



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Ružica Šoić

Sinteza i primjena bizmut-baziranih nanočestica

Kemijski seminar I

Izrađen prema: S. Kumar, M. Premkumar, J. Giri, S.M. Mozammil Hasnain, R. Zairov, J. Wu, Z. Huang, *RCS Adv.* **14** (2024) 39523–39542. i M.-A. Shahbazi, L. Faghfour, M. P. A. Ferreira, P. Figueiredo, H. Maleki, F. Sefat, J. Hirvonen, H. A. Santos, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 1253–1321.

Poslijediplomski sveučilišni studij kemija, smjer: Anorganska i strukturna kemija
mentorica: dr.sc. Tanja Jurkin

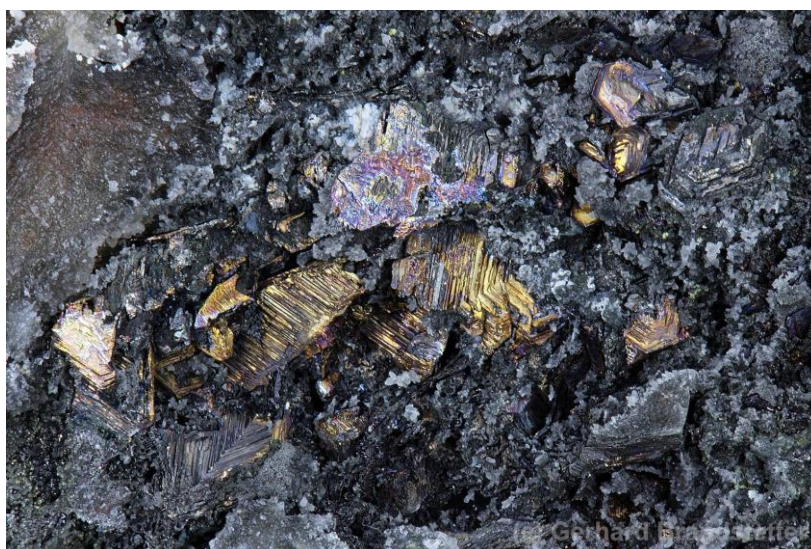
Zagreb, 2026. godina

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. SINTEZA NANOČESTICA BIZMUTA	4
2.1. Hidrotermalna i solvotermalna sinteza	4
2.2. Sol-gel sinteza	6
2.3. Mikroemulzijska metoda.....	7
2.4. Sintaza pomoću kemijskih reducensa.....	8
2.5. Biosinteza	9
§ 3. PRIMJENA NANOČESTICA BIZMUTA.....	11
3.1. Antimikrobna primjena nanočestica bizmuta	11
3.2. Nanočestice bizmuta kao kontrastna sredstva u dijagnostičkom oslikavanju	14
3.3. Nanočestice bizmuta kao senzori.....	15
§ 4. ZAKLJUČAK	17
§ 5. LITERATURNI IZVORI.....	XVIII

§ 1. UVOD

Bizmut, element Periodnog sustava s atomskim brojem 83, pratio je čovječanstvo još od najranijih civilizacija kao boja u kozmetici, a primjerice, u kulturi Inka kao dodatak bronci za izradu noževa. Spominjan je već u 14. stoljeću, a ime mu potječe iz 15. stoljeća kada ga njemački redovnik Basil Valentine naziva “Wissmuth”, što vjerojatno potječe od njemačkog “weiße Masse”, odnosno bijela masa ili bijela smjesa. Njemački mineralog Georgius Agricola 1546. godine približava ime suvremenom nazivu dajući nazivu “Wissmuth” latinsku inačicu “bisemutum” te u djelu *De natura Fossilium* daje naznake da je bizmut različit od olova i kositra (s kojima je bizmut bio često izjednačavan). Kao element, bizmut je prepoznat i definiran tek 1753. godine od strane francuskog kemičara, farmaceuta i botaničara Claudea-Françoisa Geoffroya. Zanimljiv dio povijesti bizmuta vezan je uz prijevaru na Londonskoj burzi 1860-ih, koja je lažno obećavala pretvorbu bizmuta u srebro.¹ Bizmut je najstabilniji radioaktivni element s vremenom poluraspada $1,9 \times 10^{29}$ godina. Relativna zastupljenost u Zemljinoj kori iznosi 0,008 ppm. Bizmut je metal sivo-bijele boje, netoksičan, s niskim talištem ($T = 271,2 \text{ }^\circ\text{C}$) te se lako modificira. U prirodi najčešće dolazi u obliku oksida – bizmit (Bi_2O_3) te u obliku sulfida – bizmutinit (Bi_2S_3).²⁻³



Slika 1. Kristalinična masa prirodnog bizmuta pronađena u mjestu Pöhla (Njemačka)⁴

Nanotehnologija je definirana kao znanost, inženjerstvo i tehnologija koja se provodi na nanorazini (1 do 100 nm), gdje jedinstveni fenomeni omogućuju nove primjene u širokom rasponu područja, od kemije, fizike i biologije do medicine, inženjerstva i elektronike. Prefiks “nano” potječe od grčke riječi “nânos” što znači patuljak, odnosno nešto jako malo. Američki fizičar i dobitnik Nobelove nagrade Richard Feynman uveo je koncept nanotehnologije 1959. godine, a japanski znanstvenik Norio Taniguchi prvi je upotrijebio i definirao pojam „nanotehnologija” 1974. godine na sljedeći način: „nanotehnologija se uglavnom sastoji od procesa razdvajanja, učvršćivanja i deformacije materijala pomoću jednog atoma ili jedne molekule”. Najraniji poznati primjer korištenja nanotehnologije potječe iz 4. stoljeća kada je izrađena takozvana Lycurgova čaša, rimski artefakt poznat po izraženom dikroizmu. Ova iznimna optička pojava rezultat je prisutnosti nanočestica legure zlata i srebra, promjera oko 50–100 nm, ugrađenih u staklenu strukturu čaše, u kojoj je prisutno i oko 10% bakra. Kroz drugu polovicu 20. stoljeća pa sve do danas nanotehnologija je doživjela iznimno snažan razvoj te postala ključan pokretač napretka u brojnim područjima znanosti i industrije. Danas je nezamjenjiva u istraživanjima usmjerenima na zaštitu okoliša, unapređenju medicinske dijagnostike i terapije, razvoju naprednih materijala te modernih tehnoloških rješenja. Njezina primjena obuhvaća široko područje – od energetske učinkovitosti i elektronike do biomedicine i održivih tehnologija, čime nanotehnologija potvrđuje svoju ulogu jednog od najperspektivnijih područja suvremene znanosti.⁵

Nanočestice bizmuta sve se više upotrebljavaju u novim istraživanjima jer zbog svojih svojstava poput sigurnosti, troškovno učinkovitih procesa izrade, velike specifične površine, visoke stabilnosti, dijamagnetizma, velikog atenuacijskog koeficijenta za rendgensko zračenje, netoksičnosti, antibakterijskog djelovanja, lakog kontroliranja veličine i oblika čestica tijekom sinteze te snažne apsorpcije u bliskom infracrvenom području (NIR) imaju široki spektar za potencijalnu primjenu u medicini, optici, elektrici i mnogim drugim područjima.⁶ Nanočestice bizmuta prvi puta se spominju u radu iz 1994. godine u kojem je proučavan rast filmova tijekom taloženja nanočestica bizmuta.⁷

Razvijene su raznovrsne metode sinteze nanočestica i nanokompozita bizmuta poput hidrotermalne i sol–gel metode, sinteze potpomognute mikrovalovima, mikroemulzijske sinteze i metode kemijskog taloženja iz pare, laserske ablacije te bakterijama potpomognute sinteze.

Za potrebe Kemijskog seminara I, odabrana su 2 pregledna rada, povezana tematikom sinteze i primjene nanočestica bizmuta. U njima je prikazan širok raspon potencijalnih primjena nanočestica bizmuta, koji proizlazi iz njihovih specifičnih fizikalno-kemijskih svojstava. Neke od funkcionalnosti koje se navode su: izražena antibakterijska aktivnost, doprinos razvoju fotonaponskih tehnologija, mogućnost primjene u sustavima superkondenzatora te visoka učinkovitost u fotokatalitičkoj razgradnji različitih organskih bojila.⁸ S obzirom na to da se nanočestice bizmuta mogu primijeniti u širokom spektru znanstvenih i tehnoloških područja, oba rada posebnu pozornost posvećuju metodama njihove sinteze, koje predstavljaju ključan preduvjet za razumijevanje i optimizaciju njihovih svojstava i funkcionalnosti.

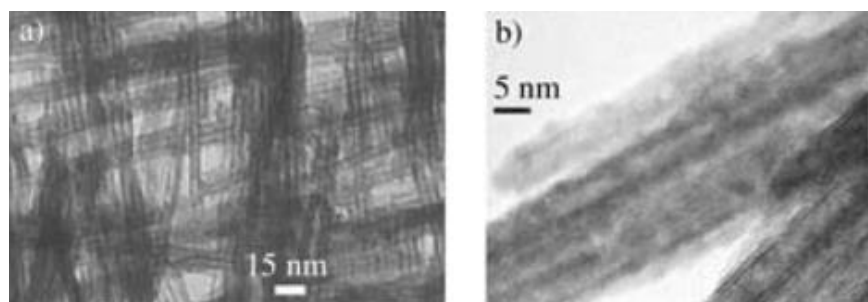
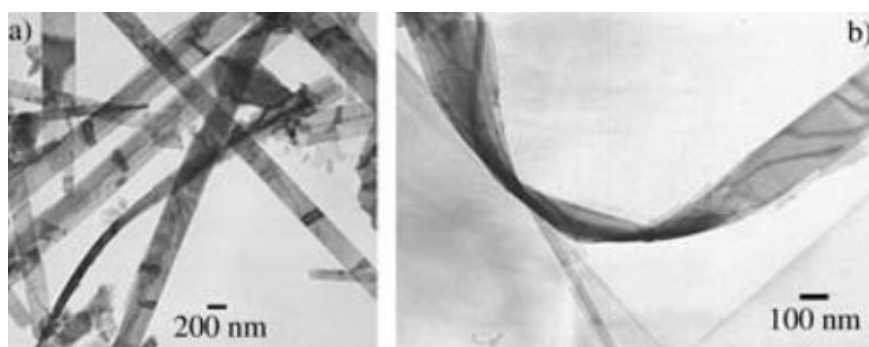
§ 2. SINTEZA NANOČESTICA BIZMUTA

Razvijanje novih sintetskih putova važno je za stvaranje raznolikih nanočestica na bazi bizmuta s primjenama koje nadilaze uobičajene mogućnosti, uz istodobno razmatranje njihovih prednosti i ograničenja. Kroz posljednjih 30 godina razvijene su različite metode za sintezu nanočestica bizmuta kao što su hidrotermalna i solvotermalna sinteza, sol-gel metoda, koprecipitacija, metoda mikroemulzije, biosinteza (primjerice uz pomoć bakterija ili biljnih ekstrakta) i sonokemijska sinteza. Nanočestice bizmuta privlače sve veću pozornost u raznovrsnim primjenama zbog svoje niske toksičnosti i ekološki prihvatljivih svojstava, relativno niske cijene i velike rasprostranjenosti. Kroz prilagodbu različitih parametara tijekom sinteze, moguće je dobiti mnogobrojne oblike nanočestica bizmuta poput nanokuglica, nanocijevi, nanokocki, nanovlakana i nanosfera.^{6,8}

2.1. Hidrotermalna i solvotermalna sinteza

Hidrotermalna sinteza kao otapalo koristi vodu, a zbog uvjeta sinteze, pogodna je metoda za kontrolu veličine i oblika čestica, kroz prilagodbu svojstava poput temperature i vremena reakcije te koncentracije prekursora. U hidrotermalnoj sintezi rast kristala događa se u vodenoj otopini pod visokim tlakom (< 1 atm) i temperaturama do 300 °C. Reakcija se uobičajeno provodi u metalnim reaktorima s teflonskim autoklavom. Prednosti ove metode su jednostavnost, ekološka i ekonomska prihvatljivost te kao što je već spomenuto, mogućnost kontrole morfologije. Uz to, koristeći mikrovalovima-potpomognutu hidrotermalnu sintezu, smanjuju se temperatura i vrijeme reakcije, a istovremeno se postiže ujednačena nukleacija prahova u suspenziji. Povoljna je metoda za sintezu nanočestica bizmuta jer se kontrolom temperature, vremena reakcije i pH otopine može prilagođavati njihova morfologija.⁶

Pokazano je, u slučaju nanočestica oksihalida bizmuta, da uvjeti sinteze utječu na morfologiju pa se tako kod nižih temperatura i kraćih vremena reakcije stvaraju nanocijevi, dok nanovrpce i nanopahuljice (stabilniji oblici nanočestica oksihalida bizmuta) nastaju kod sinteze s povišenim temperaturama i duljim vremenom reakcije (prikazano na slikama 2. i 3.). Povišene temperature pogoduju nastajanju uniformnih struktura bizmuta, što je posljedica povećane brzine rasta kristala pri tim uvjetima.⁹

Slika 2. TEM (a) i HRTEM (b) slika nanocijevi oksihalida bizmuta⁹Slika 3. TEM slika nanovrpce oksihalida bizmuta (a) i uvijene nanovrpce oksihalida bizmuta (b)⁹

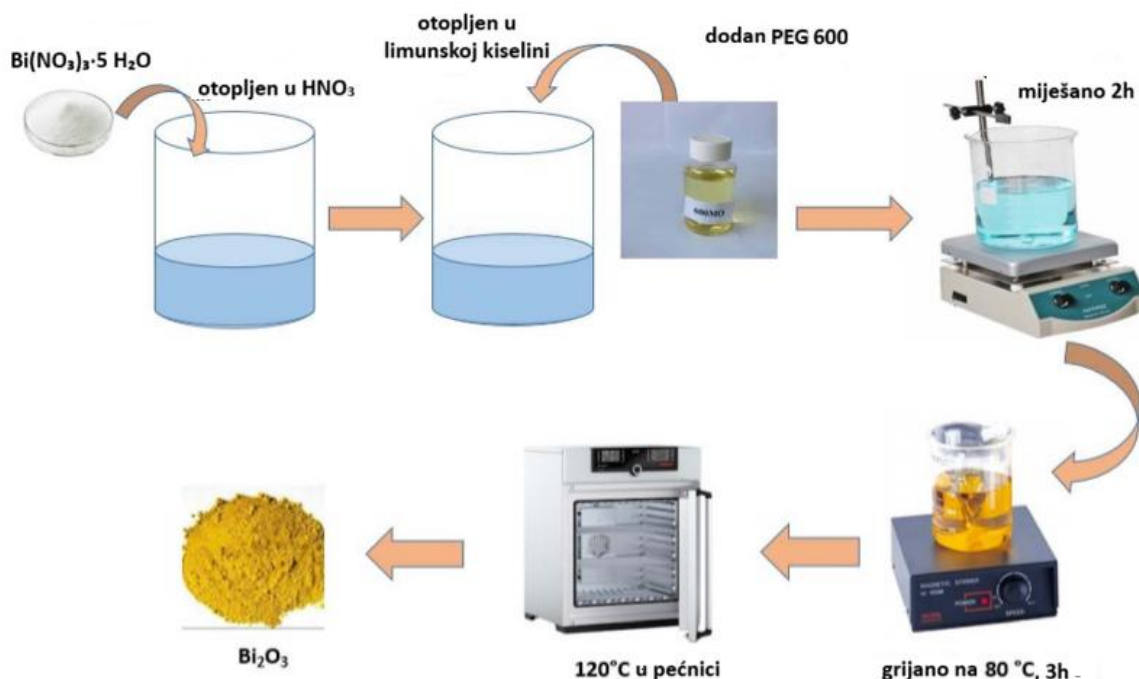
U hidrotermalnoj sintezi, veličina čestica ovisi o natjecanju između nukleacije i rasta kristala. Ukoliko je brzina nukleacije kristala veća od brzine rasta kristala, čestice će biti manjih dimenzija. Kontrola brzine rasta kristala prikazana je na primjeru hidrotermalne sinteze BiFeO_3 , uz dodatak polimera – poli(vinil-alkohola) (PVA). PVA može poslužiti u sprječavanju rasta kristala do mikrometarskih dimenzija, na način da se veže na površinu jezgri BiFeO_3 , smanjujući tako površinsku energiju i brzinu rasta jezgri, čime se veličina dobivenih čestica ograničava na nanometarski raspon (10 nm).¹⁰

Solvotermalna sinteza koristi gotovo iste uvjete sinteze kao hidrotermalna sinteza, a primarna razlika je u korištenju otapala. Naime, u solvotermalnoj sintezi koriste se organska otapala poput toluena, oktadena, dekahidronaftalena i etanola. Primjer solvotermalne sinteze nanočestica bizmuta je sinteza nanočestica Bi s reduciranim grafen-oksidiom ($\text{BiN}\check{\text{C}}/\text{rGO}$), koristeći N, N-dimetilformamid (DMF) kao otapalo, a u svrhu pripreme katalizatora (primjerice za redukciju aromatskih nitro-spojeva). Veličina ovako pripremljenih nanočestica kreće se od 90 nm do 170 nm.¹¹

2.2. Sol-gel sinteza

Sol-gel sinteza koristi se za izradu različitih anorganskih materijala, uključujući i nanočestice bizmuta. Ova metoda nudi dobru homogenost i kontrolu morfologije, nižu temperaturu obrade u usporedbi s drugim metodama, visoku čistoću te jednostavnu pripremu tankih filmova. Ova vrsta sinteze sastoji se od dviju faza: otopinske faze – koju čini koloidna suspenzija čvrstih čestica, i faze geliranja – u kojoj nastaje međusobno povezana mreža čvrste faze. Neki od parametara koji se mogu mijenjati u svrhu dobivanja željenih svojstava nanočestica su: vrsta prekursora, priroda otapala, vrijeme i uvjeti geliranja (npr. temperatura i pH) te stupanj solvatacije. Kod nanočestica, jedan od primjera primjene ove metode je sinteza BiFeO_3 nanočestica. Početni korišteni spojevi su $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, otopljeni u vodi s dodatkom limunske kiseline kao kelatirajućeg agensa za kompleksiranje metalnih kationa (uz miješanje i grijanje na $T = 70 - 75 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 sata). Zatim je dodan etilen glikol te je otopina grijana do $T = 85 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ za iniciranje polimerizacije i nastajanja gela. Sušenje gela provedeno je na $T = 400 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 sata za postizanje nanočestica BiFeO_3 veličina od 21nm do 68 nm. Oblik nanočestica ovisi, u ovoj sintezi, o temperaturi sušenja te se pri temperaturama do $600 \text{ }^\circ\text{C}$ dobivaju sferične nanočestice, dok se pri temperaturama oko $800 \text{ }^\circ\text{C}$ stvaraju kubične nanočestice BiFeO_3 .⁶

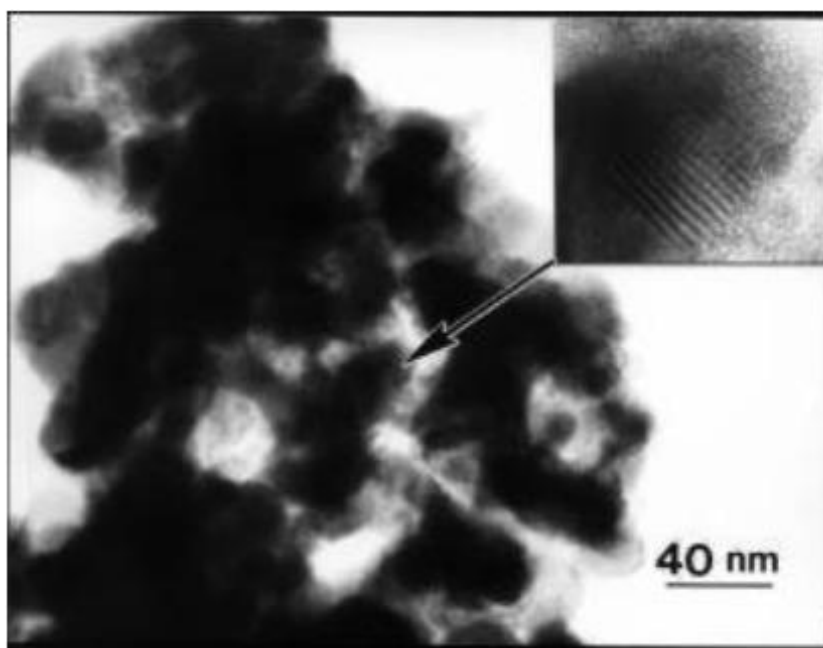
Drugi primjer korištenja ove metode je sinteza bizmut (III) oksida (Bi_2O_3) pri čemu je bizmut (III) nitrat pentahidrat (otopljen u dušičnoj kiselini) pomiješan s limunskom kiselinom u omjeru 1 : 1. Poli(etilen-glikol) prosječne molekulske mase 600 (PEG 600) dodan je sa svrhom sprječavanja aglomeracije. Tako nastala otopina ($\text{pH} = 3$) miješana je 2 sata te je nastala sol. Nakon 3 sata na $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, sol se pretvorila u žućkasti gel. Gel je zatim razgrađen na $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ pri čemu je nastao Bi_2O_3 žute boje. Proces sinteze shematski je prikazan na slici 4.^{8,12}

Slika 4. Shematski prikaz sinteze Bi₂O₃¹²

2.3. Mikroemulzijska metoda

Mikroemulzijska metoda je privukla veliku pozornost u pripremi koloidnih metalnih nanostruktura zbog mogućnosti kontrole različitih svojstava čestica, kao što su: morfologija, homogenost i površina. U slučaju voda-u-ulju (v/u, odnosno engl. w/o) mikroemulzijske metode, vodene kapljice obavijene surfaktantom (i kosurfaktantom) raspodijeljene su homogeno u organskoj fazi. Vodena faza mikroemulzije sadrži metalne soli i djeluje kao nanoreaktor za sintezu čestica. Metoda mikroemulzije omogućuje istodobnu sintezu i stabilizaciju nanočestica, pri čemu vodene nanokapljice ograničavaju rast čestica, a prisutnost surfaktanata adsorbiranih na površini čestica smanjuje površinsku napetost i mogućnost aglomeracije. Surfaktant i ko-surfaktant mogu se odabrati ovisno o prirodi uljne i vodene faze, a često se koriste poli(vinil-pirolidon) (PVP), n-heksanol i cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB). U takvom sustavu oblik i veličina čestica mogu se ugađati prilagođavanjem omjera voda / surfaktant (kosurfaktant) te prilagođavanjem koncentracije reagensa, a posljedično se postiže kontrola svojstva nanočestica pa time i njihova primjena. Prednosti metode su izvrsna kontrola veličine i oblika nanočestica, istodobna sinteza i stabilizacija te jednostavno podešavanje parametara (omjer faza, vrsta surfaktanta, koncentracije). Nedostatak ove metode

je sklonost nanočestica da aglomeriraju, što zahtjeva višestruke postupke ispiranja i dodatne tretmane stabilizacije, a uz to je mala količina dobivenih čestica u odnosu na ukupni volumen sustava. Primjer sinteze nanočestica bizmuta ovom metodom je sinteza nanočestica bizmut (III) oksida iz bizmut (III) citrata uz pomoć N5 (poli(oksietilen)₅ nonilfenol eter) i N9 (poli(oksietilen)₅ nonilfenol eter) surfaktanata (u omjeru 8 : 1), petroletera i natrijevog borhidrida. Veličina tako sintetiziranih nanočestica Bi₂O₃ je oko 20 nm, što je određeno transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM), čija snimka je prikazana na slici 5.^{8,13}

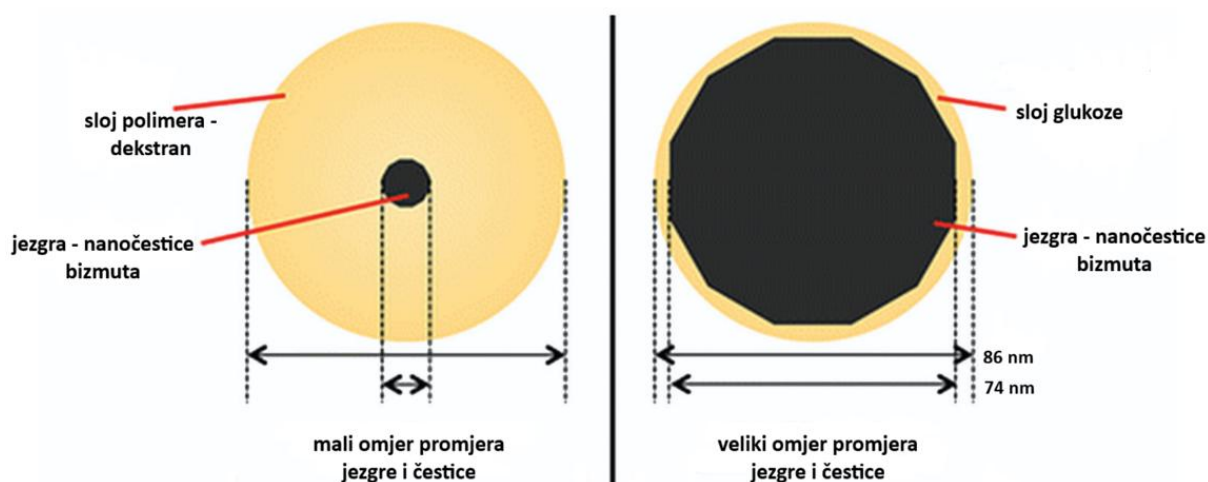


Slika 5. TEM snimka nanočestica Bi₂O₃¹³

2.4. Sinteza pomoću kemijskih reducensa

Različiti redukcijski agensi, poput natrij borhidrida (NaBH₄), citratnog iona, hidrazina, alkohola i borana, mogu se koristiti za sintezu nanočestica bizmuta ili bizmutovih spojeva. Jedan od primjera je redukcija bizmut (III) nitrata pentahidrata (Bi(NO₃)₃·5 H₂O) pomoću NaBH₄, uz dodani glicin i dekstran za stabilizaciju i održavanje *pH* = 9, pri čemu je unutar nekoliko minuta došlo do promjene boje otopine iz bezbojne u crnu (boju elementarnog bizmuta u otopini). Drugi primjer je redukcija Bi(NO₃)₃·5 H₂O pomoću boran morfolin kompleksa u 1,2-propanediolu uz glukozu kao stabilizator. S obzirom da je u slučaju navedenog kompleksa sporija kemijska reaktivnost u odnosu na NaBH₄, postoji i bolja mogućnost kontrole

morfolologije nanočestica. U prvom slučaju (redukcija pomoću NaBH_4) – udio Bi atoma čini približno 4% volumena čestice (oko 100 000 Bi atoma po nanočestici), dok je u drugom slučaju (redukcija pomoću boran-morfolin kompleksa) – udio Bi atoma činio oko 64% ukupnog volumena nanočestice, sadržavajući približno 6 milijuna Bi atoma po nanočestici (prikazano na slici 6.). Povećanje udjela bizmuta unutar čestice rezultiralo je značajnim poboljšanjem osjetljivosti nanoplatforme kao rendgenskog kontrastnog sredstva za CT snimanje.^{6,14}

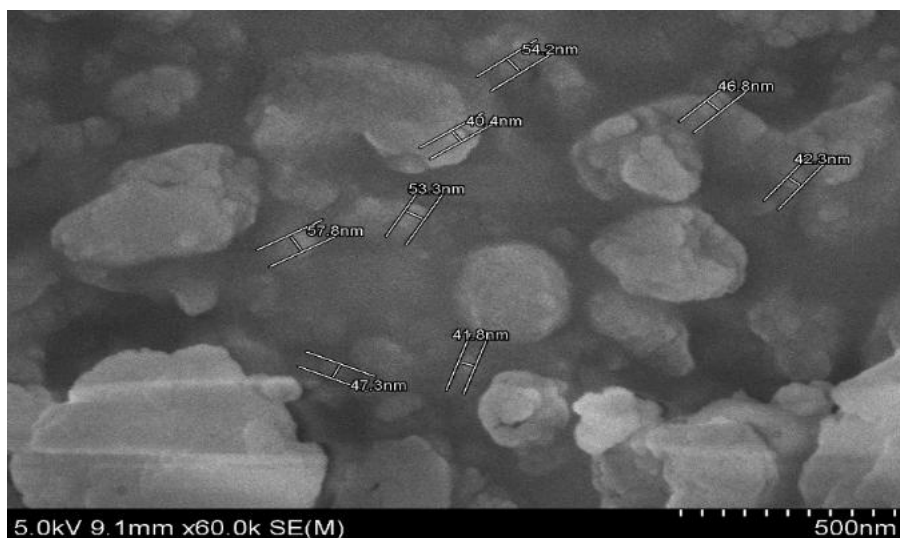


Slika 6. Shematska usporedba kontrolne morfolologije nanočestica bizmuta nakon redukcije: natrijevim borhidridom (prikazano lijevo) i boran morfolin kompleksom (prikazano desno)¹⁴

2.5. Biosinteza

Značajne prednosti biosinteze su sigurnost sinteze, ekološka prihvatljivost i ekonomska isplativost. Biljni ekstrakti iz različitih dijelova stabala, uključujući korijen, koru, lišće, cvjetove, mogu stvarati nanočestice Bi_2O_3 . S obzirom da biljni ekstrakti sadrže visoke koncentracije antioksidansa, koji su aktivne tvari i pomažu u neutraliziranju slobodnih radikala i reaktivnih kisikovih vrsta, mogu se uspješno koristiti u sintezi nanočestica bizmuta. Ovi spojevi uključuju saponine, flavonoide, fenolne karboksilne kiseline i metilksantine. Dakle, biljni ekstrakti mogu djelovati kao stabilizatori i bio-redukcijska sredstva. Primjer takve sinteze je biosinteza pomoću listova iz biljke *Moringa oleifera* (konjska rotkvica). Ovi listovi bogati su polifenolima koji potiču redukciju Bi^{3+} do Bi^0 . Slika dobivena skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) tako sintetiziranih nanočestica bizmuta prikazana je na slici 7., na kojoj je vidljivo da je raspon veličina čestica 40 – 60 nm. Osim korištenja biljnih izvora, biosinteza

nanočestica može se provesti i uz pomoć bakterija. Jedan takav primjer je sinteza nanočestica bizmuta pomoću bakterije *Serratia marcescens* iz Kaspijskog mora, uz natrij karboksimetil celulozu ($C_8H_{15}NaO_8$) kao surfaktant.^{8,15}



Slika 7. SEM slika nanočestica bizmuta sintetiziranih bio sintezom¹⁵

§ 3. PRIMJENA NANOČESTICA BIZMUTA

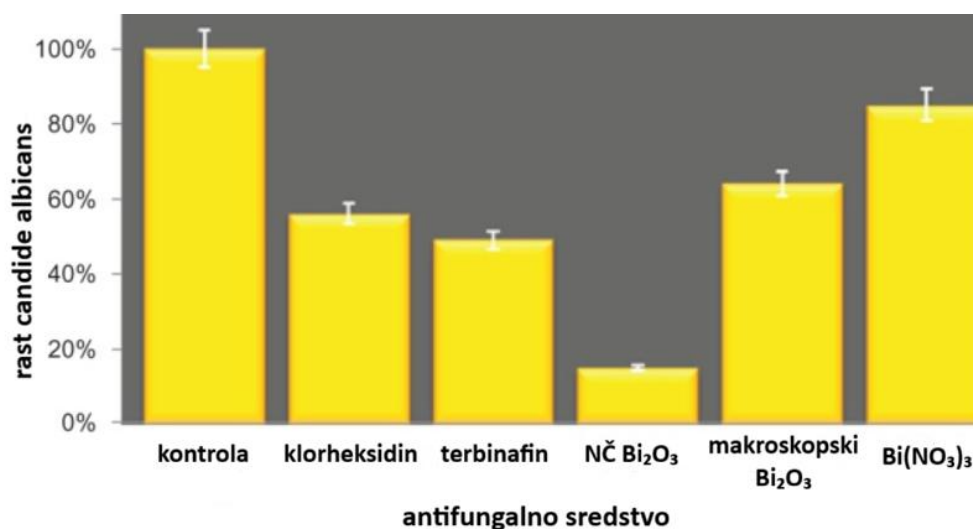
Primjena nanočestica bizmuta sve je raširenija zbog brojnih povoljnih svojstava poput netoksičnosti, stabilnosti, velike specifične površine, ekonomske isplativosti, dijamagnetizma, visokog koeficijenta atenuacije rendgenskih zraka, dobre apsorpcije u bliskom infracrvenom području (NIR), zadovoljavajućeg antibakterijskog učinka, biološke nereaktivnosti i katalitičke aktivnosti. Nezanemariva prednost je i jednostavna mogućnost kontroliranja veličine i oblika čestica tijekom sinteze. U oba pregledna rada navedeni su mnogobrojni primjeri već ostvarenih i potencijalnih primjena nanočestica bizmuta, među kojima se najčešće izdvajaju sljedeće primjeni: proizvodnja farmaceutskih proizvoda za liječenje gastrointestinalnih poremećaja (Pepto-bismol), u rendgenskoj radioterapiji (RT), kao biosenzori, kao detektori teških metala, u antimikrobnim formulacijama, kao kontrastno sredstvo u CT snimanjima, u fotolitičkoj razgradnji organskih boja ili kao fotokatalizatori za uklanjanje toksina iz vode i zraka.^{6,8}

3.1. Antimikrobna primjena nanočestica bizmuta

Antimikrobici ili antiinfektivni lijekovi su supstance koje mogu ubiti mikroorganizme ili spriječiti njihov razvoj, a da pritom ne oštete organizam domaćina, u čiju skupinu spadaju i antibiotici.¹⁶ S obzirom da je bakterijska rezistencija ozbiljan problem na svjetskoj razini, važno je nalaziti nova rješenja, a doprinos u ovome području potencijalno mogu dati i nanočestice na bazi bizmuta. Naime, zbog svoje snažne antibakterijske aktivnosti pri vrlo malim dozama, ove se nanočestice smatraju moćnim „antibioticima“ koji bi potencijalno mogli spriječiti ili smanjiti pojavu antibiotske rezistencije. Važan razlog tome sigurno je njihova mogućnost raznovrsnog djelovanja na bakterijsku stanicu. Pokazano je da nanočestice metala ostvaruju svoj antibakterijski učinak putem stvaranja reaktivnih kisikovih vrsta, otpuštanja metalnih kationa, iscrpljivanja ATP-a, oštećenja membrana i promjena u respiratornoj funkciji, poremećaja u radu proteina te narušavanja apsorpcije nutrijenata. Također, defosforilacijom peptidnih supstrata na tirozinima mogu ometati prijenos signala i mijenjati transkriptomске i proteomske profile mikroorganizama, što dovodi do deaktivacije signalnih putova i inhibicije bakterijskog rasta. Nanočestice bazirane na bizmutu mogu djelovati na način da uzrokuju oslobađanje metabolita poput acetata, mravlje kiseline, glutamata, valina, glicina i uracila iz bakterije poput

Helicobacter pylori u supernatant, što upućuje na to da antimikrobno djelovanje proizlazi iz njihove interferencije s Krebsovim ciklusom te metabolizmom nukleotida i kiselina. Također, inhibitorna se svojstva često postižu interakcijom nanočestica bizmuta s peptidoglikanskim slojem u staničnoj stijenci bakterija. Važno je spomenuti i izvanrednu antibakterijsku aktivnost nanočestica Bi_2O_3 protiv *Staphylococcus aureus* (koja uzrokuje infekcije kože, a može uzrokovati i upalu pluća, srčanih zalistaka i kostiju¹⁷), dok se kombinacija organskih soli bizmuta (Bi) i nekih antibiotika trenutno koristi za liječenje infekcija uzrokovanih bakterijom *Helicobacter pylori* (može uzrokovati gastritis, peptički vried, adenokarcinom želuca te limfom niskog stupnja malignosti¹⁸).⁶

Za toksičnost čestica ključna su tri čimbenika: veličina, oblik i kemijski sastav. Smanjenje veličine nanočestica dovodi do povećanja specifične površine nanostrukturiranog praha. Time se na njezinu površinu može vezati više kemijskih vrsta, što povećava njezinu reaktivnost i rezultira jačim toksičnim učinkom. U skladu s tim, utvrđen je i bolji antimikotični učinak nanočestica Bi_2O_3 protiv *Candida albicans* u usporedbi s drugim oblicima bizmuta (makroskopski (eng. bulk) Bi_2O_3 ili bizmut-nitrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$), zbog velike specifične površine nanostrukturiranog Bi_2O_3 , pri čemu minimalna inhibitorna koncentracija (MIC) nanočestica Bi_2O_3 iznosi svega 1,5 mM. Također, nanočestice Bi_2O_3 pokazale su bolji antimikotični učinak i u odnosu na 2 % klorheksidin i 1 % terbinafin (kontrolne inhibicije), što je prikazano na slici 8. Pretpostavljeni mehanizam antimikotičkog djelovanja nanočestica Bi_2O_3 temelji se na povećanoj količini molekula vode i OH^- iona vezanih na površinu čestica, što stvara izrazito negativan površinski naboj pa takve nanostrukturirane specije postaju bazne agregacijske točke koje poprimaju letalna svojstva za *C. albicans* (saprofitni kvasac koji uzrokuje kandidijazu).¹⁹



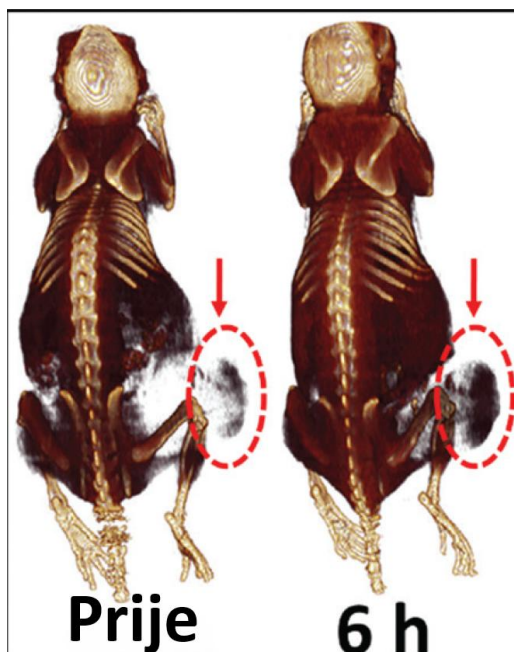
Slika 8. Usporedba utjecaja različitih antifungicida na rast *C. albicans* u odnosu na nanočestice Bi₂O₃ te odabranih vrsta spojeva bizmuta¹⁹

Osim toga, nanočestice bazirane na bizmutu mogu se koristiti u kombiniranoj terapiji mikrobnih infekcija iskorištavanjem radiosenzitizirajućih svojstava bizmuta i antimikrobnog učinka antibiotika. Takav sinergistički pristup može biti učinkovit način uništavanja multirezistentnih bakterija induciranjem nepopravljivih oštećenja DNA zbog slobodnih radikala nastalih tijekom rendgenskog zračenja. Zato su razvijene nanočestice na bazi bizmuta površinski modificirane protutijelima protiv *Pseudomonas aeruginosa*. Na taj je način omogućena selektivna – rendgenskim zračenjem posredovana toksičnost, zahvaljujući specifičnom vezanju nanočestica za bakterije, što predstavlja obećavajući pristup ubrzanju zacjeljivanja bakterijski inficiranih rana. Rezultati ovog rada pokazuju da je efikasnost uništavanja *P. aeruginosa* 90% uz korištenje nanočestica bizmuta masene koncentracije, $\gamma = 200 \mu\text{g mL}^{-1}$ uz desetominutnu izloženost rendgenskom zračenju od $D = 400 \text{ mGy}$, dok je za iste uvjete zračenja, ali bez nanočestica bizmuta, efikasnost uništavanja *P. aeruginosa* tek 6%. Pokazano je da ovakav sustav nema većeg štetnog učinka na ljudske stanice (istraživanje je rađeno na HeLa i MG 63 stanicama) što ovakvoj metodi daje veliku prednost u borbi protiv multirezistentnih bakterija poput *P. aeruginosa*.²⁰

3.2. Nanočestice bizmuta kao kontrastna sredstva u dijagnostičkom oslikavanju

U mnogim područjima medicine koriste se razna sredstva za oslikavanje u dijagnostičke svrhe, pri čemu se koriste visoke doze kontrastnih sredstava. Iz tog razloga, nezaobilazne su i nuspojave kod pacijenta, zbog čega je iznimno važno pronaći kontrastna sredstva s većom efikasnošću. U ovom području se izvrsnim pokazao bizmut zbog niske toksičnosti, mogućnosti jednostavne sinteze raznih morfoloških sustava, niske cijene te bolje apsorpcije rendgenskog zračenja u odnosu na barij, jod ili gadolinij koji su već u primjeni u ovom području. Multimodalno oslikavanje trenutno je najistraživaniji tip oslikavanja te se bizmut, zbog svojih svojstava, istaknuo kao odlična baza.⁶

U medicinske svrhe vrlo često se za oslikavanje koristi kompjuterizirana tomografija (CT, eng. Computed tomography) zbog mogućnosti oslikavanja dubokog tkiva i organa visokom rezolucijom. Za oslikavanje je odabran bizmut u obliku nanočestica, a uz slučaj CT-a, efikasnim su se pokazale nanočestice bizmuta obložene poli(etilen-glikolom) (PEG), kako bi se spriječila agregacija i oksidacija nanočestica. Pokazano je da je apsorpcijski koeficijent rendgenskog zračenja za nanočestice Bi-PEG 3,7 puta veći od apsorpcijskog koeficijenta klinički dostupnog kontrastnog sredstva jopromida. Istraživan je učinak nanočestica Bi-PEG prilikom *in vivo* CT oslikavanja HeLa adenokarcinoma kod miševa pri čemu su nanočestice intravenozno ubrizgane ($\gamma = 5,0 \text{ mg mL}^{-1}$, $V = 200 \text{ }\mu\text{L}$).²¹ Najveći signal bio je 6 sati nakon ubrizgavanja te je nakon toga postupno slabio i trajao ukupno 24 sata (prikazano na slici 9.). Nedostatak ovih nanočestica je njihova veličina (veće od 40 nm) zbog čega im se smanjuje EPR efekt (eng. Enhanced permeability and retention effect, efekt poboljšane propusnosti i zadržavanja u tumorskom tkivu/stanici) te posljedično i netoksično izlučivanje iz organizma kroz mokraćni sustav.⁶



Slika 9. 3D *in vivo* CT slika miša s tumorom prije i 6 sati nakon injektiranja nanočestica Bi-PEG⁶

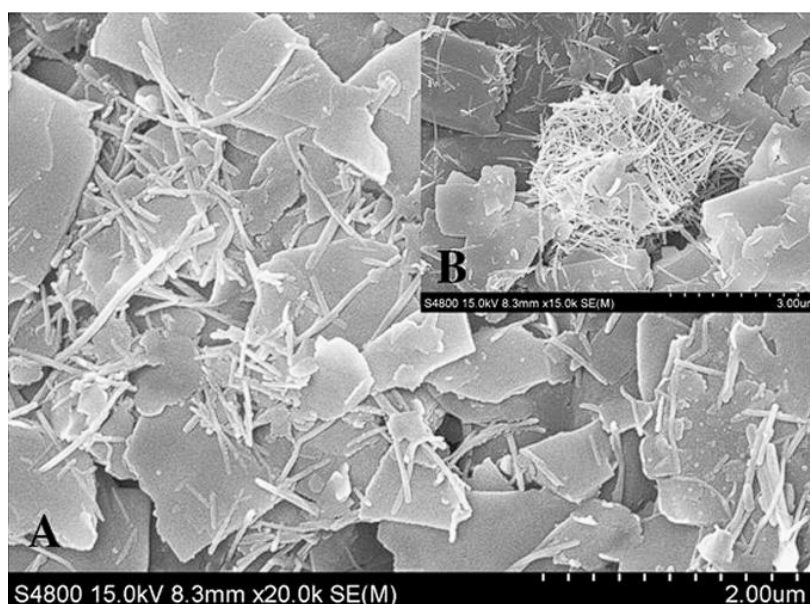
Magnetska rezonancija (MRI, eng. Magnetic resonance imaging) tradicionalna je neinvazivna metoda za dijagnostiku tumora, neuroloških bolesti, ozljeda mekih tkiva. Iskustvo stručnjaka u području oslikavanja je pokazalo da višestruki načini oslikavanja značajno doprinose na području dijagnostike. Uspješno su sintetizirane nanočestice bizmuta, vezane s gadolinijem i poli(etilen-glikolom) (Gd-PEG-Bi NČ), pogodne za trostruko oslikavanje MRI/CT/PAI (PAI, eng. photoacoustic imaging, fotoakustično snimanje), zbog dobre stabilnosti, biokompatibilnosti (poboljšana dodatkom PEG-a), visokog atenuacijskog koeficijenta rendgenskog zračenja, kratkog T1 relaksacijskog vremena u MRI i jakog PAI signala. Gadolinij je zaslužan za paramagnetičnost ovih čestica. Također, zbog izvrsne pretvorbe svjetlosti u toplinu, ove nanočestice mogu potisnuti rast tumora uz NIR lasersko zračenje. Zbog toga nanokompozit Gd-PEG-Bi ima veliki potencijal u teranostičkom pristupu dijagnostike i liječenja bolesti koje zahvaćaju velik broj ljudske populacije.²²

3.3. Nanočestice bizmuta kao senzori

Senzori su analitički uređaji koji pretvaraju količinu kemijske tvari u mjerljiv signal koji je izravno povezan s razinom analita. Nanočestice s bizmutom kao osnovom moguće je koristiti u širokom području primjene senzora poput detekcije plina, identifikacije teških metala (Cd^{2+} ,

Pb²⁺,...), elektrokemijske detekcije i detekcije vodikovog peroksida. Nanočestice oksida bizmuta su p-tip elektronički poluvodiči s velikim energetskim procijepom od oko 2,1 eV, visokim indeksom loma, povoljnom dielektričnom permitivnošću te fotovodljivim i fotoluminiscentnim svojstvima. Inertne su i biokompatibilne *in vivo*, velike specifične površine te posjeduju elektrokemijsku stabilnost, nisku toplinsku vodljivost, omogućuju visoku razlučivost voltametrijskih signala i imaju poželjnu granicu detekcije. Navedena svojstva od iznimne su važnosti u adsorpciji analita i detekciji pri niskim koncentracijama.

Razvijen je nanostrukturirani amperometrijski biosenzor za glukozu temeljen na nanošenju otopine glukoza oksidaze (GOD) i polikristalnog nano-BiOx (kompozicija α -Bi₂O₃, γ -Bi₂O₃, BiO, Bi₂O_{2.3} i Bi₆O₄(OH)₄(NO₃)₆·H₂O) na platinastu disk-elektrodu. Morfološki, nano-BiOx sastoji se većinski od nanoštapića (promjera otprilike 44 nm) i nanoploča (debljine otprilike 95 nm), što je prikazano na slici 10. GOD katalizira, u prisutnosti molekularnog kisika, oksidaciju β -D-glukoze u glukonsku kiselinu i vodikov peroksid. Stoga je amperometrijska detekcija glukoze provedena potenciostatskim održavanjem GOD/nano-BiOx elektrode na 0,5 V kako bi se oksidirao enzimatski proizveden vodikov peroksid. Predložena GOD/nano-BiOx elektroda pokazuje superiorna analitička svojstva u odnosu na druge biosenzore za glukozu temeljene na poluvodičkim nanočesticama, primjerice GOD/TiO₂ i GOD/ZnO.^{6,23}



Slika 10. SEM slika nano-BiOx²³

§ 4. ZAKLJUČAK

Izabrani pregledni radovi pokazuju raznovrsnost primjene nanočestica baziranih na bizmutu. Nanomaterijali na bazi bizmuta mogu se dizajnirati s brojnim funkcionalnostima kako bi se postigla specifična fizikalna, kemijska i biološka svojstva. Tako je pokazano da različite sinteze istih nanočestica bizmutovih spojeva (primjerice BiFeO_3 u hidrotermalnoj i sol-gel sintezi te Bi_2O_3 u mikroemulzijskoj metodi i biosintezi) daju različitu morfologiju nanočestica pa se iz tog razloga i sama primjena razlikuje. Nadalje, zbog svoje izrazito male dimenzije, nanočestice u biološkom okolišu često pokazuju povećanu kemijsku reaktivnost te sklonost interakciji s biomolekulama i staničnim strukturama. Bizmut se, u usporedbi s ostalim teškim metalima, svrstava među elemente s najnižom poznatom toksičnošću, što ga pak čini posebno pogodnim za primjene u biomedicini. Utvrđivanje mehanizama unosa nanočestica bizmuta u stanicu važno je jer će omogućiti razvoj pogodnih nanočestica za učinkovite terapijske svrhe. Štoviše, istraživanje novih područja primjene, kao što su ciljano dostavljanje lijekova, teranostika i oslikavanje, moglo bi otvoriti nove granice u medicini. Zahvaljujući povoljnim svojstvima nanočestica bizmutovih spojeva poput netoksičnosti, velike specifične površine i niske cijene, očekuje se njihova široka primjena u raznim područjima, uključujući senzore, fotokatalitičku razgradnju organskih boja, terapiju tumora i katalizu.

§ 5. LITERATURNI IZVORI

1. Mohan, R. *Nature Chem* **2** (2010) 336.
2. [Bismuth - Element information, properties and uses | Periodic Table](#) (datum pristupa 21. siječnja 2026.)
3. [Periodic table | Definition, Elements, Names, Symbols, Groups, Charges, & Facts | Britannica](#) (datum pristupa 21. siječnja 2026.)
4. [Native Bismuth - Epic Mineral Overview](#) (datum pristupa 23. siječnja 2026.)
5. S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, F. Rizzolio, *Molecules* **25** (2020) 112.
6. M.-A. Shahbazi, L. Faghfour, M. P. A. Ferreira, P. Figueiredo, H. Maleki, F. Sefat, J. Hirvonen, H. A. Santos, *Chem. Soc. Rev.* **49** (2020) 1253–1321.
7. C. Montandon, G. Fuchs, M. Treilleux, J. F. Roux, A. Hoareau, *Nanostruct. Mater.* **4** (1994) 353-364.
8. S. Kumar, M. Premkumar, J. Giri, S.M. Mozammil Hasnain, R. Zairov, J. Wu, Z. Huang, *RCS Adv.* **14** (2024) 39523–39542.
9. H. Deng, J. Wang, Q. Peng, X. Wang, Y. Li, *Chem. – Eur. J.* **11** (2005) 6519–6524.
10. Y. Wang, G. Xu, Z. Ren, X. Wei, W. Weng, P. Du, G. Shen, G. Han, *Ceram. Int.* **34** (2008) 1569–1571.
11. N. Li, J. Ming, M. Ling, K.-L. Wu, Y. Ye, X.-W. Wei, *Chem. Lett.* **49** (2020) 318–322.
12. M. Mallahi, S. Ali, M. R. Vaezi, A. Esmaeilirad, V. Mazinani, *Am. J. Eng. Res.* **3** (2014) 162–165.
13. J. Fang, K. L. Stokes, W. L. Zhou, J. A. Wiemann, J. Dai, C. J. O'Connor, *Clust. Nanostructure Interfaces* (2000) 91-96.
14. A. L. Brown, P. C. Naha, V. Benavides-Montes, H. I. Litt, A. M. Goforth, D. P. Cormode, *Chem. Mater.* **26** (2014) 2266–2274.
15. P. E. Das, A. F. Majdalawieh, I. A. Abu-Yousef, S. Narasimhan, P. Poltronieri, *Materials* **13** (2020) 876.
16. <https://zdravlje.eu/2011/04/12/principi-antimikrobnog-djelovanja-lijekova/> (datum pristupa 28. siječnja 2026.)
17. [HeMED - Staphylococcus aureus infekcije](#) (datum pristupa 29. siječnja 2026.)
18. [HeMED - Infekcija s Helicobacter pylori](#) (datum pristupa 29. siječnja 2026.)

19. R. Hernandez-Delgadillo, D. Velasco-Arias, J. J. Martinez-Sanmiguel, D. Diaz, I. Zumeta-Dube, K. Arevalo-Niño, C. Cabral-Romero *Int. J. Nanomed.* **8** (2013) 1645-1652.
20. Y. Luo, M. Hossain, C. Wang, Y. Qiao, J. An, L. Ma, M. Su, *Nanoscale* **5** (2013) 687–694.
21. Z. Li, J. Liu, Y. Hu, Z. Li, X. Fan, Y. Sun, F. Besenbacher, C. Chen, M. Yu, *Biomaterials* **141** (2017) 284–295.
22. B. Wu, S.-T. Lu, H. Yu, R.-F. Liao, H. Li, B. V. Lucie Zafitatsimo, Y.-S. Li, Y. Zhang, X.-L. Zhu, H.-G. Liu, H.-B. Xu, S.-W. Huang, Z. Cheng, *Biomaterials* **159** (2018) 37–47.
23. S.-N. Ding, D. Shan, H.-G. Xue, S. Cosnier, *Bioelectrochem.* **79** (2010) 218–222.