površinskih premaza, intenzivno se istražuje kako bi se poboljšala otpornost materijala na habanje, koroziju i hemijske uticaje, a da pritom ostanu očuvane biokompatibilnost, netoksičnost i mehanička svojstva implantata. U tu svrhu, alkalni tretman i plazma prskanje uspješno su korišćeni za premazivanje implantata materijalima na bazi kalcijum-fosfata ili hidroksiapatita.

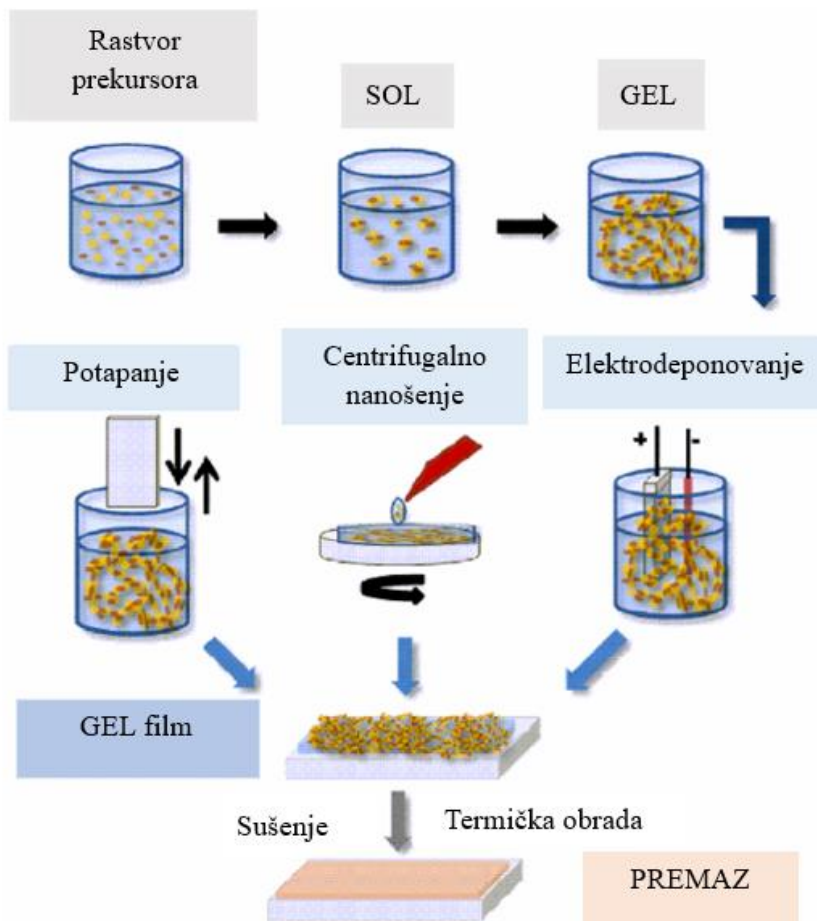
HAP-zeolitni kompozit je razvijen kao premazni materijal za nerđajući čelik i titanijumske legure. Istraživanja su pokazala da je HAP-zeolitni sloj izrazito hidrofilan i da ima bolju otpornost na koroziju u poređenju sa Ti6Al4V legurama. Takođe je utvrđeno da kompozitni premaz omogućava bolju kompatibilnost elastičnog modula između premaza i kosti, kao i da ispoljava osteokonduktivni efekat na ljudske fetalne osteoblaste. Na osnovu ovih rezultata, Bedi i saradnici zaključili su da HAP-zeolitni kompozitni premaz može poboljšati osteointegraciju implantata i ubrzati postoperativni oporavak (Purnomo et al., 2020).

Prisustvo hidroksiapatita na površini podstiče diferencijaciju preosteoblasta u zrele osteoblaste i poboljšava proliferaciju ćelija kostiju (Bedi et al., 2012).

Sol-gel metoda je mokra hemijska tehnika koja se koristi za stvaranje nanostrukture, posebno nanočestica metalnih oksida, i predstavlja svestranu metodu za stvaranje tankih filmova i premaza. U ovoj metodi, prekursor, obično metalni alkoksid, kombinuje se na niskoj temperaturi u vodi ili alkoholu kao neorganska koloidna suspenzija. Zatim, primjenom toplote i miješanja, dolazi do reakcija hidrolize ili alkoholize, što dovodi do formiranja gela (Rafiei et al., 2025). Sol-gel metoda zapravo podrazumijeva uranjanje supstrata u gustu tečnu sredinu sa strukturom sličnom gelu (Rafiei et al., 2025). Slika 2.4. ilustruje sol-gel proces koji počinje sa rastvorom prekursora koji prolazi kroz faze sola i gela. Takođe, prikazane su i tri metode nanošenja na podlogu (Rafiei et al., 2025):

- potapanje (eng. *dip-coating*): supstrat se uranja u gel i zatim polako izvlači, formirajući sloj na površini;
- centrifugalno nanošenje (eng. *spin-coating*): mala količina gela se nanosi na centar supstrata, koji se zatim torira određenom brzinom, ravnomjerno raspoređujući film;
- elektrodeponovanje (eng. *electrodeposition*): supstrat se postavlja kao elektroda i koristi električni napon da se materijal deponuje iz rastvora.

Nanesen gel film se zatim suši i termički obrađuje, što dovodi do formiranja stabilne HAP prevlake (Rafiei et al., 2025).



Slika 2.4. Metode za premazivanje korišćenjem sol-gel procesa: prelazak sa rastvora prekursora na premaz. Slika doradenja prema izvoru (Rafiei et al., 2025).

2.4. Sprej tehnika za nanošenje tankih prevlaka

Prskanje premazom (eng. *spray-coating*) je jedna od najpraktičnijih za oblaganje površina. Međutim, prikladnost raspršivača i rastvora koji se koristi za prevlačenje može predstavljati izazov. Postoje mnoge varijacije ove tehnologije, kao što su plazma prskanje, termalno prskanje, prskanje prahom, i druge. Ipak, klasična tehnika prskanja je i dalje najčešće korišćena zbog svoje niske cene i činjenice da ne zahteva sofisticiranu opremu (Frederichi et al., 2021). U ovom procesu, mlaznica raspršuje sitne kapljice rastvora velikom brzinom preko prethodno zagrejane podloge. Najčešće korišćeni uređaj za nanošenje premaza prskanjem jeste pneumatski raspršivač, koji stvara kapljice pomoću brzog protoka gasa. Proces nanošenja premaza prskanjem sastoji se iz četiri koraka (Jagdishbhai Patel et al., 2022):

1. Formiranje kapljica na mlaznici (tzv. atomizacija),
2. Transport kapljica do podloge,
3. Spajanje kapljica (koalescencija) na podlozi,
4. Sušenje filma.

Nakon što se kapljice spoje i formira se mokri film, podloga je spremna za sinterni tretman kako bi se dobio konačni sloj. Da bi se postiglo potpuno kvašenje podloge, rastvarač koji se koristi mora imati nisku površinski napetost i mali kontaktni ugao. Alternativno, pregrijana podloga može pomoći u smanjenju površinske napetosti i kontaktnog ugla, što poboljšava prijanjanje rastvora na podlogu. Pored toga, tip mlaznice, pritisak gasnog mlaza, udaljenost između mlaznice i podloge, kao i temperature podloge, igraju ključnu ulogu u postizanju ravnomjerno nanijetog sloja (Jagdishbhai Patel et al., 2022).



Slika 2.5. Mehanizam klasične sprej metode (Frederichi et al., 2021).

Postoji nekoliko parametara procesa za sprej premazivanje koji su opsežno proučavani, kao što su udaljenost između uzorka i mlaznice (*airbrush-a*), brzina protoka, pritisak, temperatura supstrata, koncentracija mješavine rastvora, trajanje prskanja, smjesa kosolventa (pomoćnih rastvarača) i broj ponavljanja nanošenja rastvora na podlogu. Rastojanje između mlaznice i podloge identificirano je kao jedan od ključnih parametara procesa prskanja koji značajno utiče na morfologiju nanesenog sloja. Brojna istraživanja su sprovedena sa ciljem analize i optimizacije ovog rastojanja za efikasno nanošenje aktivnog sloja. Definisane su tri različite zone između mlaznice *airbrush-a* i podloge:

mokra, srednja i suva. Otkriveno je da je najbolja linearna kontrola debljine u zavisnosti od vremena prskanja ostvarena upravo u srednjoj zoni. Kada je rastojanje ispod 15 cm, materijal ostaje vlažan, dok se na više od 20 cm formiraju suvi i praškasti filmovi. Srednja zona se nalazi na rastojanju od 17 cm, gdje su uzorci pokazali dobru ujednačenost (Aziz and Ismail, 2015).

2.5. Metode za ispitivanje zeolit-nHAP strukture

Ovaj master rad daje fundamentalna objašnjenja metoda koje su korišćene za ispitivanje strukture zeolit-nHAP. Ovdje su opisane tehnike kao što su adsorpcija u tečnom azotu na 77 K, difrakcija X-zraka, infracrvena spektroskopija sa Fourijeovom transformacijom (FTIR), dinamometar za mjerenje čvrstoće zeolit-nHAP i optički mikroskop za mjerenje prevalaka zeolit-nHAP na implantima legure titanijuma.

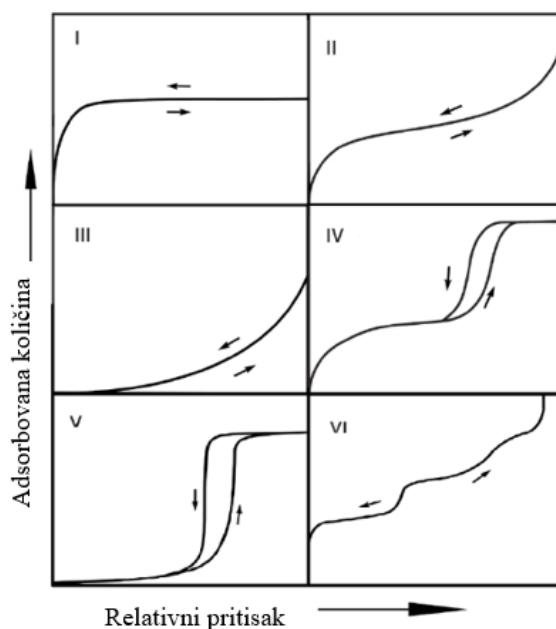
2.5.1. Adsorpcija u tečnom azotu na 77 K

Metoda adsorpcije gasa je uobičajena metoda za mjerenje specifične površine i raspodjele veličina pora materijala. Princip se zasniva na sposobnosti gasa da se adsorbuje na čvrstim površinama. Ravnotežna adsorpciona sposobnost mjeri se pod određenim pritiskom; specifična površina, raspodjela veličina pora i količina adsorbovanog gasa povezani sa fizičkom adsorpcijom uzorka određuju se pomoću teorijskog modela.

Adsorpcija azota na niskim temperaturama je razvijena i široko korišćena metoda za mjerenje specifične površine i raspodele veličina pora materijala. Sposobnost adsorpcije azota na čvrstu površinu zavisi od relativnog pritiska azota (P/P_0), gde je P parcijalni pritisak azota, a P_0 zasićeni pritisak azotovih para na temperaturi tečnog azota. Kada je P/P_0 u opsegu od 0.05 do 0.35, adsorpcija i relativni pritisak P/P_0 se uklapaju u *Brunauer–Emmett–Teller* (BET) jednačine. Ovo predstavlja osnovu za mjerenje specifične površine metodom adsorpcije azota. Kada je P/P_0 jednak ili veći od 0.4, azot počinje da kondenzuje u mikroporama usled kapilarne kondenzacije. Zapremina pora i veličina pora mogu se odrediti kroz teorijsku analizu i eksperimente. Metoda adsorpcije azota omogućava analizu udjela u strukturi pora manjih veličina, kao i tačnu analizu mezopora (2–50 nm) i nekih makropora (iznad 50 nm) (Fu and Fan, 2017).

Specifična površina i veličina pora poroznih materijala određuju se kada se veliki broj molekula gasa fizički adsorbuje na površinu materijala pri konstantnoj temperaturi i ravnotežnom pritisku

gasa (Thommes et al., 2015). Ova veza se naziva adsorpcionom izotermom. Izoterme fizičke adsorpcije klasifikuju se u šest tipova, kako je prikazano na slici 2.6. (Thommes et al., 2015), prema preporukama Međunarodne unije za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC). Izoterma tipa I karakteristična je za mikroporozne materijale sa finim porama, gdje adsorpcija može biti rezultat hemijske adsorpcije (hemisorpcije) ili fizičke adsorpcije (fizisorpcije). Izoterme tipa II i III odnose se na neporozne ili makroporozne materijale, pri čemu izoterma tipa II ukazuje na visoku, a tipa III na nisku energiju adsorpcije. Shodno tome, izoterme tipa IV i V takođe ukazuju na visoku, odnosno nisku energiju adsorpcije; ove izoterme pokazuju pojavu histereze, što se pripisuje mezoporoznosti materijala. Na kraju, izoterma tipa VI opisuje slojevit (sloj-po-sloj) adsorpciju na materijalima sa ujednačenom i neporoznom površinom; ona zavisi od samog sistema i temperature (Thommes et al., 2015).



Slika 2.6. Tipovi adsorpcionih izoterma. Slika je modifikovana prema izvoru (Thommes et al., 2015).

2.5.1.1. BET metoda

Brunauer-Emmett-Teller (BET) model je najprihvatljiviji za približno izračunavanje specifične površine. Za izračunavanje ukupne specifične površine poroznih materijala potrebno je odrediti količinu adsorbovanog gasa u monosloju:

$$S = n_m \sigma N_A \quad (1.1)$$

gdje su n_m - količina adsorbovanog gasa u monosloju (mol), σ - površina koju zauzima jedna molekula gasa (npr. σ za N_2 na 77 K iznosi 0.162 nm^2) na čvrstoj površini i N_A - Avogardov broj ($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Često se umjesto količine adsorbovanog N_2 u monosloju (n_m) koristi zapremina adsorbovanog N_2 u monosloju (v_m) na standardnoj temperaturi i pritisku. Uvrštavanjem parametara za N_2 na temperaturi od 77 K dobijamo izraz za specifičnu površinu prema BET metodi:

$$S(BET, m^2 g^{-1}) = 4.35 \times v_m(STP, cm^3 g^{-1}) \quad (1.2)$$

Adsorpciona izoterma može poslužiti da se odredi približna zapremina adsorbovanog gasa u monosloju (v_m) prema BET jednačini (Gregg and Sing, 1997):

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{v_m \left[1 - \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (1.3)$$

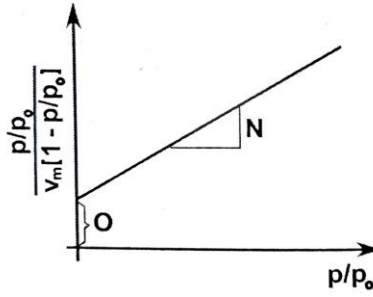
Gdje je c - BET konstanta. Zapremina adsorbovanog gasa se određuje primjenom jednačine na adsorpcionu izotermu (slika 2.7). Jednačina je jednačina pravca, sa nagibom (N):

$$N = \frac{c-1}{v_m c} \quad (1.4)$$

I odsječkom na osi (O):

$$O = \frac{1}{v_m c} \quad (1.5)$$

BET jednačina se može primijeniti na određeno područje relativnih pritisaka gdje je kriva linearna (slika 2.7).



Slika 2.7. BET kriva. Slika preuzeta iz izvora (Kukobat, 2023).

Prilikom upotrebe BET jednačine za izračunavanje v_m parametra, potrebno je pronaći linearno područje. Preporučeno područje relativnih pritisaka je od 0.05 do 0.30. Međutim, za veliki broj poroznih materijala na preporučenom području se ne može dobiti linearnost. Tada je potrebno statističkom analizom pronaći linearno područje (koeficijent korelacije mora biti <0.995), gdje važi BET model (1.1). Kada se pronađe linearnost za datu izotermu, znači da BET jednačina važi i da se približno tačno može da odredi v_m . Rješavanjem jednačina (1.4) i (1.5) za nagib i odsječak na y-osi dobija se v_m i c :

$$v_m = \frac{1}{O+N} \quad (1.6)$$

$$c = \left(\frac{N}{O}\right) + 1 \quad (1.7)$$

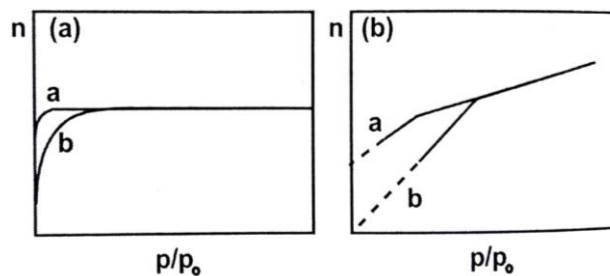
Nakon određivanja v_m , može se primijeniti jednačinu (1.2) za direktno izračunavanje specifične BET površine (Gregg and Sing, 1997).

2.5.1.2. α_s metoda

α_s metoda služi za određivanje parametara poroznosti i specifične površine bez potrebe određivanja v_m i n_m . α_s metoda podrazumijeva konvertovanje standardne adsorpcione izoterme u bezdimenzionalan oblik. n_m se mijenja sa odabranom vrijednosti n_0 kod odabranog relativnog pritiska $(p/p_0) = 0.4$ (Rouquerol et al., 1999). Dijeljenjem količine adsorbovanih molekula gasa $(n/n_{0.4})$ dobija se α_s . α_s se izračunava za neporozni materijal od iste supstance kao ispitivani porozni materijal. Na primjer, standard za zeolite je neporozni silicijum. Dakle, α_s kriva se dobija

tako što se napravi dijagram količine adsorbovane supstance (ili zapremina na standardnoj temperaturi i pritisku) u funkciji $\alpha_S (n/n_{0.4})$.

Dat je primjer α_S krive za tip izoterme (I) uključujući izoterme (Ia) i (Ib) (slika 2.8.). Izoterma tipa (I) je karakteristična za mikroporozne materijale. Dugi linearni dio α_S krive omogućava određivanje vanjske površine. Razlike u izotermama (Ia) i (Ib) potiču od efekata primarnog i sekundarnog punjenja pora.



Slika 2.8. Izoterme tipa (Ia) i (Ib) sa odgovarajućim α_S krivim. (a) Izoterme. (b) α_S krive. Krive su modificovane prema izvoru (Rouquerol et al., 1999).

Izoterma (Ia) ne potiče iz koordinatnog početka (ekstrapolirani dio), što ukazuje da su mikropore uske i monosloj adsorbovanih molekula ne može pravilno da se formira na zidovima mikropora. Interakcije između molekula adsorbata u uskim zidovima mikropora su veoma izražene, dovodeći do povećane adsorpcije u mikroporama. Tip (Ib) je linearan od početka (ekstrapolirani dio), što ukazuje da se monosloj pravilno formira na zidovima širih mikropora. Dakle, molekule adsorbata se više adsorbuju u uske mikropore nego u šire mikropore zbog toga što su privlačne sile između molekula adsorbata i adsorbensa jače u uskim mikroporama. Za korišćenje α_S metode za određivanje parametara poroznosti i specifične površine potrebno je uraditi kalibraciju sa neporoznim referentnim materijalom. Nakon što bude izvršeno mjerenje adsorpcione izoterme, moguće je konstruisati krivu za materijal čija se poroznost ispituje. Specifična α_S površina (S_{α_S}) se izračunava prema sljedećem opštem izrazu:

$$S_{\alpha_S} = \frac{S_{ref}}{(v_{ref})_{0.4}} \times N_{\alpha_S} \quad (1.8)$$

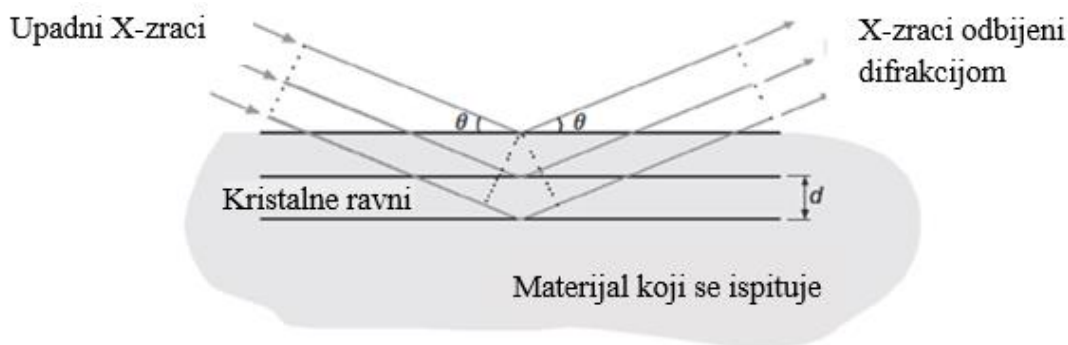
gdje su S_{ref} - ukupna površina referentnog neporoznog uzorka, $(v_{ref})_{0.4}$ - adsorbovana količina molekula adsorbensa na relativnom pritisku od 0.4 i N_{α_S} - nagib na α_S krivoj. Izraz (1.8) može biti korišćen za određivanje ukupne α_S površine, vanjske površine i unutrašnje površine. Koju površinu se određuje zavisi od nagiba koji se uzima na α_S krivoj (Rouquerol et al., 1999).

2.5.2. Difrakcija X-zraka

Difrakcija X-zraka daje sve informacije o kristalnoj strukturi uključujući konstante kristalne rešetke, geometriju, orijentaciju monokristala, identifikaciju nepoznatih materijala i slično. Metoda difrakcije X-zraka koristi upadne X-zrake talasne dužine 0.07-0.2 nm kojima se ozračava površina uzorka (Lee, 2017). Ukoliko je uzorak kristalan, dolazi do skretanja X-zraka sa kristalnih ravni. Difrakcija je opisana Bragg-ovim zakonom:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

gdje su λ —talasna dužina X-zraka, d —rastojanje između kristalnih ravni i θ —difrakcioni ugao (Lee, 2017). Pomijeranjem ugla upadnih zraka, X-zraci padaju na različite ravni kristala i skreću, što se na difraktogramu vidi u obliku pikova. Intenzitet X-zraka koji su skrenuli nailaskom na kristalne ravni zavisi od ugla 2θ (Lee, 2017). To je ugao između difraktovanog zraka i pravca upadnog zraka. Pikovi na difraktogramu se mogu tačno pripisati određenim kristalnim ravnima. Pozicije difrakcionih pikova se tačno mogu izmjeriti, pa je ova metoda pogodna za karakterizaciju homogenih i nehomogenih nanomaterijala.



Slika 2.9. Difrakcija X-zracima pod širokim uglom sa kristalnih ravni (Bergström, 2015).

Difrakcija X-zraka je pogodna metoda za određivanje veličine kristala (D) pomoću *Scherrer*-ove jednačine:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B}$$

gdje su λ –talasna dužina X-zraka, B –širina pika na polovini visine izražena u radijanima, θ_B –difrakcioni ugao izražen u radijanima, K –*Scherrer*-ova konstanta koja ima jediničnu vrijednost za kristale normalnog oblika (Lee, 2017).

2.5.3. FTIR

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR) je tehnika koja pruža informacije o molekulskim vibracijama i omogućava identifikaciju funkcionalnih grupa, te je snažan alat za identifikaciju hemijskih komponenti, molekula i molekulskih segmenata. Infracrvena spektroskopija se zasniva na apsorpciji IR svjetlosti od strane uzorka. Na IR spektru, skup apsorpcionih traka (prikazanih kao apsorbanca ili transmisija u odnosu na frekvenciju, tj. talasni broj) daje informacije o strukturi i vezivanju u molekulu, jer različite talasne dužine odgovaraju različitim funkcionalnim grupama. IR spektar nepoznatog jedinjenja predstavlja njegov otisak prsta i može se uporediti sa bibliotekama referentnih spektra radi identifikacije hemijskih veza i molekulske strukture (Marie and Torbjörn, 2007).

Ova metoda koristi infracrveno (IC) zračenje u opsegu $12\,000\text{--}10\text{ cm}^{-1}$, uključujući blisko, srednje i daleko područje. Sve molekule apsorbiraju IC zračenje osim monoatomskih molekula kao što su He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn i homopolarnih dvoatomskih molekula kao što su O_2 , N_2 ili H_2 . Molekule koje imaju dipolni momenat apsorbiraju IC zračenje i mogu da se detektuju pomoću FTIR spektroskopije. Intenzitet vibracija zavisi od prirode i vrste atoma u molekulama i broja hemijskih veza koje mogu biti jednostruke, dvostruke i trostruke. Frekvencija kojom vibriraju atomi u molekulama je data sljedećim izrazom:

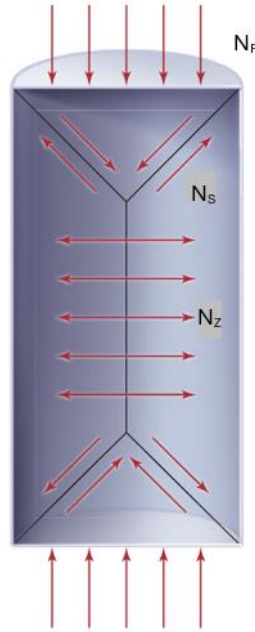
$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{K \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$

Gdje su K —konstanta sile između atoma koja zavisi od vrste hemijske veze (N m^{-1}), m_1 — i m_2 — mase atoma u molekulama (kg). Poznavanjem konstante sile i masa atoma u molekulama moguće je odrediti frekvenciju kojom vibriraju atomi u molekulama (Kukobat, 2023).

FTIR instrumenti pružaju izuzetno tačnu kalibraciju talasnih brojeva, jer koriste unutrašnji laserski izvor (najčešće He-Ne laser) za precizno određivanje pozicije pokretnog ogledala u interferometru (Skoog et al., 2018). Ovo obezbjeđuje visoku tačnost talasnih brojeva u spektru, kao i odličnu reproduktivnost rezultata. Još jedna značajna prednost FTIR tehnologije je velika brzina prikupljanja podataka. Kompletan IR spektar može se snimiti u roku od nekoliko sekundi, što je posebno važno pri analizi nestabilnih uzoraka ili tokom mjerenja brzih hemijskih reakcija (Skoog et al., 2018). Pored toga, FTIR instrumenti nude visoku tačnost i ponovljivost rezultata zahvaljujući stabilnosti mehaničkih komponenti i sofisticiranoj obradi signala. Na kraju, FTIR spektroskopija omogućava fleksibilnu analizu različitih tipova uzoraka, bilo da se radi o gasovima, tečnostima ili čvrstim supstancama, koristeći tehnike kao što su transmisija, refleksija i atenuirana totalna refleksija (ATR) (Skoog et al., 2018).

2.5.4. Ispitivanje mehaničke čvrstoće

Prilikom testiranja materijala na kompresiju, lom može nastati kao rezultat složenih naprezanja u objektu. Sile kompresije primijenjene na svaki kraj uzorka se razlažu u sile smicanja duž područja u obliku konusa na svakom kraju i, kao rezultat dejstva dva konusa na cilindar, u zatezne sile u centralnom dijelu mase. Zbog ovog razlaganja sila u telu, postalo je neophodno usvojiti standardne veličine i dimenzije kako bi se dobili reproduktivni rezultati ispitivanja. Slika 2.10. pokazuje da ako je ispitni uzorak prekratak, raspodjela sila postaje komplikovanija kao rezultat preklapanja konusnih formacija na krajevima cilindra. Ako je uzorak predugačak, može doći do izvijanja. Stoga, cilindar treba da ima dužinu dvostruko veću od prečnika za najzadovoljavajuće rezultate.



Slika 2.10. Složen obrazac naprezanja razvijen u cilindru izloženom pritiskom. Naprezanje na pritisak (N_p), naprezanje smicanja (N_s), zatežno naprezanje (N_z). Slika doradena prema izvoru (Sakaguchi and Powers, 2012)

Čvrstoća na pritisak je najkorisnija za poređenje materijala koji su kruti i generalno slabi na zatezanje. Čvrstoća na pritisak je stoga korisno svojstvo za poređenje zubnog amalgama, kompozita od smole i cementa i za određivanje kvaliteta drugih materijala kao što su gips i ulaganja. Tipične vrijednosti čvrstoće na pritisak nekih restaurativnih stomatoloških materijala date su u tabeli 2.2 (Sakaguchi and Powers, 2012).

Tabela 2.2. Čvrstoća na pritisak odabranih stomatoloških materijala. Podaci u tabeli preuzeti iz izvora (Sakaguchi and Powers, 2012)

Materijal	Čvrstoća na pritisak
Gleđ	384
Dentin	297
Amalgam	189
Kalcijum hidroksidna obloga	8
Feldspatski porcelan	149
Gips visoke čvrstoće	81
Kompozitna smola	225
Cink-fosfatni cement	110

Zatezna čvrstoća je mjera mehaničkih svojstava materijala. Sila po jedinici površine (MPa ili psi) potrebna za lomljenje materijala je granična zatezna čvrstoća, ili zatezna čvrstoća do loma. Generalno, zatezna čvrstoća kvantifikuje koliko će naprezanja materijal izdržati prije nego što pretrpi trajno oštećenje. Ispitivanje zatezanja je destruktivna metoda ispitivanja. Može se izvesti korišćenjem bilo koje standardne opreme za ispitivanje i korišćenjem standardne metode za ispitivanje zateznih svojstava plastike, koja je navedena u ASTM D638-10. Kada je materijal izložen zateznoj sili, on se izdužuje dok se ne pukne. Rezultati se mogu videti u obliku krive koja pokazuje kako je materijal reagovao na primijenjene sile.

2.5.4.1. *Young-ov modul elastičnosti*

Kada su čvrsti materijali izloženi određenim naprezanjima ili silama, može doći do deformacije (kompresije, torzije, istezanja itd.). Za mnoge materijale, kada su izloženi sili ili naprezanju, sila otpora ili vraćanja koja teži da vrati materijal u prvobitni oblik proporcionalna je deformaciji (Ismail, 2015). *Young-ov modul*, E , je konstanta koja opisuje mehaničko svojstvo krutosti

materijala i izražava se kao odnos napona i naprezanja za materijal pod zateznim ili kompresivnim naponom (Ismail, 2015).

$$\lambda = \text{naprezanje} / \text{deformacija}$$

gdje je lambda (λ) modul elastičnosti; naprezanje je sila vraćanja izazvana deformacijom podijeljena površinom na koju se sila primjenjuje; a naprezanje je odnos promijene izazvane naprezanjem i prvobitnog stanja objekta (Ismail, 2015). Ako se naprezanje mjeri u paskalima, pošto je naprezanje bezdimenzionalna veličina, onda su jedinice za λ takođe paskali. Modul elastičnosti nekog objekta definiše se kao nagib njegove krive naprezanje-deformacija u oblasti elastične deformacije. Shodno tome, materijal koji je čvršći imaće veći modul elastičnosti (Ismail, 2015).

2.5.5. Optički mikroskop

Optički mikroskopi koriste niz staklenih sočiva (optiku) za uveličavanje sitnih karakteristika na uzorcima. Osnovna postavka optičkog mikroskopa sastoji se od okulara, koji se nalazi blizu posmatračevog oka (otuda i naziv okular), i objektiva, koji je postavljen blizu površine uzorka. Svjetlosni mikroskop koristi bijelo svjetlo, pri čemu talasne dužine variraju od 390 do 760 nm (odnosno u vidljivom spektru), čime optički mikroskop nije sposoban da razluči karakteristike manje od 0,2 μm — u zavisnosti od talasne dužine i indeksa prelamanja uzorka ili medijuma (Youssef, 2022). Ako je uzorak providan ili barem pokazuje visoku transmisiju svjetlosti, svjetlost prolazi kroz uzorak i prikuplja se objektivom, a zatim prenosi do okulara. Međutim, ako je uzorak poluprovidan ili neprovidan, svjetlost se reflektuje od površine uzorka ka okularu. Zbog toga je optički mikroskop veoma koristan za posmatranje morfologije, kristalizacije, višefaznih struktura i površina loma (Youssef, 2022).

Tehnike optičke mikroskopije uključuju svijetlo polje (*bright field*), tamno polje (*dark field*), fazni kontrast, diferencijalni interferencijski kontrast (DIC), polarizovano svjetlo i druge metode (Ardebili and Pecht, 2009).

U poređenju sa elektronskim i drugim tipovima mikroskopa, optički mikroskopi rade bez potrebe za visokim vakuumom ili provodnim materijalom. Nedostatak optičkih mikroskopa je što je

rezolucija ograničena talasnom dužinom vidljive svjetlosti (Ardebili and Pecht, 2009). Rezolucija, označena kao d , povezana je sa talasnom dužinom λ , prema izrazu:

$$d = \frac{\lambda}{2A},$$

gdje je A- numerička apertura objektiva (Ardebili and Pecht, 2009).

3. EKSPERIMENTALNA SEKCIJA

3.1. Materijali i metode

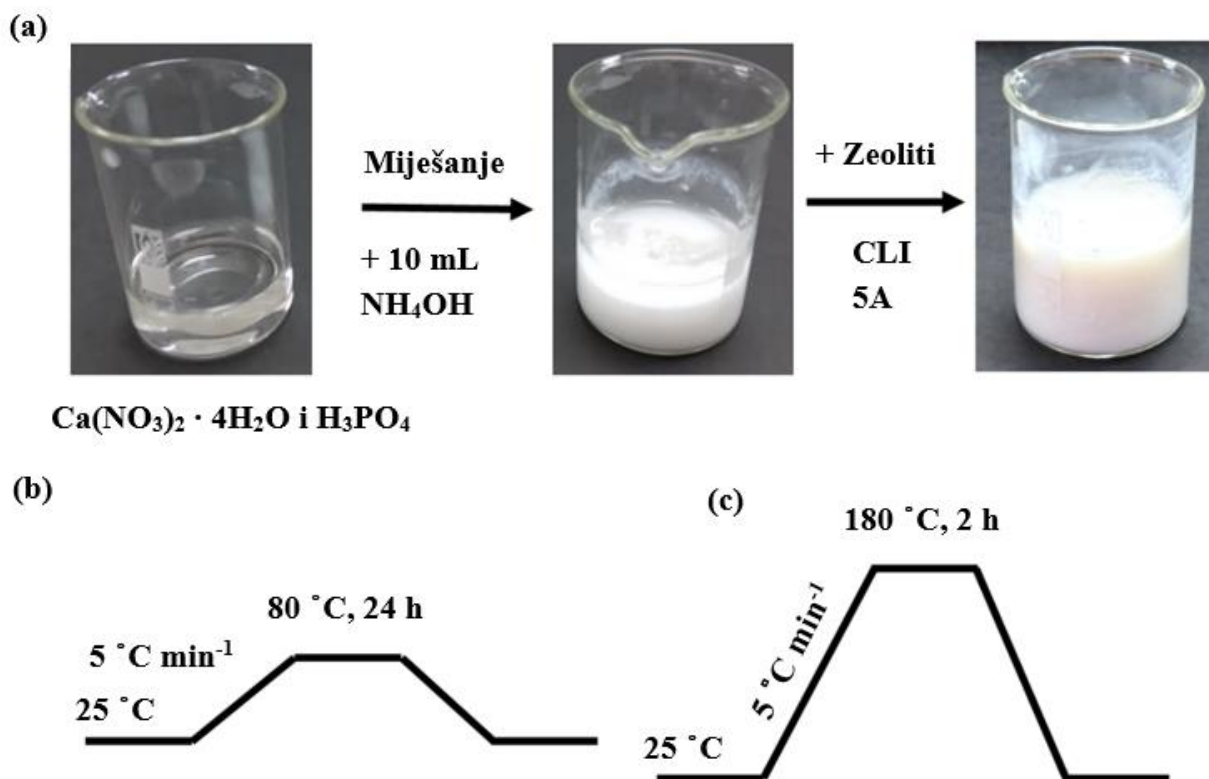
Hemikalije korišćene u ovom radu, uključujući $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 i NH_4OH , bile su analitičkog stepena čistoće i kupljene su od kompanije Gram mol. U studiji su korišćene dvije vrste zeolita: prirodni klinoptilolit (CLI) iz porodice heulandita (HEU) (Kukobat et al., 2022), iz ležišta Novakovići, Srednja Šnjegotina, opština Čelinac u Bosni i Hercegovini. Korišćen je bijeli zeolitski tuf. Zeolit CLI je aktiviran mućkanjem u 1M HCl i sušen na 100 °C tokom 2 sata. Sintetički zeolit 5A iz Linde Type A porodice kupljen je od kompanije *Sigma Aldrich* i korišćen bez dodatne obrade. Dejonizovana voda visoke čistoće korišćena je za pripremu disperzije i hidrotermalnu sintezu sistema zeolit–nHAP. Implantati ‘*Strauman*’ od titanijum-cirkonijum legure sa 85 % titanijuma i 15 % cirkonijuma korišćeni su kao podloga za zeolit–nHAP prevlake.

3.2. Priprema zeolita-nHAP

nHAP je pripremljen poznatom procedurom korišćenjem hidrotermalne metode (Kim et al., 2015). Miješanjem 1M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (8,48 mL) i 1M H_3PO_4 (5,04 mL) dobijen je nHAP sa odnosom Ca/P od 1,60. NH_4OH je korišćen kao izvor OH^- jona za hidrolizu Ca^{2+} u hidrokside, što je dovelo do pretvaranja providnog rastvora u bijelu disperziju hidroksida (Kukobat et al., 2025). Zeoliti CLI i 5A dodati su u rastvor prije dodavanja NH_4OH , a zatim je disperzija miješana 30 minuta na 200 rpm na magnetnoj mješalici. Koncentracije zeolita u nHAP sistemu bile su 0,1 mas.% (0,02352 g), 1,0 mas.% (0,2352 g) i 10,0 mas.% (2,352 g) u odnosu na masu nHAP u sistemu disperzije. Nakon toga, NH_4OH je dodat u višku kako bi se obezbijedila potpuna hidroliza Ca^{2+} jona. Nakon hidrolize, koloidna disperzija je hidrotermalno tretirana u autoklavu na 80 °C tokom 24 sata i na 180 °C tokom 2 sata, radi postizanja rasta kristala i formiranja hidroksiapatita. Disperzije zeolit-nHAP podvrgnute su isparavanju rastvarača na 100 °C, čime je dobijen bijeli čvrsti materijal. Zeolit-nHAP je potom samljeven u avanu i tretiran na 300 °C tokom 2 sata na vazduhu, kako bi se postigla formacija visoko kristalne strukture.

3.3. Nanošenje zeolita-nHAP na implantate legure titanijuma

Nanošenje zeolita-nHAP na implantate legure titanijuma sprovedeno je sprej metodom raspršivanja. Korišćene su disperzije 5A-nHAP, označene kao 0,1 mas.% 5A-nHAP, 1 mas.% 5A-nHAP i 10 mas.% 5A-nHAP, kao i CLI-nHAP, označene kao 0,1 mas.% CLI-nHAP, 1 mas.% CLI-nHAP i 10 mas.% CLI-nHAP. Koloidne disperzije 10 mas.% zeolit-nHAP pripremljene su u etanolu ultrazvučnim tretmanom (ASonic Ultrasonic cleaner, model no.: PRO-20-40kHz). Umjesto vode, korišćen je etanol kako bi se obezbijedilo brzo sušenje zeolita-nHAP na grejnoj ploči. Zatim je 10 mL svake disperzije zeolita-nHAP raspršeno na implantat koji se nalazio na grejnoj ploči na temperaturi od 100 °C. Tokom premazivanja, implantati su ravnomjerno rotirani kako bi se postigao ujednačen nanos. Nakon premazivanja, dobijeni su implantati obloženi zeolitom-nHAP, koji su zatim ispitivani radi boljeg razumijevanja njihovih strukturnih osobina.



Slika 3.1. Sinteza zeolita-nHAP. (a) Priprema zeolita-nHAP. (b) Hidrotermalni tretman zeolita-nHAP na 80 °C tokom 24 sata. (c) Hidrotermalni tretman zeolita-nHAP na 180 °C tokom 2 sata.

3.4. Karakterizacija materijala

Zeolit-nHAP je karakterisan u obliku praha i na površini implantata od Ti-legure radi boljeg razumijevanja njegovih strukturnih svojstava. Implantati su posmatrani pomoću optičkog mikroskopa Zeiss Stemi 508. Svaki implantat je pažljivo mjereno pri uvećanju od 6,3 puta. Površinske funkcionalne grupe zeolita-nHAP su mjerene korišćenjem opreme za Furijeovu transformacionu infracrvenu (FTIR) spektroskopiju BRUKER, Tensor 27, Njemačka. Procenat uklonjenog zeolita/nHAP sa površine implanta je određen uvrtnjem implanta sa prevlakom u papirnu maramicu koja je bila stegnuta silom 10 N. Mase čistih implantata i nakon uvrtnja su određene preciznim vaganjem (Kern, ADJ 100-4), te je procenat uklonjenog zeolita nHAP sa implanta određen prema sljedećem izrazu:

$$\% \text{ uklanjanja} = \left(1 - \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}\right)$$

gdje je m_1 -masa čistog imlanta (mg), m_2 -masa imlanta sa prevlakom (mg) i m_3 -masa imlanta (mg) nakon uvrtnja u papirnu maramicu.

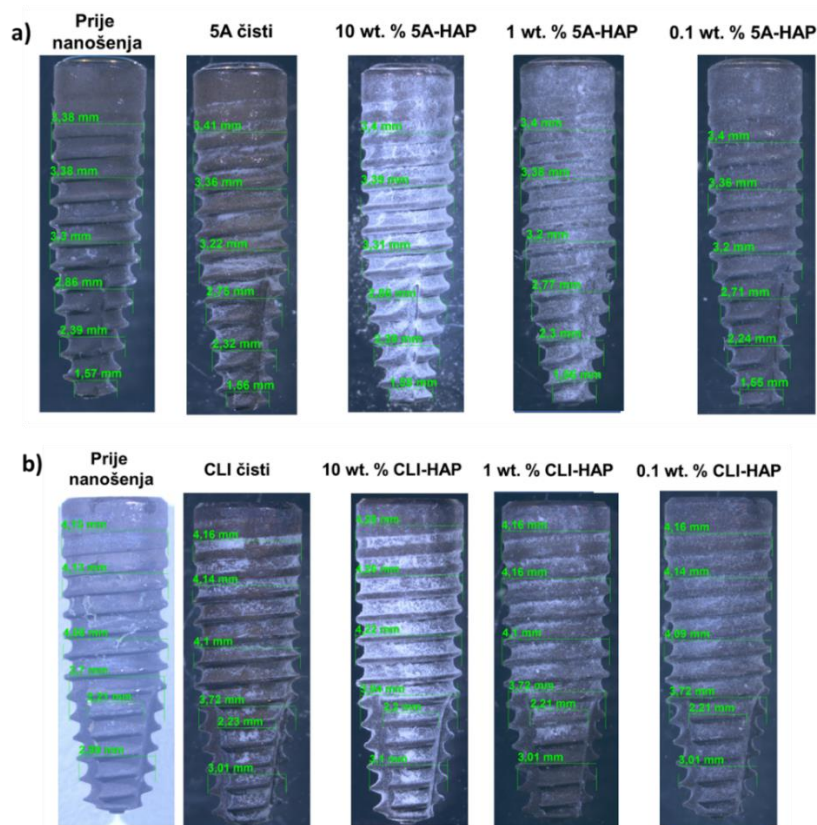
Parametri strukture pora i poroznosti, uključujući ukupnu površinu, zapreminu mikropora i ukupnu zapreminu pora, procijenjeni su na osnovu izoterma adsorpcije N_2 na 77 K mjerenih pomoću analizatora adsorpcije gasa (3P INSTRUMENTS). Ukupna površina je procijenjena korišćenjem *Brunauer-Emet-Telero*ve (BET) teorije (Osterrieth et al., 2022) (Brunauer et al., 1938), uzimajući u obzir monoslojnu adsorpciju N_2 na sistem zeolit-nHAP. Zapremina mikropora, ukupna zapremina pora i površina α_S procijenjene su korišćenjem alfa S (α_S) metode (Gregg and Sing, 1997), koristeći neporozni silicijumski adsorbent kao referencu. Kristalna struktura zeolit-nHAP je okarakterisana pomoću rendgenskog difraktometra (Bruker, Cu K-alpha, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Analiza difrakcionih pikova rasutih od kristalografskih ravni nHAP ili zeolita sprovedena je radi boljeg razumijevanja strukture. Kristalografske ravni su dodijeljene heksagonalnoj kristalnoj rešetki nHAP, dok su širina i visina pikova praćene odnosima zeolit/nHAP. Kristalne veličine su procenjene korišćenjem *Scherrer*-ove (Scherrer, 1912) jednačine kako bi se razumjele promjene strukture zeolita sa povećanjem koncentracije zeolita. Zatezna čvrstoća zeolit-nHAP sistema je procenjena pomoću dinamometra Shimadzu AGS-X 10 KN u režimu kompresije. *Young*-ov modul elastičnosti, granica tečenja i granična čvrstoća su procenjene iz krivih naprezanja i deformacije.

Informacije dobijene karakterizacijom poslužile su za bolje razumijevanje strukture zeolita-nHAP za buduću primjenu u premazima za zubne implantate.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Nanoporozne prevlake na implantatima legure Ti

Nanoporozne prevlake zeolit-HAP nanosene na implantate legure Ti su jednoličnog oblika. Prevlake su homogeno nanosene sprej prskanjem, što se može uočiti malim povećanjem debljine implanta nakon nanošenja prevlake. Naime, debljina navoja se povećala do $\sim 20 \mu\text{m}$ nakon nanošenja prevlaka. Takođe, vizuelno se može uočiti promjenu boje implanta prije i nakon nanošenja prevlaka iz koloidnih disperzija koncentracija 0,1 – 10 mas. % zeolita 5A i CLI. Prevlake imaju prilično jednoličnu boju, što ukazuje na uniformno prijanjanje 5A na hidrofilnu podlogu Ti legure (Shao et al., 2022). Hidrofilnost površine implanata ukazuje da zeolit-HAP struktura ima afinitet da se uniformno veže na površinu zbog prisustva elektrostatičkih sila na međupovršini.



Slika 4.1. Tanke prevlake zeolit-HAP na implantima legure Ti. (a) Implantati legure Ti na koje je nanosena zeolit 5A-nHAP struktura. (b) Implanti legure Ti na koje je nanosena CLI-nHAP struktura. Implantati obloženi čistim nHAP, 5A i CLI zeolitima služe za poredjenje.

Testiranje putem uvrtnja implantata sa prevlakom zeolit-nHAP pokazalo je da je zeolit 5A potpuno uklonjen sa površine implanta, dok povećanjem koncentracije 5A u masi nHAP, procenat uklonjenog 5A-nHAP je najmanji kod 1,0 mas.% (tabela 4.1). S druge strane, zeolit CLI se uklanja sa površine implanta 50%, dostižući minimalnu količinu uklonjenog CLI-nHAP kod koncentracije 1,0 mas.%. Neočekivan je rezultat da zeoliti 5A i CLI -nHAP dostižu najmanje količine uklanjanja (tabela 4.2), tj. najviše zaostaju na površini implantata kod koncentracija 1,0 mas.%. Ovo ukazuje da se formirala hibridna struktura zeolit-nHAP koja ima najviše mjesta dostupnih za adsorpciju na implante legure Ti.

Tabela 4.1. Procenat uklanjanja 5A-nHAP sa površine implantata nakon uvrtnja u papirnu maramicu pod djelovanjem sile 10 N.

Materijal	Masa implanta (mg)	Masa implanta sa 5A-nHAP prevlakom (mg)	Masa implanta nakon uvrtnja (mg)	Procenat obrisane prevlake (%)
5A	316,4	318,0	316,40	100,00
0,1 mas.% 5A-nHAP	316,4	318,0	316,30	43,75
1,0 mas.% 5A-nHAP	316,4	318,0	317,39	38,12
10,0 mas.% 5A-nHAP	316,4	318,0	317,03	60,25

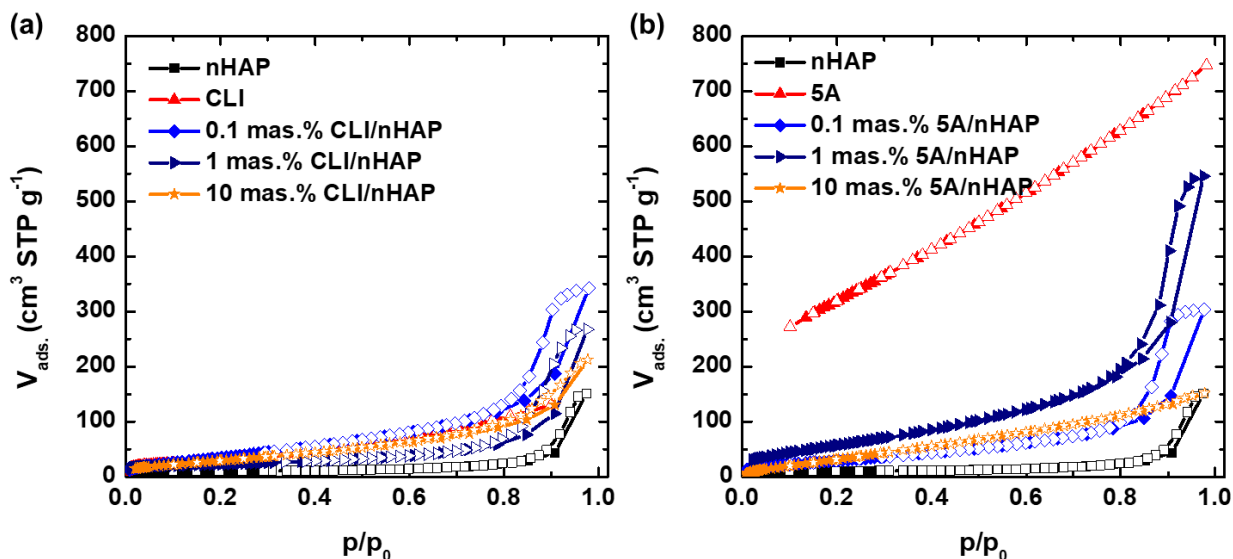
Tabela 4.2. Procenat uklanjanja CLI-nHAP sa površine implantata nakon uvrtnja u papirnu maramicu pod djelovanjem sile 10 N.

Materijal	Masa implanta (mg)	Masa implanta sa CLI-nHAP prevlakom (mg)	Masa implanta nakon uvrtnja (mg)	Procenat obrisane prevlake (%)
CLI	384,20	385,00	384,60	50,00
0,1 mas.% CLI-nHAP	384,20	385,70	385,10	40,00
1,0 mas.% CLI-nHAP	384,20	385,60	385,40	14,30
10,0 mas.% CLI- nHAP	384,20	385,60	385,25	25,00

4.2. Poroznost CLI- i 5A-nHAP prevlaka

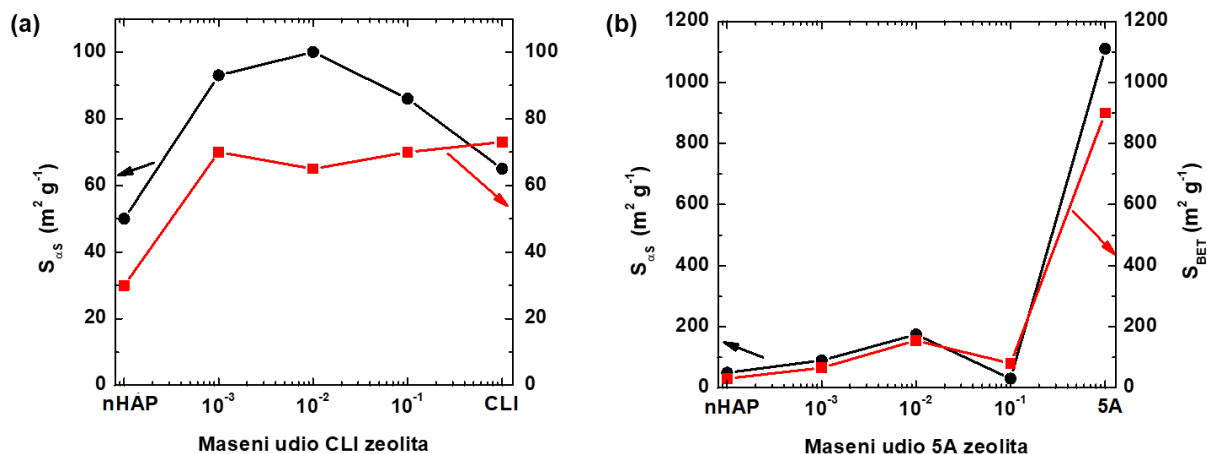
Poroznost je važna za pripremu efikasnih prevlaka za implantate zbog podsticanja ćelijske adhezije i proliferacije (Zarrintaj et al., 2020). Poroznost na površinama implantata može povećati površinsku aktivnost, stimulišući vezivanje za kost (Wang et al., 2022). Zeolit-nHAP prevlake na implantatima legure Ti su ispitivani korišćenjem adsorpcije N_2 na 77 K, kao potencijalno efikasan materijal za buduće prevlake implantata (slika 4.2.). Sam nHAP je neporozan, pokazujući skoro linearno povećanje adsorpcije N_2 u odnosu na relativni pritisak, dok se adsorpcija pri p/p^0 na > 0.9 javlja zbog kapilarne kondenzacije. CLI zeolit ima najveću adsorpciju N_2 od skoro $20 \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$ zbog prisustva mikropora, dok histerezisni jaz pri relativnom pritisku od $\sim 0,4$ dolazi od mezopora koje nastaju iz intrakristalnog prostora između čestica CLI zeolita (slika 4.2.a). Tokom rasta kristala CLI/nHAP, oblik izoterma adsorpcije N_2 se blago mijenja. Količina adsorbovanog N_2 u oblasti niskog relativnog pritiska se ne mijenja značajno, što ukazuje na očuvanje mezopora, dok histerezisni razmak pri relativnom pritisku od 0,4 nestaje, što ukazuje da nHAP ispunjava mezopore. S druge strane, zeolit 5A je mikroporozan, dostižući adsorpciju N_2 od skoro $300 \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$, bez histereze u oblasti srednjeg relativnog pritiska, što pokazuje odsustvo mezopora (slika 4.2.b). Tokom rasta kristala 5A sa nHAP-om, količina adsorbovanog N_2 u oblasti niskog relativnog

pritisaka značajno se smanjio, što ukazuje na to da su mikropore zatvorene zbog adsorpcije Ca^{2+} i PO_4^{3-} jona unutar pora, što dovodi do rasta kristala nHAP-a i efekta blokiranja mikropora.



Slika 4.2. Izoterme adsorpcije N_2 na 77 K. (a) CLI/nHAP pri masenom procentu CLI od 0,1; 1,0 i 10 mas.%. (b) 5A/nHAP pri masenom procentu 5A od 0,1; 1,0 i 10 mas.%. Čiste komponente nHAP, CLI i 5A korišćene su kao reference.

Parametri površine i poroznosti dobijeni iz izoterma adsorpcije N_2 na 77 K pokazuju tendenciju rasta sa masenim udjelom zeolita. nHAP ima površinu od $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pomoću αS i $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pomoću BET metode. Povećanje masenog udjela CLI zeolita dovodi do povećanja ukupne površine. Ukupna površina CLI/nHAP pri koncentraciji od 1,0 mas.% CLI zeolita dostigla je maksimalnu BET površinu od $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ i αS površinu od $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (slika 4.3.a, tabela 4.3.). Slična tendencija se javlja i kod 5A/nHAP sistema, dostižući površine i do $175 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pomoću αS i $155 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pomoću BET metoda pri koncentraciji od 1,0 mas.% 5A zeolita (slika 4.3.b, tabela 4.4.). Parametri poroznosti, uključujući ukupnu zapreminu pora i zapreminu mikropora, pokazuju vrhunac pri koncentraciji od 1,0 mas.% zeolita u sistemu. Maksimalna poroznost ukazuje na prisustvo intermedijarne strukture zeolit/nHAP i moguću orijentaciju nHAP kristala u blizini kristala zeolita, što daje najveću poroznost.



Slika 4.3. Ukupna specifična površina izračunata korišćenjem αS i BET metoda. (a) Ukupne površine CLI-nHAP u odnosu na maseni udio CLI zeolita. (b) Ukupne površine 5A-nHAP u odnosu na maseni udio 5A zeolita.

Tabela 4.3. Parametri površine i poroznosti za CLI, nHAP i CLI/nHAP pri masenim koncentracijama od 0,1; 1,0 i 10,0 mas.%.

Parametar	nHAP	CLI	0,1 mas.% CLI/nHAP	1,0 mas.% CLI/nHAP	10,0 mas.% CLI/nHAP
$S_{\alpha S} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$	50	65	93	100	86
$S_{BET} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$	30	73	70	65	70
$V_{Mic.} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	0,010	0,003	-	0,004	-
$V_{Tot.} \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	0,060	0,140	0,140	0,060	0,100

Tabela 4.4. Parametri površine i poroznosti za 5A, nHAP i 5A/nHAP pri masenim koncentracijama od 0.,1; 1,0 i 10,0 mas.%.

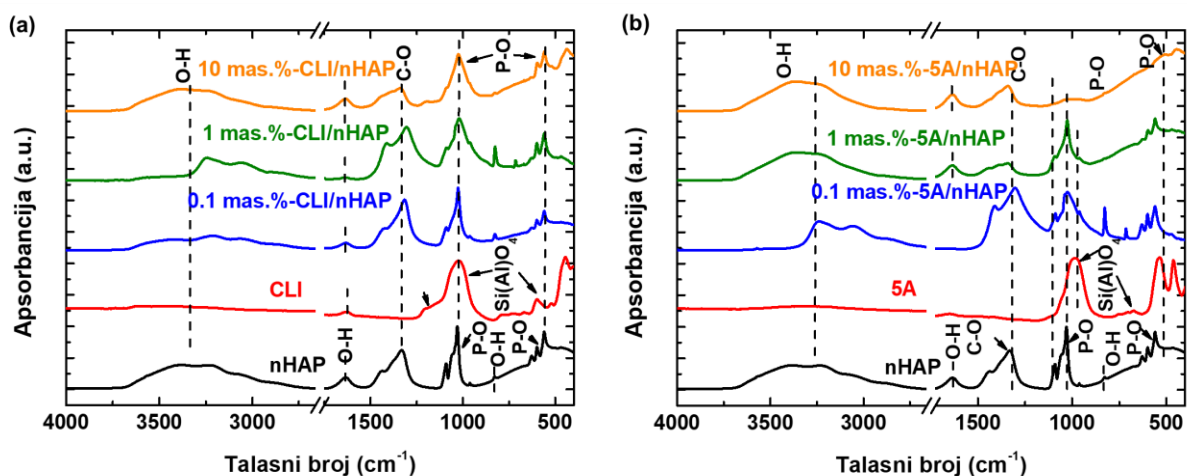
Parametar	nHAP	5A	0,1 mas.% 5A/nHAP	1,0 mas.% 5A/nHAP	10,0 mas.% 5A/nHAP
S_{aS} ($m^2 g^{-1}$)	50	1110	90	175	30
S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	30	900	66	155	80
$V_{Mic.}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,010	0,140	-	-	-
$V_{Tot.}$ ($cm^3 g^{-1}$)	0,060	1,080	0,11	0,26	0,20

4.3. Kristalnost i struktura CLI- i 5A-nHAP prevlaka

Zeolit/nHAP prevlake na implantatima legure Ti imaju kristalnu strukturu koja potiče od nHAP-a i zeolita. Kristal nHAP-a ima heksagonalnu strukturu prema karakterističnim difrakcionim pikovima (002), (210), (211), (112), (301), (310), (222), (213) i (004) (slika 4.4.). Difraktogrami nHAP-a slični su hidroksiapatitu u masi, pokazujući pomjeranja i širenja pikova usljed razlika u veličini kristala (Kawsar et al., 2024). CLI zeoliti su visoko kristalni i pokazuju difrakcione pikove koji potiču od CLI zeolita, kao i primijesa heulandita i kvarca (slika 4.4.a) (Lüle Şenöz, 2017). CLI/nHAP sistem ima pretežno kristalnu fazu heksagonalnog nHAP-a, dok se kristalografske ravni (211), (112) i (301) preklapaju pri koncentraciji od 0,1 mas. % CLI zeolita. Kako se koncentracija CLI zeolita povećava, intenzitet difrakcionih pikova nHAP-a opada, dok pikovi CLI zeolita rastu, sa izraženim preklapanjem pikova na kristalografskim ravnima (211), (112) i (301) (slika 4.4.a). Hibridna struktura koja pokazuje izražene kristalografske ravni CLI i nHAP pri 1,0 mas. % upućuje na postojanje nHAP nanokristala međusobno povezanih unutar porozne strukture CLI zeolita. Visoka koncentracija CLI zeolita od 10,0 mas. % u CLI/nHAP sistemu dovodi do potpunog prekrivanja površina nHAP-a, formirajući fizičku smjesu.

značajno su pod uticajem poroznosti zeolita. Kristali nHAP-a formirani su u blizini spoljašnjih površina zeolita, stvarajući kraće nanokristale. Razlike u kristalnim strukturama između CLI i 5A zeolita mogu se pripisati razlikama u obliku čestica. CLI zeoliti imaju slojevit, nepravilnu morfologiju (Liang et al., 2021), dok 5A zeoliti posjeduju pravilne oblike čestica (Liu et al., 2019).

FTIR spektri su služili za karakterizaciju površinske hemije nakon uvođenja nHAP-a u zeolite. nHAP ima istaknute trake od P–O vibracija u PO_4^{3-} grupi na 1029 cm^{-1} , 570 cm^{-1} , 606 cm^{-1} , C–O vibracije na 1330 cm^{-1} i O–H vibracije na 828 cm^{-1} (slika 4.5.) (Sahana et al., 2013). Vibracije se pripisuju stehiometrijskoj heksagonalnoj kristalnoj strukturi hidroksiapatita. Apsorpcioni pikovi na 1638 cm^{-1} odgovaraju vibracijama savijanja O–H iz H_2O u intrakristalnim šupljinama nHAP-a i nanoporama CLI i 5A zeolita. Široki pik na $\sim 3025\text{ cm}^{-1}$ potiče od O–H vibracija vode u strukturi nHAP-a.



Slika 4.5. FTIR spektri zeolit/nHAP sistema. (a) CLI/nHAP sistem sa referentnim spektrima nHAP-a i CLI zeolita. (b) 5A/nHAP sistem sa referentnim spektrima nHAP-a i 5A zeolita.

CLI zeoliti imaju karakteristične pikove iz Si (Al)-O okvira. Pik na 1200 cm^{-1} potiče od spoljašnjih vibracija između SiO_4 i AlO_4 tetraedara, dok pik koji potiče od unutrašnjih veza između SiO_4 i AlO_4 tetraedra pojavljuje se na 1022 cm^{-1} (slika 4.5.a) (Aloulou et al., 2017). Pikovi na 790 i 721 cm^{-1} potiču od simetričnog istezanja unutrašnjih tetraedara, dok pikovi na 674 i 606 cm^{-1} potiču od simetričnog istezanja spoljašnjih veza tetraedra (Aloulou et al., 2017). Povećanje koncentracije CLI zeolita sa $0,1$ na $10\text{ mas.}\%$ dovodi do promjena u vibracionim modovima glavnih sastojaka CLI/nHAP sistema, kao što su P–O i Si(Al)–O veze. Proširenje Si(Al)–O pika dolazi uslijed

interakcija sa PO_4^{3-} grupama iz nHAP-a. Najveća površina ispod vibracionih traka Si(Al)–O i P–O javlja se pri koncentraciji od 1 mas.% CLI zeolita. S druge strane, 5A zeolit pokazuje slične vibracione pikove Si(Al)–O na 991 cm^{-1} od asimetričnog i 762 cm^{-1} od simetričnog istezanja, dok pik na 461 cm^{-1} potiče od deformacija u Si (Al) – O tetraedrima (slika 4.5.b) (Nascimento et al., 2021). Formiranje hibridne strukture 5A/nHAP dovodi do promjena u intenzitetu vibracionih modova Si(Al)–O i P–O pri povećanju koncentracije 5A zeolita od 0,1 do 10 mas.%. Pik koji se preklapa između Si(Al)–O i P–O potiče od unutarstrukturnog rasta nHAP-a na 5A zeolitima. Ova preklapljenost postaje oštra i poprima oblik P–O trake, a pri 10 mas.% nestaje. Intermedijarna 5A/nHAP struktura pri 1 mas.% 5A zeolita sugerira da nHAP kristali prekrivaju površinu 5A zeolita, formirajući hibridnu strukturu sa povećanom specifičnom površinom zahvaljujući dodatnoj međufaznoj poroznosti. Dalje dodavanje 5A zeolita u nHAP uzrokuje značajno smanjenje intenziteta traka Si(Al)–O i P–O zbog preklapanja pri sličnim vibracionim modovima, što ukazuje na prisustvo jakih interakcija. Strukturna analiza pokazuje prisustvo interakcija i formiranje zeolit/nHAP strukture sa poboljšanom poroznošću na površini implantata, što je obećavajuće za adheziju i diferencijaciju ćelija.

Prilog 1. Parametri kristalnosti za CLI, nHAP i CLI/nHAP sisteme izračunati na osnovu XRD šema. Veličina kristala (L) je izračunata pomoću *Scherrer* jednačine, dok je međuslojno rastojanje (d) izračunato pomoću *Bragg*-ovog zakona. *hkl* označava *Miller*-ove indekse, dok zvjezdica (*) označava preklapanje vrhova.

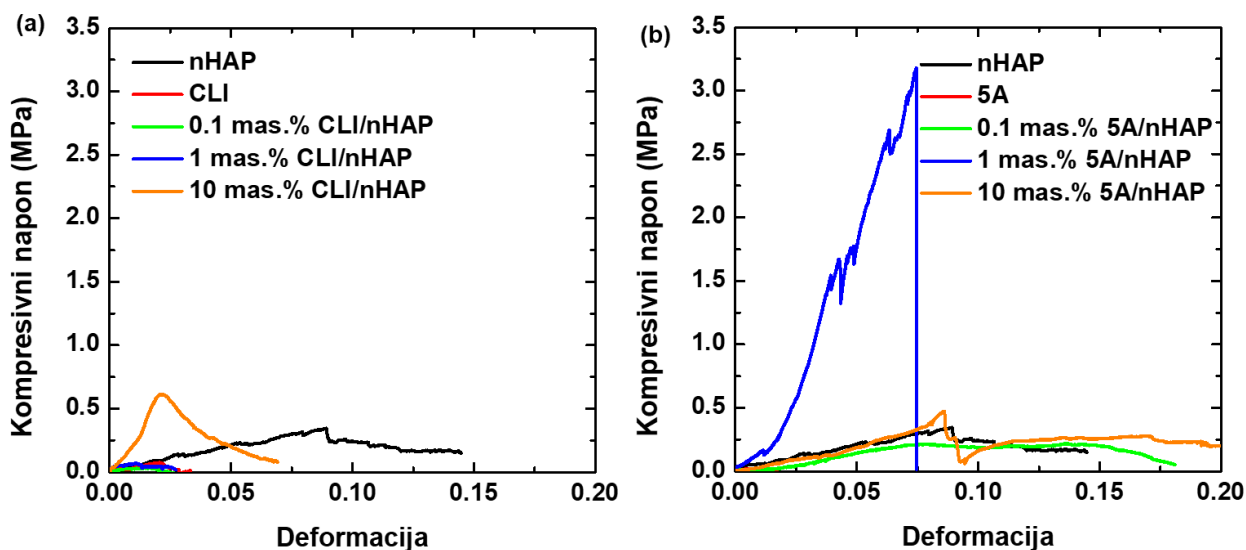
<u>nHAP</u>			<u>CLI</u>			<u>0,1 mas.% CLI/nHAP</u>				<u>1,0 mas.% CLI/nHAP</u>				<u>10,0 mas.% CLI/nHAP</u>			
hkl	L (nm)	d (nm)	hkl	L (nm)	d (nm)	hkl	Material	L (nm)	d (nm)	hkl	Material	L (nm)	d (nm)	hkl	Mater.	L (nm)	d (nm)
002	37,73	0,35	-	23,31	0,91	002	*	30,18	0,35	-	CLI	26,84	0,91	-	CLI	28,58	0,91
210	30,38	0,31	-	38,56	0,80	210	nHAP	21,20	0,31	-	CLI	44,34	0,80	-	CLI	36,95	0,81
211	23,53	0,28	-	33,06	0,52	211	*	9,27	0,28	-	CLI	28,80	0,52	-	CLI	15,51	0,40
112	27,88	0,27	-	15,25	0,40	112	*	14,84	0,27	-	CLI	16,66	0,40	002	*	18,11	0,35
301	34,18	0,26	-	31,37	0,32	301	*	20,06	0,26	-	CLI	34,77	0,36	-	CLI	32,49	0,32
310	26,81	0,23	-	14,74	0,30	310	nHAP	11,73	0,23	002	*	18,87	0,34	-	CLI	14,74	0,30
222	28,27	0,19	-	34,00	0,28	222	nHAP	16,29	0,19	-	CLI	34,99	0,32	211	*	11,62	0,28
213	28,57	0,18				213	nHAP	19,43	0,18	-	CLI	17,92	0,30	112	*	9,58	0,27
004	32,89	0,17				004	nHAP	25,30	0,17	211	*	20,86	0,28	301	*	22,51	0,26
										112	*	23,00	0,27	310	nHAP	8,85	0,23
										301	*	26,37	0,26	222	nHAP	10,92	0,19
										310	nHAP	21,82	0,23	213	nHAP	17,66	0,18
										222	nHAP	10,45	0,19	004	nHAP	20,55	0,17
										213	nHAP	19,35	0,17				

Prilog 2. Parametri kristalnosti za 5A, nHAP i 5A/nHAP sisteme izračunati na osnovu XRD šema. Veličina kristala (L) je izračunata pomoću *Scherrer* jednačine, dok je međuslojno rastojanje (d) izračunato pomoću *Bragg*-ovog zakona. *hkl* označava *Miller*-ove indekse, dok zvjezdica (*) označava preklapanje vrhova.

<u>nHAP</u>			<u>5A</u>			<u>0.1 mas.% 5A/nHAP</u>				<u>1 mas.% 5A/nHAP</u>				<u>10 mas.% 5A/nHAP</u>			
hkl	L (nm)	d (nm)	hkl	L (nm)	d (nm)	hkl	Material	L (nm)	d (nm)	hkl	Mater. (nm)	L (nm)	d (nm)	hkl	Mater. (nm)	L (nm)	d (nm)
002	37,73	0,35	110	73,84	0,88	002	nHAP	37,73	0,35	002	nHAP	23,22	0,35	110	5A	40,28	0,88
210	30,38	0,31	111	68,30	0,72	210	nHAP	19,81	0,31	211	nHAP	5,37	0,28	111	5A	40,36	0,72
211	23,53	0,28	210	74,28	0,55	211	nHAP	11,47	0,28	301	*	13,18	0,26	210	5A	46,91	0,55
112	27,88	0,27	221	59,90	0,41	112	nHAP	15,34	0,27	310	nHAP	19,56	0,23	221	5A	40,84	0,41
301	34,18	0,26	331	56,38	0,37	301	*	24,94	0,26	222	nHAP	11,58	0,19	331	5A	42,96	0,37
310	26,81	0,23	320	64,70	0,34	310	nHAP	15,14	0,23	213	nHAP	12,14	0,18	320	5A	41,18	0,34
222	28,27	0,19	321	60,51	0,33	222	nHAP	19,22	0,19	004	nHAP	18,61	0,17	321	5A	41,26	0,33
213	28,57	0,18	410	57,09	0,30	213	nHAP	23,70	0,18					410	5A	50,74	0,30
004	32,89	0,17	332	51,28	0,26	004	nHAP	27,41	0,17					332	5A	38,46	0,26
			550	35,13	0,17									550	5A	32,80	0,17

4.4. Mehanička čvrstoća prevlaka na implantatima

Ispitivana su mehanička svojstva prevlaka, naglašavajući važnost mehaničke čvrstoće zeolit/nHAP materijala kao što su sposobnost podnošenja opterećenja, stabilnost i otpornost na habanje. Čvrstoća na pritisak varira u zavisnosti od vrste zeolita korišćenog za prevlake na implantima (slika 4.6.). CLI/nHAP zeolitne prevlake imaju graničnu čvrstoću u rasponu od 0,04 do 0,61 MPa. Granica razvlačenja i *Young*-ov modul takođe pokazuju tendenciju rasta sa povećanjem koncentracije CLI zeolita (tabela 4.5). CLI/nHAP pokazuje relativno krto ponašanje, pokazujući padove kompresionog naprezanja u odnosu na čvrstoću.



Slika 4.6. Krive naprezanje-deformacija nHAP, CLI i CLI/nHAP. (a) Kompresivni napon-deformacija za CLI/nHAP. (b) Kompresivni napon-deformacija za 5A/nHAP.

Tabela 4.5. Parametri mehaničkih svojstava, uključujući *Young*-ov modul elastičnosti, graničnu čvrstoću i granicu razvlačenja za CLI/nHAP sa referentnim CLI i nHAP zeolitima.

Materijal	<i>Young</i> -ov modul (MPa)	Granična čvrstoća (MPa)	Granica razvlačenja (MPa)
nHAP	39.46	0.086	0.059
CLI	1.62	0.075	0.019
0.1 mas.%-CLI/nHAP	3.42	0.04	0.025
1.0 mas.%-CLI/nHAP	10.90	0.18	0.091
10.0 mas.%-CLI/nHAP	23.54	0.61	0.52

Tabela 4.6. Parametri mehaničkih svojstava, uključujući *Young*-ov modul elastičnosti, graničnu čvrstoću i granicu tečenja za 5A/nHAP sa referentnim 5A i nHAP zeolitima.

Materijal	<i>Young</i> -ov modul (MPa)	Granična čvrstoća (MPa)	Granica razvlačenja (MPa)
nHAP	39.46	0.086	0.059
5A	3.40	0.021	0.014
0.1 mas.%-5A/nHAP	4.97	0.22	0.014
1.0 mas.%-5A/nHAP	14.35	3.17	0.16
10.0 mas.%-5A/nHAP	2.36	0.48	0.059

Sistem zeolita 5A/nHAP ima vrhunac na zateznoj čvrstoći od 3,17 MPa pri koncentraciji 1,0 tež.% zeolita 5A. Granica razvlačenja i *Young*-ov modul prate slične tendencije kao i granična čvrstoća. Hibridna struktura zeolita/nHAP-a ima ojačanu strukturu zbog mogućeg formiranja isprepletene strukture. Kombinacija zeolita sa nHAP-om donosi nove mogućnosti u formiranju hibridnih materijala koji pokazuju obećavajuća mehanička svojstva za primjenu u prevlakama implantata.

5. ZAKLJUČAK

Priprema disperzibilnih hibridnih materijala zeolit/nHAP za izradu tankih prevlaka predstavlja jedan od naučnih i tehnoloških izazova u oblasti prevlaka za stomatološke implantate. Formiranje međufazne strukture sastavljene od nHAP-a koji raste i ugrađuje se u zeolite trebalo bi da stvori nanoporoznost na međupovršinama između nHAP-a i CLI zeolita. Ove nanopore bi mogle imati značajnu ulogu u stimulaciji rasta ćelija koje formiraju kost, kao i da djeluju antimikrobno. Dakle, osnovni cilj ovog rada bio je pripremiti disperzibilni materijal zeolit/nHAP pogodan za sprej prevlačenje implantata legure Ti. Ovaj rad je pokazao mogućnost uspješnog nanošenja implantatnih prevlaka metodom sprej prevlačenja, što je dovelo do sljedećih zaključaka:

- Priprema stabilnih koloidnih disperzija u etanolu i njihovo nanošenje na zagrijanu ploču, čime se formiraju čvrste tanke prevlake debljine do $\sim 20 \mu\text{m}$;
- Zeolit/nHAP je bio relativno čvrsto vezan za površinu implantata, što je utvrđeno grebanjem prevlaka sa implantata;
- Procenat uklonjenih prevlaka varirao je u zavisnosti od vrste zeolita i procenta zeolita, dostižući procenat uklanjanja 14,30% za CLI/nHAP i 38,12% za 5A/nHAP kod koncentracije zeolita 1,0 mas. %;
- Poroznost i struktura pora su karakterisane pomoću adsorpcije azota na 77 K, što je pokazalo prisustvo male količine mikropora. Poroznost je povećana pri koncentraciji CLI i 5A zeolita sa nHAP-om od 1,0 mas. %;
- Maksimalne ukupne specifične površine iznosile su $100 \text{ m}^2/\text{g}$ (αS) i $65 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET) za prevlake sa CLI zeolitom, te $175 \text{ m}^2/\text{g}$ (αS) i $155 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET) za prevlake sa 5A zeolitom pri koncentraciji od 1,0 mas. % svakog zeolita;
- XRD pokazuje visok stepen kristalnosti sistema zeolit/nHAP, što dovodi do smanjenja veličine kristala sa koncentracijom nHAP;
- FTIR spektroskopija ukazuje na prisustvo glavnih funkcionalnih grupa poput PO_4^{3-} , O–H i C–O u CLI/nHAP i 5A/nHAP sistemima, što je značajno za adheziju na implantate;
- Mehanička čvrstoća CLI/nHAP i 5A/nHAP implantatnih prevlaka je relativno visoka, posebno kod međusobno povezane strukture zeolita i nHAP-a.

U istraživanju je dobijena optimalna hibridna struktura CLI/nHAP i 5A/nHAP za prevlačenje implantata, koja ima integrisanu strukturu sa poroznošću, kristalnošću i antimikrobnom aktivnošću, što je čini obećavajućom za buduće primjene u prevlakama za implantate.

6. LITERATURA

- Aloulou, H., Bouhamed, H., Ghorbel, A., Amar, R.B., Khemakhem, S., 2017. Elaboration and characterization of ceramic microfiltration membranes from natural zeolite: application to the treatment of cuttlefish effluents. *Desalination Water Treat.* 95, 9–17.
<https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21348>
- Ardebili, H., Pecht, M., 2009. Encapsulation technologies for electronic applications, *Materials and processes for electronic applications*. William Andrew Elsevier, Oxford.
- Aziz, F., Ismail, A.F., 2015. Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 39, 416–425. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.05.019>
- Baldelli, A., Ou, J., Li, W., Amirfazli, A., 2020. Spray-On Nanocomposite Coatings: Wettability and Conductivity. *Langmuir* 36, 11393–11410.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01020>
- Bedi, R.S., Chow, G., Wang, J., Zanello, L., Yan, Y.S., 2012. Bioactive Materials for Regenerative Medicine: Zeolite-Hydroxyapatite Bone Mimetic Coatings. *Adv. Eng. Mater.* 14, 200–206. <https://doi.org/10.1002/adem.201100170>
- Bergström, J., 2015. Experimental Characterization Techniques, in: *Mechanics of Solid Polymers*. Elsevier, pp. 19–114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31150-2.00002-9>
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Coudert, F., 2020. Prikaz načina na koji se struktura mordenitnog zeolita (MOR okvir) formira spajanjem SiO₄ tetraedra.
- Frederichi, D., Scaliante, M.H.N.O., Bergamasco, R., 2021. Structured photocatalytic systems: photocatalytic coatings on low-cost structures for treatment of water contaminated with micropollutants—a short review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 23610–23633.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-10022-9>
- Fu, F., Fan, M. (Eds.), 2017. Advanced high strength natural fibre composites in construction, *Woodhead publishing series in composites science and engineering*. Woodhead Publishing, London.
- Gregg, S.J., Sing, K.S., 1997. Adsorption, surface area and porosity, 2. ed., 4. print. ed. Academic Pr, London.
- Ismail, A.F., 2015. Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic. Springer International Publishing AG, Cham.
- Jagdishbhai Patel, M., Baishya, H., Kant Gupta, R., Garai, R., Krishnan Iyer, P., 2022. Thin Film Solution Processable Perovskite Solar Cell, in: Sharma, P., Kumar, A. (Eds.), *Recent Advances in Multifunctional Perovskite Materials*. IntechOpen.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.106056>
- Jia, R., Li, K., Li, J., Yi, D., Ding, Y., Yang, G., Zheng, X., 2024. Surface Modification of Hydroxyapatite Coating for Enhanced Antibiotic Therapy. *Coatings* 14, 477.
<https://doi.org/10.3390/coatings14040477>
- Karampour, H., Parsa, M.A., Moghadam, A.H., Pourhasan, B., Ashiri, R., 2022. Facile solution-based synthesis of impurity-free hydroxyapatite nanocrystals at ambient conditions. *J. Mater. Res. Technol.* 16, 656–674. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.028>
- Kawsar, Md., Hossain, Md.S., Bahadur, N.M., Ahmed, S., 2024. Synthesis of nano-crystallite hydroxyapatites in different media and a comparative study for estimation of crystallite

- size using Scherrer method, Halder-Wagner method size-strain plot, and Williamson-Hall model. *Heliyon* 10, e25347. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25347>
- Kim, H.-L., Jung, G.-Y., Yoon, J.-H., Han, J.-S., Park, Y.-J., Kim, D.-G., Zhang, M., Kim, D.-J., 2015. Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite/alginate/chitosan composite scaffolds for bone tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C* 54, 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.04.033>
- Kordala, N., Wyszowski, M., 2024. Zeolite Properties, Methods of Synthesis, and Selected Applications. *Molecules* 29, 1069. <https://doi.org/10.3390/molecules29051069>
- Król, M., 2020. Natural vs. Synthetic Zeolites. *Crystals* 10, 622. <https://doi.org/10.3390/cryst10070622>
- Kukobat, R., 2023. Uvod u nanomaterijale i nanotehnologije. Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet.
- Kukobat, R., Škrbić, R., Jovičić, S., Matičić, M., Stojmenovski, A., Bulajić, M., Marin, S., Bodroža, D., Stević, D., Atlagić, S.G., Ignjatović, N., Vallejos-Burgos, F., Mercadelli, E., Ponti, J., Fumagalli, F., Valsesia, A., 2025. Graphene nanowindows as a basis for creating mechanically robust nanohydroxyapatite bone lamellar scaffolds. *Carbon* 243, 120589. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2025.120589>
- Kukobat, R., Škrbić, R., Massiani, P., Baghdad, K., Launay, F., Sarno, M., Cirillo, C., Senatore, A., Salčin, E., Atlagić, S.G., 2022. Thermal and structural stability of microporous natural clinoptilolite zeolite. *Microporous Mesoporous Mater.* 341, 112101. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112101>
- Lee, M., 2017. X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications, 1st ed. Apple Academic Press, Oakville, ON : Apple Academic Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/b19936>
- Li, Y., Cai, Y., Chen, T., Bao, X., 2022a. Zeolites: A series of promising biomaterials in bone tissue engineering. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 10, 1066552. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1066552>
- Li, Y., Cai, Y., Chen, T., Bao, X., 2022b. Zeolites: A series of promising biomaterials in bone tissue engineering. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 10, 1066552. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1066552>
- Liang, T., Wang, B., Fan, Z., Liu, Q., 2021. A facile fabrication of superhydrophobic and superoleophilic adsorption material 5A zeolite for oil–water separation with potential use in floating oil. *Open Phys.* 19, 486–493. <https://doi.org/10.1515/phys-2021-0050>
- Liu, J., Yang, X., Wang, C., Ye, L., Sun, H., 2019. Synthesis of hierarchical 5A zeolites to improve the separation efficiency of n-paraffins. *Adsorpt. Sci. Technol.* 37, 530–544. <https://doi.org/10.1177/0263617419850226>
- Lüle Şenöz, G.M., 2017. REMOVAL OF BASIC DYES FROM WASTEWATER BY USING NATURAL ZEOLITE: KINETIC AND EQUILIBRIUM STUDIES. *NWSA Acad. J.* 12, 130–139. <https://doi.org/10.12739/NWSA.2017.12.3.2A0120>
- M., E., 2011. Hydroxyapatite-Based Materials: Synthesis and Characterization, in: Fazel, R. (Ed.), *Biomedical Engineering - Frontiers and Challenges*. InTech. <https://doi.org/10.5772/19123>
- Marie, E., Torbjörn, W., 2007. Surface Analytical Techniques Applied to Cleaning Processes, in: *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*. Elsevier, pp. 747–789. <https://doi.org/10.1016/B978-044451664-0/50023-1>

- Mohd Pu'ad, N.A.S., Abdul Haq, R.H., Mohd Noh, H., Abdullah, H.Z., Idris, M.I., Lee, T.C., 2020. Synthesis method of hydroxyapatite: A review. *Mater. Today Proc.* 29, 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.536>
- Nascimento, B.O., Dos Santos, B.F., Maia, D.A.S., De Melo, D.C., Vilarrasa-Garcia, E., Torres, A.E.B., Bastos-Neto, M., Azevedo, D.C.S., 2021. Water adsorption in fresh and thermally aged zeolites: equilibrium and kinetics. *Adsorption* 27, 1043–1053. <https://doi.org/10.1007/s10450-021-00331-x>
- Osterrieth, J.W.M., Rampersad, J., Madden, D., Rampal, N., Skoric, L., Connolly, B., Allendorf, M.D., Stavila, V., Snider, J.L., Ameloot, R., Marreiros, J., Ania, C., Azevedo, D., Vilarrasa-Garcia, E., Santos, B.F., Bu, X., Chang, Z., Bunzen, H., Champness, N.R., Griffin, S.L., Chen, B., Lin, R., Coasne, B., Cohen, S., Moreton, J.C., Colón, Y.J., Chen, L., Clowes, R., Coudert, F., Cui, Y., Hou, B., D'Alessandro, D.M., Doheny, P.W., Dincă, M., Sun, C., Doonan, C., Huxley, M.T., Evans, J.D., Falcaro, P., Ricco, R., Farha, O., Idrees, K.B., Islamoglu, T., Feng, P., Yang, H., Forgan, R.S., Bara, D., Furukawa, S., Sanchez, E., Gascon, J., Telalović, S., Ghosh, S.K., Mukherjee, S., Hill, M.R., Sadiq, M.M., Horcajada, P., Salcedo-Abraira, P., Kaneko, K., Kukobat, R., Kenvin, J., Keskin, S., Kitagawa, S., Otake, K., Lively, R.P., DeWitt, S.J.A., Llewellyn, P., Lotsch, B.V., Emmerling, S.T., Pütz, A.M., Martí-Gastaldo, C., Padial, N.M., García-Martínez, J., Linares, N., MasPOCH, D., Suárez Del Pino, J.A., Moghadam, P., Oktavian, R., Morris, R.E., Wheatley, P.S., Navarro, J., Petit, C., Danaci, D., Rosseinsky, M.J., Katsoulidis, A.P., Schröder, M., Han, X., Yang, S., Serre, C., Mouchaham, G., Sholl, D.S., Thyagarajan, R., Siderius, D., Snurr, R.Q., Goncalves, R.B., Telfer, S., Lee, S.J., Ting, V.P., Rowlandson, J.L., Uemura, T., Iiyuka, T., Van Der Veen, M.A., Rega, D., Van Speybroeck, V., Rogge, S.M.J., Lemaire, A., Walton, K.S., Bingel, L.W., Wuttke, S., Andreato, J., Yaghi, O., Zhang, B., Yavuz, C.T., Nguyen, T.S., Zamora, F., Montoro, C., Zhou, H., Kirchner, A., Fairen-Jimenez, D., 2022. How Reproducible are Surface Areas Calculated from the BET Equation? *Adv. Mater.* 34, 2201502. <https://doi.org/10.1002/adma.202201502>
- Pepla, E., Besharat, L., Palala, G., Tenore, G., Migllau, G., 2014. Nano-hydroxyapatite and its applications in preventive, restorative and regenerative dentistry: a review of literature. *Ann Stomatol Roma* 3, 108–114.
- Purnomo, P., Setyarini, P., Riyadi, T., Sulistyaningsih, D., 2020. An overview of synthesis and characterization of hydroxyapatite-zeolite composites for bone implant application. *FME Trans.* 48, 522–531. <https://doi.org/10.5937/fme2003522S>
- Pushpalatha, C., Gayathri, V.S., Sowmya, S.V., Augustine, D., Alamoudi, A., Zidane, B., Hassan Mohammad Albar, N., Bhandi, S., 2023. Nanohydroxyapatite in dentistry: A comprehensive review. *Saudi Dent. J.* 35, 741–752. <https://doi.org/10.1016/j.sdentj.2023.05.018>
- Radulescu, D.-E., Vasile, O.R., Andronescu, E., Ficai, A., 2023. Latest Research of Doped Hydroxyapatite for Bone Tissue Engineering. *Int. J. Mol. Sci.* 24, 13157. <https://doi.org/10.3390/ijms241713157>
- Rafiei, M., Eivaz Mohammadloo, H., Khorasani, M., Kargar, F., Khonakdar, H.A., 2025. Hydroxyapatite-based coatings on Mg and Ti-based implants: A detailed examination of various coating methodologies. *Heliyon* 11, e41813. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2025.e41813>

- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S., 1999. Adsorption by powders and porous solids. Academic Press, London.
- Sahana, H., Khajuria, D.K., Razdan, R., Mahapatra, D.R., Bhat, M.R., Suresh, S., Rao, R.R., Mariappan, L., 2013. Improvement in Bone Properties by Using Risedronate Adsorbed Hydroxyapatite Novel Nanoparticle Based Formulation in a Rat Model of Osteoporosis. *J. Biomed. Nanotechnol.* 9, 193–201. <https://doi.org/10.1166/jbn.2013.1482>
- Sakaguchi, R.L., Powers, J.M., 2012. Testing of Dental Materials and Biomechanics, in: Craig's Restorative Dental Materials. Elsevier, pp. 83–107. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-08108-5.10005-2>
- Sánchez-López, P., Hernández-Hernández, K.A., Fuentes Moyado, S., Cadena Nava, R.D., Smolentseva, E., 2024. Antimicrobial and Virus Adsorption Properties of Y-Zeolite Exchanged with Silver and Zinc Cations. *ACS Omega* acsomega.3c06462. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06462>
- Scherrer, P., 1912. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in: *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 387–409. https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7
- Shao, H., Ma, M., Wang, Q., Yan, T., Zhao, B., Guo, S., Tong, S., 2022. Advances in the superhydrophilicity-modified titanium surfaces with antibacterial and pro-osteogenesis properties: A review. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 10, 1000401. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.1000401>
- Sivaperumal, V.R., Mani, R., Nachiappan, M.S., Arumugam, K., 2017. Direct hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/alumina nanocomposite. *Mater. Charact.* 134, 416–421. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.11.016>
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2018. Principles of instrumental analysis, Seventh edition. ed. Cengage Learning, Australia.
- Sopczak, T., Medvecky, L., Zagyva, T., Dzupon, M., Balko, J., Balázs, K., Balázs, C., 2018. Characterization and adhesion strength of porous electrosprayed polymer–hydroxyapatite composite coatings. *Resolut. Discov.* 3, 17–23. <https://doi.org/10.1556/2051.2018.00057>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Wang, R., Ni, S., Ma, L., Li, M., 2022. Porous construction and surface modification of titanium-based materials for osteogenesis: A review. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 10, 973297. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.973297>
- Youssef, G., 2022. Applied mechanics of polymers: properties, processing, and behavior. Elsevier, Amsterdam.
- Zarrintaj, P., Mahmodi, G., Manouchehri, S., Mashhadzadeh, A.H., Khodadadi, M., Servatan, M., Ganjali, M.R., Azambre, B., Kim, S., Ramsey, J.D., Habibzadeh, S., Saeb, M.R., Mozafari, M., 2020. Zeolite in tissue engineering: Opportunities and challenges. *MedComm* 1, 5–34. <https://doi.org/10.1002/mco2.5>

БИОГРАФИЈА

Општи подаци

Име:	Мила
Презиме:	Вукоман
Датум и мјесто рођења:	14.03.1998., Бања Лука
Пребивалиште:	Симе Шолаје 61., 70 260, Мркоњић Град
Број телефона:	063/739-073
E-mail:	vukoman.mila@gmail.com

Образовање

Средња школа:	ЈУ „Гимназија“ Мркоњић Град
Универзитет/факултет:	Универзитет у Бањој Луци, Технолошки факултет
Звање:	Дипломирани инжењер хемијске технологије

Радно искуство

04/2024 – тренутно – Друштво са ограниченом одговорношћу за производњу и продају кабловске конфекције „CABLEX ВН“ д.о.о. Александрац-Лакташи

12/2023 – 04/2024 – Друштво са ограниченом одговорношћу „DDC MLS“ д.о.о. Бања Лука

05/2023 – 12/2023 – Друштво са ограниченом одговорношћу „ЕНТЕРИЈЕРИ ВРБАС“ д.о.о. Бања Лука

УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
ПОДАЦИ О АУТОРУ ОДБРАЊЕНОГ МАСТЕР/МАГИСТАРСКОГ РАДА

Име и презиме аутора мастер/магистарског рада: Мила Вукоман

Датум, мјесто и држава рођења аутора: 14.03.1998.; РС, БиХ

Назив завршеног факултета/Академије аутора и година дипломирања: Технолошки факултет Универзитета у Бањој Луци ; 2023. година

Датум одбране завршног/дипломског рада аутора: март 2023.године

Наслов завршног/дипломског рада аутора: Најбоље расположиве технике за смањење емисија испарљивих органских једињења

Академско звање коју је аутор стекао одбрано завршног/дипломског рада: Дипломирани инжењер хемијске технологије

Академско звање које је аутор стекао одбраном мастер/магистарског рада: Мастер хемијског инжењерства

Назив факултета/Академије на коме је мастер/магистарски рад одбрањен: Технолошки факултет Универзитета у Бањој Луци

Наслов мастер/магистарског рада и датум одбране: Нанопорозне превлаке зеолит/нанохидроксиапатит на имплантима нанесене спреј методом

Научна област мастер/магистарског рада према CERIF шифрарнику: Т 350 Хемијска технологија и инжењерство

Имена ментора и чланова комисије за одбрану мастер/магистарског рада:

1. Доц. др Дарко Бодрожа,
2. Проф. др Радован Кукобат,
3. Проф. др Сузана Готовац Атлагић

У Бањој Луци, дана 27.10.2025.

Декан



7. Izvještaj komisije

НАУЧНО-НАСТАВНОМ ВИЈЕЋУ ТЕХНОЛОШКОГ ФАКУЛТЕТА УНИВЕРЗИТЕТА У БАЊОЈ ЛУЦИ

Предмет: Извјештај комисије о оцјени урађеног мастер рада кандидата Миле Вукоман, дипломираног инжењера хемијске технологије

Одлуком Научно-наставног вијећа Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци број 15/3.1540-1/25 од 04.09.2025. године именовани смо у Комисију за оцјену и јавну одбрану завршног (мастер) рада кандидата Миле Вукоман, дипломираног инжењера хемијске технологије, под насловом **„Нанопорозне превлаке зеолит/нанохидроксиапатит на имплантима нанесене спреј методом”**.

Комисија у саставу:

1. Доц. др Дарко Бодрожа, председник, Технолошки факултет,
2. Проф. др Радован Кукобат, ментор, Технолошки факултет,
3. Проф. др Сузана Готовац Атлагић, члан, Природно-математички факултет.

Комисија је прегледала мастер рад и Научно-наставном вијећу Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци подноси

ИЗВЈЕШТАЈ

Кандидат Мила Вукоман, дипломирани инжењер хемијске технологије је написала свеобухватан мастер рад који има карактеристике научног рада узимајући у обзир оригиналност теме коју је изучавала. Рад је написан на 51. страници латиничним фонтом *Times New Roman*, величина фонта 12, са 17 слика/графикана, 9 табела и 51 референца. Рад обухвата следећа поглавља: увод, теоријски дио, експериментална секција, резултати и дискусија, закључак и литература.

УВОДНИ ДИО

Уводни дио рада се састоји од три пасуса. Први пасус описује важност и значај нанотехнологије и биокompatibilних наночестица за биомедицинске примјене. Други пасус описује примјену легура титанијума за зубне импланте. Представљен је проблем везивања металних имплантата за живо ткиво и дата могућност побољшања биоактивности површине наношењем превлака на бази нанохидроксиапатита. Нанохидроксиапатит је биокompatibilан и може да оствари јаку везу са коштаном ткивом. Такође, зеолити су биокompatibilни порозни материјали који могу да подстичу

прораћање коштаног ткива, што их чини пожељним у биоинжењерингу. Трећи пасус увода уједно представља хипотезу и циљ мастер рада, гдје је описана предност комбинације зеолита и нанохидроксиапатита за припрему превлака. Представљен је нови начин наношења превлака спреј методом у погледу једноставности и практичности. Постављена је хипотеза да се нанесу превлаке зеолит клиноптилолит/ и 5А/ нанохидроксиапатит на импланте, те да се испитају њихове карактеристике са циљем коришћења у денталној медицини.

ТЕОРИЈСКИ ДИО

Теоријски дио описује материјале, принципе и технике које су коришћене за припрему и испитивање феномена хибридне наноструктуре зеолит/нанохидроксиапатит. Представљен је преглед зеолита са освртом на природне и синтетичке зеолите. Табеларно су представљене врсте зеолита са њиховим величинама пора и саставом. Затим су описани принципи рада аутоклава за хидротермалну синтезу хидроксиапатита. Описане су опште технике наношења превлака укључујући потапање, центрифугално наношење и електродепоновање. Посебно је издвојена и описана спреј техника за наношење превлака. Затим су дати принципи инструменталних карактеризација зеолит/нанохидроксиапатит структуре.

Метода адсорпције, коришћењагасовитг азотакао техника за одређивање специфичне површине је такође јасно представљена. Принципи BET и αS су описани са представљеним упутствима за израчунавање параметара порозности као што су волумен микропора, укупан волумен пора, укупна површина и спољња површина.

Техника дифракције Х-зрака је описана и дата је метода за израчунавање растојања између кристалних равни помоћу *Bragg* једначине и величине кристала користећи *Scherrer* једначину.

Принципи инфрацрвене спектроскопије су описани користећи фундаменталне законе молекулске механике и дате су техничке карактеристике коришћеног спектрофотометра које су важне за анализу података.

Описан је принцип рада кидалице за мјерење механичких карактеристика материјала на сабијање. Дат је преглед сила које дјелују на зеолит/нанохидроксиапатит приликом компресије, као и преглед механичке чврстоће материјала на притисак.

Сложени оптички микроскоп је описан са циљем да послужи за визуелни карактеризацију превлака зеолит/нанохидроксиапатит на имплантима.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА СЕКЦИЈА

Експериментална секција описује детаље експерименталног рада, укључујући детаљане процедуре хидротермалне синтезе, припреме колоидних дисперзија и наношења на импланте. Такође је дата техничка спецификација опреме која је коришћена за процавање

наноструктура зеолит/нанохидроксипатит у чистом стању и након наношења на импланте.

Секција „Материјали и методе“ даје опис хемикалија које су коришћене и називе произвођача. Такође је дат опис зеолита клиноптилолита и 5А. Клиноптилолит је коришћен са локације Новковићи (Средња Шњеготина, општина Челинац), док је зеолит 5А комерцијални из групе *Linde Type A*.

Хидротермални поступак зеолит/нанохидроксипатит система је модифинована процедура синтезе нанохидроксипатита. Дати су масени односи зеолита/нанохидроксипатита у системима са 0.1, 1.0 и 10 мас.% зеолита клиноптилолита и 5А. Услови синтезе са детаљима хидротермалног третмана на 80 и 180 °C су такође представљени.

Колоидне дисперзије зеолит/нанохидроксипатит су представљене и дат је опис наношења ових превлака спреј методом. Зеолит/нанохидроксипатит је диспергован у етанолу и спреј-методом прскан на импланте који су се налазили на грејној плочи температуре 100 °C. Зеолит/нанохидроксипатит је нанесен у ситним капљицама на импланте, а етанол је одмах испарио са грејне површине. Тако су добијени импланти са хомогеним зеолит/нанохидроксипатит превлакама.

Подсекција „Карактеризација материјала“ даје техничке које су коришћене, укључујући адсорпцију у течном азоту за одређивање параметара порозности, инфрацрвену спектроскопију за проучавање хемије површине зеолита/нанохидроксипатита, дифракцију X-зрака за испитивање кристалности, оптичку микроскопију за визуелну карактеризацију имплантата и динамометар за испитивање чврстоће превлака на имплантима.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултати и дискусија почињу са описом и визуелним приказом имплантата на које су нанесене превлаке зеолита клиноптилолита/ и 5А/нанохидроксипатита спреј методом. Квантитативно је испитана адхезија зеолит/нанохидроксипатит структуре, гдје је представљен проценат превлаке који се задржао након увртања у папирну марамицу под силом 10 N, што је симулирало стварно стање увртања имплантата. Затим су описани резултати карактеризације превлака, укључујући анализе специфичне површине, нанопорозности, кристалности, хемије површине и механичка својства. Превлаке на бази зеолита 5А посједују веће специфичне површине и микропорозности од превлака на бази клиноптилолита због чистоће и одсуства катјона у кристалној структури. Специфичне површине 1.0 мас. % клиноптилолита/нанохидроксипатита су износиле 100 m² g⁻¹ (BET) и 70 m² g⁻¹ (αS), док су специфичне површине 0.1 мас. % 5А/нанохидроксипатита износиле 200 m² g⁻¹ (BET) и 195 m² g⁻¹ (αS). Запремине микропора су највеће код 1.0 мас. % што указује да је створена хибридна структура зеолит/нанохидроксипатит, гдје се кристали нанохидроксипатита налазе у контакту са честицама зеолита, формирајући нове површине што је допринијело повећању укупне површине.

Дифракција Х-зрака указује на присуство кристалних равни карактеристичних за хексагоналну структуру нанохидроксиапатита са кристалним равнима (002), (210), (211), (112), (301), (310), (222), (213) и (004). Хидротермалном синтезом дошло је до ширења појединих пикова на кристалним равнима што значи да зеолит игра улогу у кристалном расту нанохидроксиапатита. Растојање између слојева кристалних равни се не мијења значајно, док су димензије кристала знатно смањене/повећане на свим кристалним равнима нанохидроксиапатита. Јони калцијума и фосфатни јони адсорбовани на зеолит су служили као центри раста нанохидроксиапатита на површини зеолита што је довело до неуједначеног кристалног раста.

Присуство функционалних група указује на могућност интеракција фосфатних група из нанохидроксиапатита и силикатних група зеолита услед формирања хибридне наноструктуре.

Зеолит/нанохидроксиапатит показује знатно јачу структуру од чистих компоненти зеолита и нанохидроксиапатита. Структура зеолит/нанохидроксиапатит са 1.0 mas.% 5А достиже механичку чврстоћу на компресију 3.17 МПа са *Young* модулом еластичности 14.35 МПа, док структура клиноптилолит/нанохидроксиапатит са 1.0 mas.% клиноптилолита достиже чврстоћу 0.18 МПа са *Young* модулом еластичности 10.90 МПа. Појачана структура зеолита/ нанохидроксиапатита се десила због ојачавања и повезивања честица зеолита нанокристалима хидроксиапатита.

Резултати и дискусија су изложени у једном поглављу, почевши са резултатима у виду графичког, сликовног и табеларног предстаљања, затим је дат опис резултата и одговарајућа дискусија која обједињује резултате у једну цјелину.

ЗАКЉУЧАК

Закључак сумира све резултате који су постигнути, укључујући кратак коментар о важности наношења превлака зеолит/нанохидроксиапатит на импланте у циљу формирања међуфазне структуре између имплантата и људске кости. Нанопорозност је важна да би се стимулисао раст ћелија у близини међуповршине приликом прорастања новог ткива. Закључак сумира све техничке карактеристика превлака, показујући да систем 1.0 mas.% зеолит/нанохидроксиапатит има највећу порозност и чврстоћу, што је важно за будуће примјене у превлакама.

Закључак и приједлог комисије

Комисија има позитивно мишљење о мастер раду кандидата Миле Вукоман, дипломираног инжењера хемијске технологије, те једногласно предлаже Научно-наставном вијећу Технолошког факултета Универзитета у Бањој Луци да одобри јавну одбрану мастер рада на тему „Нанопорозне превлаке зеолит/нанохидроксиапатит на имплантима нанесене спреј методом”.

У Бањој Луци, 29.09.2025. године

Чланови Комисије:

1. Доц. др Дарко Бодрожа, предсједник



2. Проф. др Радован Кукобат, ментор



3. Проф. др Сузана Готовац Атлагић, члан


Prof. dr Suzana
GOTOVAC ATLAGIĆ

8. Izjava o autorstvu master rada

Прилог 3.

Изјава 1

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је мастер/магистарски рад

Наслов рада „Нанопорозне превлаке зеолит/хидроксипатит на имплантима нанесене спреј методом“

Наслов рада на енглеском језику “Nanoporous zeolite/nanohydroxyapatite coatings on implants deposited by spray method”

- ☐ резултат сопственог истраживачког рада,
- ☐ да мастер/магистарски рад, у цјелини или у дијеловима, није био предложен за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- ☐ да су резултати коректно наведени и
- ☐ да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

У Бањој Луци 14. 10. 2025.

Потпис кандидата

Ђукић

9. Ovlašćenje za javnu objavu rada

Изјава 2

Изјава којом се овлашћује Технолошки факултет/ Академија умјетности
Универзитета у Бањој Луци да мастер/магистарски рад учини јавно
доступним

Овлашћујем Технолошки факултет/ Академију умјетности Универзитета у Бањој Луци
да мој мастер/магистарски рад, под насловом

**„Нанопорозне превлаке зеолит/хидроксипатит на имплантима
нанесене спреј методом“**

који је моје ауторско дјело, учини јавно доступним.

Мастер/магистарски рад са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату,
погодном за трајно архивирање.

Мој мастер/магистарски рад, похрањен у д и г и т а л н и р е п о з и т о р и ј у м
Универзитета у Бањој Луци, могу да користе сви који поштују одредбе садржане у
одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*), за коју сам се
одлучио/ла.

1. Ауторство
- ☒ 2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство - некомерцијално - без прераде
4. Ауторство - некомерцијално - дијелити под истим условима
5. Ауторство - без прераде
6. Ауторство - дијелити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци
дат је на полеђини листа).

У Бањој Луци 14.10.2025.

Потпис кандидата

Ђуковић

10. Izjava o identičnosti štampane i elektronske verzije

Изјава 3

Изјава о идентичности штампане и електронске верзије мастер/магистарског рада

Име и презиме аутора: Мила Вукоман

Наслов рада: „Нанопорозне превлаке зеолит/хидроксиапатит на имплантима нанесене спреј методом“

Ментор: Проф. др Радован Кукобат

Изјављујем да је штампана верзија мог мастер/магистарског рада идентична електронској верзији коју сам предао/ла за дигитални репозиторијум Универзитета у Бањој Луци.

У Бањој Луци 17.10.2025.

Потпис кандидата

М. Вукоман