

# Zelena sinteza i karakterizacija koloidnog srebra pomoću cvjetnog meda pri različitim pH vrijednostima

---

**Gobin, Valentino**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2022**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:355530>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-02-02**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ZELENA SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOLOIDNOG  
SREBRA POMOĆU CVJETNOG MEDA PRI  
RAZLIČITIM pH VRIJEDNOSTIMA**

**DIPLOMSKI RAD**

**VALENTINO GOBIN**

**Matični broj: 315**

**Split, listopad 2022.**



**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**SMJER: MATERIJALI**

**ZELENA SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOLOIDNOG**  
**SREBRA POMOĆU CVJETNOG MEDA PRI**  
**RAZLIČITIM pH VRIJEDNOSTIMA**

**DIPLOMSKI RAD**

**VALENTINO GOBIN**

**Matični broj: 315**

**Split, listopad 2022.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**STUDY ORIENTATION: MATERIALS**

**GREEN SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF**  
**COLLOIDAL SILVER USING FLOWER HONEY**  
**AT DIFFERENT pH VALUES**

**DIPLOMA THESIS**

**VALENTINO GOBIN**

**Parent number: 315**

**Split, October 2022.**

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Diplomski studij kemijske tehnologije

Smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 25. ožujka 2022.

**Mentor:** Izv. prof. dr. sc. Damir Barbir

**ZELENA SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOLOIDNOG SREBRA POMOĆU  
CVJETNOG MEDA PRI RAZLIČITIM pH VRIJEDNOSTIMA**

**Valentino Gobin, 315**

**Sažetak:** Brojna izvješća koja se nalaze u literaturi ukazuju na štetnost i ekološku neprihvatljivost sinteze nanočestica kemijskim putem. Stoga postoji rastuća potreba za razvojem ekološki prihvatljivijih i ekonomski izvedljivijih procesa koji ne koriste otrovne kemikalije u procesu sinteze. U ovom radu proučavana je zelena sinteza koloidnog srebra pomoću cvjetnog meda pri pH vrijednostima 6, 7, 8, 9 i 10. Prilikom sinteze korištene su ultra čista voda, otopina cvjetnog meda, otopina srebrova nitrata koncentracije  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  i otopina natrijevog hidroksida koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Nakon sinteze, izvršena je provjera postojanja koloidnog srebra i koncentracije srebra u otopini propuštanjem laserske zrake kroz otopinu, što je dovelo do pojave Tyndallovog efekta kod svih uzoraka. Karakterizacija dobivenih uzoraka koloida srebra provedena je UV-Vis spektrofotometrijom u području valnih duljina od 300 do 800 nm i FT-IR spektrometrijom u području valnih brojeva od 4000 do  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Rezultati UV-Vis spektroskopske analize pokazali su pojavu površinskog plazmona rezonancije kod svih uzoraka. Intenziteti apsorpcije ukazuju na povoljnije uvjete odvijanja reakcija pri višim pH vrijednostima. FT-IR mjerenja su provedena kako bi se identificirale moguće biomolekule odgovorne za nastanak i stabilizaciju nanočestica srebra sintetiziranih korištenjem meda. Male razlike u valnim brojevima i intenzitetima apsorpcijske vrpce opažene su u spektrima uzoraka koloidnog srebra pri različitim pH vrijednostima.

**Ključne riječi:** koloidno srebro, zelena sinteza, UV-Vis, FT-IR, cvjetni med, Tyndallov efekt

**Rad sadrži:** 42 stranice, 23 slike, 3 tablice, 28 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. Prof. dr. sc. Pero Dabić - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Miće Jakić - član
3. Izv. prof. dr. sc. Damir Barbir - mentor

**Datum obrane:** 24.10.2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Graduate study of Chemical Technology**

**Study orientation: Materials**

**Scientific area: Technical Sciences**

**Scientific field: Chemical Engineering**

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25., on march 25<sup>th</sup> 2022.

**Mentor:** Damir Barbir, PhD, Associate prof.

### **GREEN SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COLLOIDAL SILVER USING FLOWER HONEY AT DIFFERENT pH VALUES**

**Valentino Gobin, 315**

**Abstract:** A number of reports prevailed in the literatures indicate that synthesis of nanoparticles by chemical approaches are eco unfriendly and expensive. Thus, there is a growing need to develop environmentally and economically friendly processes, which do not use toxic chemicals in the synthesis protocols. In this paper, the green synthesis of colloidal silver using floral honey was studied at pH values of 6, 7, 8, 9 and 10. During the synthesis, ultrapure water, floral honey solution, silver nitrate solution with a concentration of  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$  and sodium hydroxide solution with a concentration of  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  were used. After the synthesis, the presence of colloidal silver and the concentration of silver in the solution were checked by passing a laser beam through the solution, which led to the appearance of the Tyndall effect in all samples. Characterization of the obtained silver colloid samples was carried out by UV-Vis spectrophotometry in the wavelength range from 300 to 800 nm and by FT-IR spectrometry in the wavelength range from 4000 to  $650 \text{ cm}^{-1}$ . The results of UV-Vis spectroscopic analysis showed the appearance of surface plasmon resonance in all samples. The absorbance intensities indicate more favorable conditions for reactions at higher pH values. FT-IR measurements were performed to identify possible biomolecules responsible for the formation and stabilization of silver nanoparticles synthesized using honey. Small differences in wave numbers and absorption band intensities were observed in the spectra of colloidal silver samples at different pH values.

**Keywords:** colloidal silver, green synthesis, UV-Vis, FT-IR, flower honey, Tyndall effect

**Thesis contains:** 42 pages, 23 figures, 3 tables, 28 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Pero Dabić - PhD, Full prof. - chair person
2. Miće Jakić - PhD, Assistant prof. - member
3. Damir Barbir - PhD, Associate prof. - supervisor

**Defence date:** October 24<sup>th</sup> 2022.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

*Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Damira Barbira, u razdoblju od travnja do listopada 2022. godine.*



Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Damiru Barbiru na prihvaćanju mentorstva, predloženoj temi te pomoći i stručnim savjetima pri izradi diplomskog rada.

Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na podršci tijekom studiranja.

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti vodenu otopinu cvjetnog meda.
- Pripremiti vodenu otopinu srebrova nitrata.
- Provesti zelenu sintezu koloidnog srebra.
- Podesiti pH vrijednost sintetiziranih uzoraka.
- Procjeniti intenzitet Tyndallova efekta u dobivenim uzorcima pomoću laserske zrake.
- Provesti karakterizaciju koloidnog srebra pomoću UV-Vis spektrofotometra i infracrvene spektroskopije s Furierovom transformacijom (FTIR).
- Objasniti utjecaj pH vrijednosti na svojstva koloidnog srebra.

## SAŽETAK

Brojna izvješća koja se nalaze u literaturi ukazuju na štetnost i ekološku neprihvatljivost sinteze nanočestica kemijskim putem. Stoga postoji rastuća potreba za razvojem ekološki prihvatljivijih i ekonomski izvedljivijih procesa koji ne koriste otrovne kemikalije u procesu sinteze. U ovom radu proučavana je zelena sinteza koloidnog srebra pomoću cvjetnog meda pri pH vrijednostima 6, 7, 8, 9 i 10. Prilikom sinteze korištene su ultra čista voda, otopina cvjetnog meda, otopina srebrova nitrata koncentracije  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$  i otopina natrijevog hidroksida koncentracije  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Nakon sinteze, izvršena je provjera postojanja koloidnog srebra i koncentracije srebra u otopini propuštanjem laserske zrake kroz otopinu, što je dovelo do pojave Tyndallovog efekta kod svih uzoraka. Karakterizacija dobivenih uzoraka koloida srebra provedena je UV-Vis spektrofotometrijom u području valnih duljina od 300 do 800 nm i FT-IR spektrometrijom u području valnih brojeva od 4000 do  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Rezultati UV-Vis spektroskopske analize pokazali su pojavu površinskog plazmona rezonancije kod svih uzoraka. Intenziteti apsorpcije ukazuju na povoljnije uvjete odvijanja reakcija pri višim pH vrijednostima. FT-IR mjerenja su provedena kako bi se identificirale moguće biomolekule odgovorne za nastanak i stabilizaciju nanočestica srebra sintetiziranih korištenjem meda. Male razlike u valnim brojevima i intenzitetima apsorpcijske vrpce opažene su u spektrima uzoraka koloidnog srebra pri različitim pH vrijednostima.

**Ključne riječi:** koloidno srebro, zelena sinteza, UV-Vis, FT-IR, cvjetni med, Tyndallov efekt

## SUMMARY

A number of reports prevailed in the literatures indicate that synthesis of nanoparticles by chemical approaches are eco unfriendly and expensive. Thus, there is a growing need to develop environmentally and economically friendly processes, which do not use toxic chemicals in the synthesis protocols. In this paper, the green synthesis of colloidal silver using floral honey was studied at pH values of 6, 7, 8, 9 and 10. During the synthesis, ultrapure water, floral honey solution, silver nitrate solution with a concentration of  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$  and sodium hydroxide solution with a concentration of  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  were used. After the synthesis, the presence of colloidal silver and the concentration of silver in the solution were checked by passing a laser beam through the solution, which led to the appearance of the Tyndall effect in all samples. Characterization of the obtained silver colloid samples was carried out by UV-Vis spectrophotometry in the wavelength range from 300 to 800 nm and by FT-IR spectrometry in the wavelength range from 4000 to  $650 \text{ cm}^{-1}$ . The results of UV-Vis spectroscopic analysis showed the appearance of surface plasmon resonance in all samples. The absorbance intensities indicate more favorable conditions for reactions at higher pH values. FT-IR measurements were performed to identify possible biomolecules responsible for the formation and stabilization of silver nanoparticles synthesized using honey. Small differences in wave numbers and absorption band intensities were observed in the spectra of colloidal silver samples at different pH values.

**Keywords:** colloidal silver, green synthesis, UV-Vis, FT-IR, flower honey, Tyndall effect

## Sadržaj

|  |    |
|--|----|
| UVOD .....   | 1  |
| 1. OPĆI DIO .....  | 3  |
| 1.1. SREBRO .....  | 4  |
| 1.1.1. Pojava srebra u prirodi.....                                    | 5  |
| 1.1.2. Proizvodni postupci dobivanja srebra .....                      | 6  |
| 1.1.2.1. Preradba monometalnih ruda srebra te ruda srebra i zlata..... | 6  |
| 1.1.2.2. Preradba olovo-cinkovih i bakrenih sulfidnih ruda .....       | 6  |
| 1.1.2.3. Regeneracija srebra iz sekundarnih sirovina .....             | 7  |
| 1.1.3. Primjena srebra.....  | 7  |
| 1.2. DISPERZNI SUSTAVI .....   | 8  |
| 1.3. KOLOIDNI SUSTAVI .....  | 9  |
| 1.4. KOLOIDNO SREBRO .....   | 11 |
| 1.4.1. Opća fizikalna i kemijska svojstva .....                        | 11 |
| 1.4.1.1. Antimikrobna svojstva.....                                    | 11 |
| 1.4.1.2. Oblik i veličina koloidnih čestica .....                      | 11 |
| 1.4.1.3. Specifična površina i reaktivnost nanočestica .....           | 11 |
| 1.4.1.4. Vodljivost i optička svojstva.....                            | 12 |
| 1.4.2. Najznačajnije primjene .....                                    | 12 |
| 1.4.2.1. Antimikrobno sredstvo .....                                   | 12 |
| 1.4.2.2. Primjena koloidnog srebra u katalizatorima .....              | 14 |
| 1.4.2.3. Elektroničke i optičke primjene .....                         | 14 |
| 1.4.3. Utjecaj na okoliš .....   | 14 |
| 1.4.4. Metode dobivanja koloidnog srebra .....                         | 15 |
| 1.4.4.1. Fizikalne metode.....   | 15 |
| 1.4.4.2. Elektrokemijske metode .....                                  | 15 |

|  |    |
|--|----|
| 1.4.4.3. Kemijske metode .....   | 16 |
| 1.4.4.4. Biološke metode .....   | 18 |
| 1.4.5. Karakterizacija koloidnog srebra.....                                       | 20 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO .....   | 22 |
| 2.1. KORIŠTENE KEMIKALIJE I APARATURA.....   | 23 |
| 2.1.1. Kemikalije .....  | 23 |
| 2.1.2. Aparatura .....   | 23 |
| 2.2. PRIPRAVA POTREBNIH OTOPINA .....  | 24 |
| 2.3. ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA.....  | 27 |
| 2.4. PROCJENA INTENZITETA TYNDALLOVOG EFEKTA PROPUSHTANJEM<br>LASERSKE ZRAKE ..... | 29 |
| 2.5. ANALIZA NASTALOG KOLOIDNOG SREBRA.....  | 30 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA.....   | 32 |
| 4. ZAKLJUČAK.....  | 38 |
| 5. LITERATURA .....  | 40 |

**UVOD**

Prije otprilike pet tisuća godina mnogi Grci, Rimljani, Perzijanci i Egipćani koristili su srebro za skladištenje prehrambenih proizvoda. Upotreba srebrnog posuđa za piće i jelo i pohranjivanje raznih pitkih i jestivih namirnica tijekom drevnog razdoblja bila je uobičajena od strane raznih dinastija diljem svijeta zbog tadašnjeg znanja o antimikrobnom djelovanju srebra.

Materijali u nano dimenzijama (1-100 nm) imaju značajnu razliku u svojstvima u usporedbi s istim tim materijalima većih dimenzija. Te razlike leže u fizičkim i strukturnim svojstvima atoma i molekula zbog razlika u fizikalno-kemijskim svojstvima i omjera površine i volumena. S napretkom nanotehnologije, pojavljuje se velik broj nanomaterijala s jedinstvenim svojstvima, otvarajući spektar primjena i istraživačkih mogućnosti.<sup>1</sup>

Najčešća metoda koja se koristi za proizvodnju nanočestica srebra je kemijska sinteza, korištenjem reagensa čija je funkcija smanjenje iona srebra i stabilizacija nanočestica. Ovi reagensi su toksični i mogu predstavljati rizike za zdravlje i okoliš što je dovelo do sve većeg interesa za metode zelene sinteze. Takvi procesi omogućuju dobivanje nanočestica koje imaju manju toksičnost, bolja fizikalno-kemijska svojstva i veću stabilnost.

Biogena sinteza nanočestica može se izvesti pomoću organizama poput bakterija, gljivica i biljaka ili nusproizvoda njihovog metabolizma, koji djeluju kao redukcijski i stabilizirajući agensi. Te su nanočestice zatvorene biomolekulama dobivenim iz organizma korištenog u sintezi, što može poboljšati stabilnost i predstavljati biološku aktivnost. Biogena sinteza je relativno jednostavna, čista, održiva i ekonomična te omogućuje veću biokompatibilnost u uporabi nanočestica.<sup>2</sup>

Cilj ovog rada je provesti zelenu sintezu koristeći cvjetni med kao reducens, te izvršiti karakterizaciju UV-Vis spektrofotometrijom i infracrvenom spektroskopijom s Furierovom transformacijom (FTIR).



## **1. OPĆI DIO**

## 1.1. SREBRO

Čisto srebro (slika 1) je metal sjajne gotovo bijele boje, izrazito je kovak, mekan, vrlo duktilan, savitljiv, odličan je vodič topline i elektriciteta, ali visoka cijena sprječava široku upotrebu srebra u električne svrhe.<sup>3</sup> Kao i ostali elementi 11. (IB) skupine periodnog sustava elemenata, srebro je vrlo stabilan metal, no u kontaktu s dušičnom i vrućom koncentriranom sulfatnom kiselinom se otapa dok spojevi sumpora polako utječu na njega stvarajući crni sulfidni sloj, zbog čega srebrni predmeti zahtijevaju učestalo čišćenje. Najvažniji i najčešći spojevi srebra su oni sa stupnjem oksidacije +1. Najzanimljiviji i tehnički najznačajniji spojevi srebra stupnja oksidacije +1 su halogenidi. Spojevi srebra stupnja oksidacije +2 i +3 su malobrojni, prilično se teško dobivaju te za sada nemaju značajnu praktičnu vrijednost.<sup>4</sup> Fizikalna svojstva srebra navedena su u tablici 2.



**Slika 1.** *Srebro*<sup>5</sup>

**Tablica 1.** Fizikalna svojstva srebra<sup>4</sup>

| Simbol | Redni broj | Metalni radijus nm | Ionski radijus nm |                 | Kristalna struktura     | Talište °C | Vrelište °C | Gustoća pri 20°C g/cm <sup>3</sup> |
|--------|------------|--------------------|-------------------|-----------------|-------------------------|------------|-------------|------------------------------------|
|        |            |                    | M <sup>+</sup>    | M <sup>2+</sup> |                         |            |             |                                    |
| Ag     | 47         | 0,144              | 0,113             | 0,089           | Plošno centrirana kocka | 962        | 2212        | 10,5                               |

### 1.1.1. Pojava srebra u prirodi

Srebro je prilično rijedak element u zemljinoj kori, procjenjuje se da je njegova zastupljenost oko 0,1 dijelova na milijun, dok mu je zastupljenost u morskoj vodi oko 0,01 dijelova na milijun.<sup>6</sup>

Srebro se u prirodi pojavljuje samorodno zajedno sa zlatom i bakrom te u kombinaciji s drugim rudama, osobito olovnim. Najzastupljenije rude srebra su argentit (Ag<sub>2</sub>S), kerargirit (AgCl), prusit Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> te pirargirit Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>. Procjenjuje se se da se otprilike četiri petine godišnje proizvodnje srebra dobivaju preradbom olovnih i bakrenih ruda, a svega jedna petina preradbom metalnog srebra, argentita ili ostalih ruda ovog metala.<sup>4</sup>

Najveći proizvođači srebra u svijetu su Meksiko, Peru, SAD, Kanada, Poljska, Čile i Australija.

## 1.1.2. Proizvodni postupci dobivanja srebra

### 1.1.2.1. Preradba monometalnih ruda srebra te ruda srebra i zlata

Amalgamacija je od 16. do 19. stoljeća bila osnovni postupak za dobivanje srebra. Danas se primjena postupka amalgamacije ograničila na primarna ležišta ruda zlata u kojima je srebro legirano sa zlatom. Proces amalgamacije zasniva se na svojstvu žive koje joj omogućava kvašenje čestice metala, stvarajući s njima amalgame.<sup>7</sup>

Danas se koristi postupak cijanizacije koji je mnogo važniji od amalgamacije ne samo za dobivanje srebra već i drugih plemenitih metala iz ruda i koncentrata. Cijanizacija je postupak koji se zasniva na relativno lakom otapanju srebra i zlata u vodenim otopinama alkalijskih cijanida uz oksidaciju koja se najčešće provodi propuhivanjem zrakom. Luženje prethodno pripravljene i fino samljevene rude ili koncentrata se vrši s razblaženom otopinom alkalijskih cijanida postupcima perkolacije ili agitacije. Perkolacija je manje zastupljen postupak koji se vrši propuštanjem cijanida kroz sloj rude. Postupak agitacije se provodi u agitatoru gdje se dovodi ruda i otopina cijanida te se uz mehaničko miješanje i aeraciju plemeniti metali prevode u otopinu. Nakon otapanja vrši se odvajanje otopine cijanida te se zlato i srebro odvajaju taloženjem cinkovim ili aluminijskim prahom. Dobiveni koncentrat je potrebno pretaliti uz dodatak sredstva za taljenje kako bi se neplemeniti metali preveli u trosku. Slitina zlata i srebra se odvaja elektrolizom, kloriranjem ili kemijskim otapanjem.<sup>7</sup>

### 1.1.2.2. Preradba olovo-cinkovih i bakrenih sulfidnih ruda

Pirometalurška rafinacija srebra se provodi pomoću Parkesova postupka. Parkesov postupak se zasniva na većoj topljivosti srebra u rastaljenom cinku nego u rastaljenom olovu. Srebro pri prelasku iz rastaljenog olova u rastaljeni cink stvara  $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$  koji je na temperaturi rastaljenog olova u čvrstom agregatnom stanju, te kao lakša komponenta ispliva na površinu. Slitina srebra i cinka se izdvaja s površine, te da bi se uklonilo što više srebra proces se izvodi u dva stupnja. U prvom stupnju se izdvaja višak rastaljenog olova te se cink uklanja destilacijom pod vakuumom, dok se zaostala srebrom bogata pjena zajedno s ostalim plemenitim metalima obrađuje postupkom kupelacija. Kupelacija je proces oksidacijskog taljenja pri kojem se olovo intenzivno oksidira i prelazi u oksid koji otapa okside ostalih neplemenitih metala. Olovni oksid

nastao oksidacijom ispliva kao lakši na površinu te se mehanički uklanja. Završetak oksidacije se prepoznaje po pojavi srebrnog ogledala. Na kraju procesa se u peći nalazi srebro s ostalim plemenitim metalima koje se najčešće lijeva u anode te se izvršava elektrolitička rafinacija.<sup>7</sup>

Srebro i ostali u bakru prisutni metali se nakon elektrolitičke rafinacije bakra dobivenog pirometalurškim postupkom ne prelaze u elektrolit već se koncentriraju u anodnom mulju koji pada s anode. Anodni mulj se danas prerađuje u rafinerijama plemenitih metala hidrometalurškim i pirometalurškim metodama. Kao proizvod prerade anodnog mulja osim plemenitih metala se dobivaju vrijedni metali poput selena i telura.<sup>7</sup>

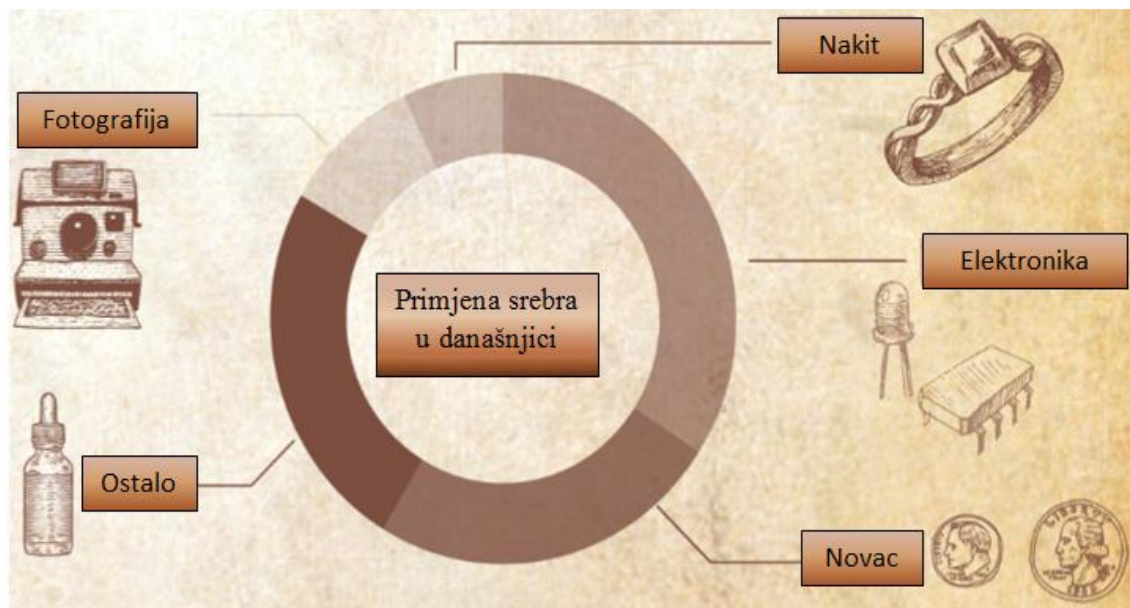
#### 1.1.2.3. Regeneracija srebra iz sekundarnih sirovina

O važnosti dobivanja srebra regeneracijom iz sekundarnih sirovina govori podatak da je potrošnja srebra mnogo veća od njegove proizvodnje iz primarnih sirovina. Najčešće sekundarne sirovine koje se koriste za proizvodnju srebra su prije svega otpaci fotografskog materijala zatim demonetizirani srebrni novac, nakit, otpaci slitina za lemljenje, elektronski uređaji, galvanske prevlake srebra itd. Postupak regeneracije srebra iz sekundarnih sirovina se određuje na temelju udjela srebra, vrste i udjela ostalih materijala, fizičkog oblika sirovine itd.<sup>7</sup>

#### 1.1.3. Primjena srebra

Najčešća upotreba srebra je u obliku slitina s bakrom, cinkom i niklom čime se postižu bolja svojstva i niža cijena u usporedbi s čistim srebrom. Srebro danas ima veliku primjenu u izradi kovanica, srebrnog nakita i pribora za jelo. Srebro također služi za posrebrivanje manje plemenitih metala ili legura, proizvodnju srebrnih soli od kojih je najvažnija  $\text{AgNO}_3$ , pri proizvodnji električne, medicinske i zubarske opreme, za tvrdo lemljenje, za proizvodnju ogledala te u fotografiji. Spojevi srebra koji se koriste u fotografiji su srebro klorid ( $\text{AgCl}$ ), srebro bromid ( $\text{AgBr}$ ) i srebro jodid ( $\text{AgI}$ ). Zbog svog antibakterijskog svojstva je našlo primjenu i u prehrambenoj, farmaceutskoj i

kemijskoj industriji kao i pri dezinfekciji vode.<sup>7</sup> Slika 2 prikazuje suvremenu primjenu srebra.



Slika 2. Suvremena primjena srebra<sup>8</sup>

## 1.2. DISPERZNI SUSTAVI

Sustavi u kojima se razlikuje disperzna faza kao jedan dio sustava i disperzno sredstvo kao drugi dio sustava nazivaju se disperzni sustavi.<sup>9</sup> Prema veličini čestica disperzni sustavi se mogu podijeliti na grubo disperzne sustave gdje spadaju sustavi kojima je veličina čestica disperzne faze veća od 200 nm, zatim koloidni sustavi čija je veličina disperzne faze između 1 i 200 nm, te na prave otopine s veličinom čestica dispergirane faze manjom od 1 nm.

Stupanj disperzije predstavlja odnos zbroja površine čestica disperzne faze prema zbroju njihovog volumena:

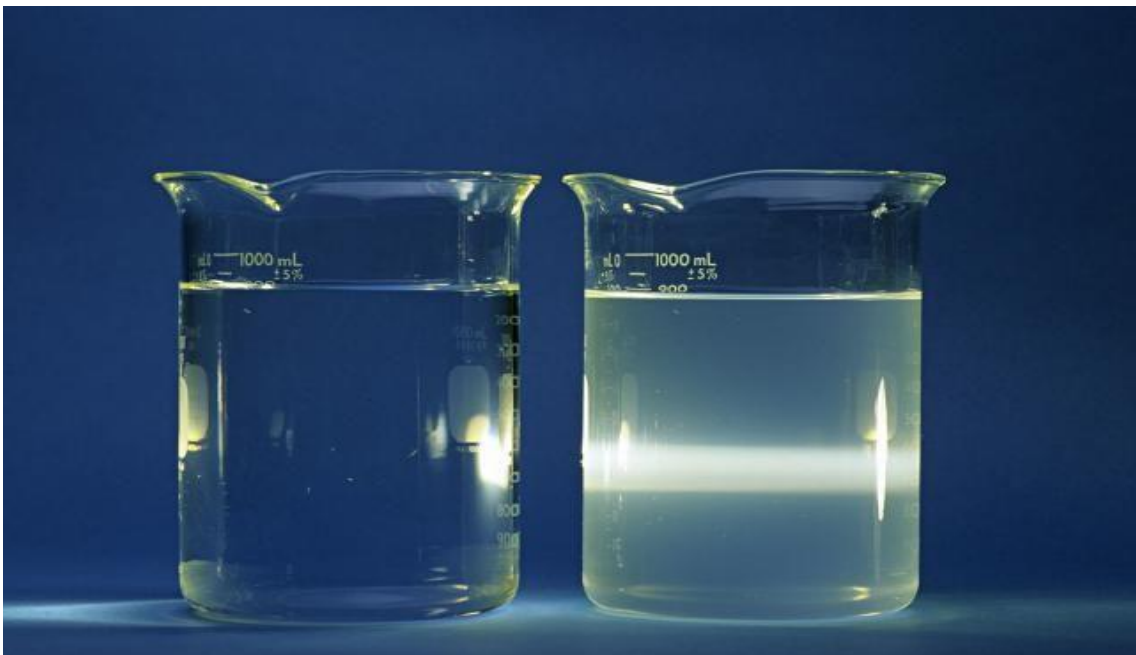
$$\text{Stupanj disperzije} = \frac{\sum \text{površina}}{\sum \text{volumen}} \quad (1)$$

### 1.3. KOLOIDNI SUSTAVI

Ukoliko barem jedna faza sadrži čestice dimenzija između  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  m disperzni sustavi se mogu nazvati koloidnim sustavom. Karakteristika koloidnih sustava je nemogućnost odijeljivanja iz vode procesima sedimentacije ni filtracije. Koloidne čestice se zbog male mase i dimenzija ne talože već lebde u otopini te za razliku od pravih otopina pokazuju Tyndallov efekt.

Tyndallov efekt, prikazan na slici 3, je optičko svojstvo koloida. Do Tyndallovog efekta dolazi pri prolasku svjetlosti kroz koloidni disperzni sustav pri čemu se svjetlost zbog ogiba i refleksije raspršuje na koloidnim česticama praveći svijetlosni snop.<sup>10</sup> Pri pojavi Tyndallovog efekta otopina koloida gledana okomito na upadnu zraku izgleda zamućeno.

Koloidni se sustavi mogu podijeliti prema veličini čestica u koloidnoj otopini na monodisperzne i polidisperzne koloidne sustave.<sup>11</sup> Vrlo česta je i podjela na temelju afiniteta prema površine čestica prema disperznom sredstvu na liofilne koji pokazuju afinitet prema disperznom sredstvu i liofobne koji ne pokazuju afinitet prema disperznom sredstvu.<sup>12</sup> Koloidno srebro je predstavnik liofobne skupine. Podjela disperznih sustava prema agregatnom stanju disperzne faze i sredstva prikazana je u tablici 2.



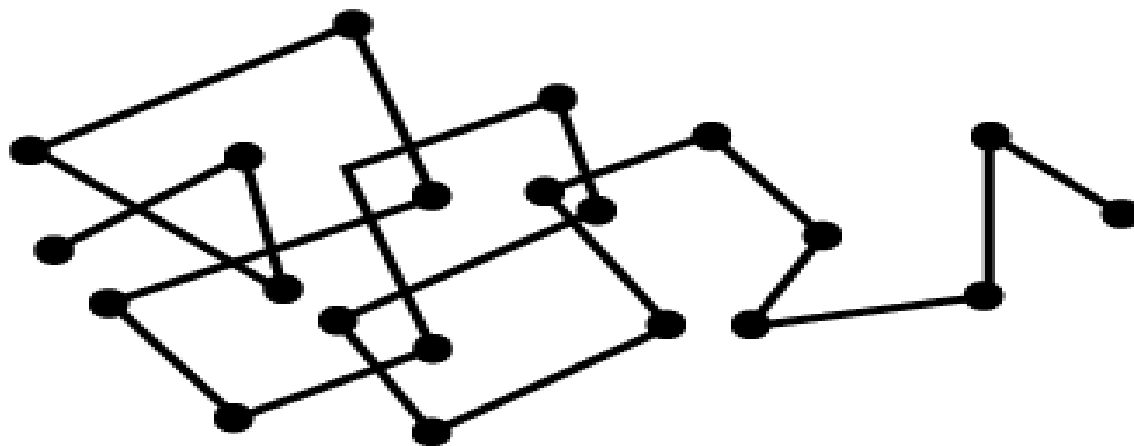
**Slika 3.** Tyndallov efekt<sup>13</sup>

**Tablica 2.** Podjela disperznih sustava prema agragatnom stanju disperzne faze i sredstva<sup>12</sup>

| Disperzna faza | Disperzno sredstvo | Naziv disperznog sustava | Primjer                  |
|----------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| Kapljevina     | Plin               | Tekući aerosol           | Magla, tekući sprej      |
| Krutina        | Plin               | Kruti aerosol            | Dim, prašina             |
| Plin           | Kapljevina         | Pjena                    | Sapunica                 |
| Kapljevina     | Kapljevina         | Emulzija                 | Mlijeko, majoneza        |
| Krutina        | Kapljevina         | Sol                      | Au, AgI sol, zubna pasta |
| Plin           | Krutina            | Čvrsta pjena             | Ekspandirani polistiren  |
| Kapljevina     | Krutina            | Čvrsta emulzija          | Maslac                   |
| Krutina        | Krutina            | Čvrsta suspenzija        | Čađa u gumi              |

Toplinsko gibanje otopljenih makromolekula može se manifestirati na mikroskopskoj razini kao Brownovo gibanje te na makroskopskoj razini kao difuzija i osmoza.<sup>12</sup>

Brownovo gibanje (slika 4) je karakteristično za koloidne sustave. Koloidne čestice se gibaju na način da prave male pravocrtne pomake u svom gibanju. Uzrok takvog gibanja je disperzija čestica koloida u disperznom sredstvu uz pomoć slučajnih kolizija s ostalim atomima i molekulama.<sup>14</sup>



**Slika 4.** Brownovo gibanje<sup>15</sup>



## 1.4. KOLOIDNO SREBRO

### 1.4.1. Opća fizikalna i kemijska svojstva

#### 1.4.1.1. Antimikrobna svojstva

Koloidno srebro je dovoljno sitno da može proći kroz membrane stanica te se lako apsorbira u tijelu pa se koristi kao alternativni lijek.<sup>16</sup> Ono predstavlja širok spektar antimikrobnog djelovanja te je uspješno u zaustavljanju rasta i uništavanju gram negativnih i gram pozitivnih bakterija. Odlikuje se i antifungalnim i antiviralnim svojstvima te se primjenjuje za inhibiciju velikog broja sojeva gljivica kao i virusa.<sup>17</sup>

#### 1.4.1.2. Oblik i veličina koloidnih čestica

Raspodjela veličine čestica koloidnog srebra ovisi o okolnom kemijskom i fizikalnom okruženju. U pravim vodenim sustavima s visokim salinitetom ili nepovoljnim pH vrijednostima čestice koloidnog srebra imaju tendenciju agregacije i formiranja velikih nakupina te se njihova fizikalno-kemijska svojstva i pokretljivost mogu značajno promijeniti. Čestice koloidnog srebra različitih veličina pokazuju različitu antimikrobnu aktivnost. Manje čestice su zbog veće površine učinkovitije u borbi protiv bakterija od većih koja im olakšava pričvršćivanje na stanicu membrane i ulaz u stanicu. Testiranjem antibakterijskog djelovanja koloidnih čestica krnje trokutaste koloidne čestice su pokazale najjače antibakterijsko djelovanje.<sup>17</sup>

#### 1.4.1.3. Specifična površina i reaktivnost nanočestica

Budući da se radi o česticama nano veličine, one imaju veću specifičnu površinu u odnosu na čestice veće veličine. Zbog veće specifične površine imaju više reaktivnih mjesta i veću površinsku energiju, što znači da su osjetljivije na kisik i lakše primanje elektrona te iz tog razloga imaju povećano antimikrobno djelovanje. Nanočestice srebra su termodinamički nestabilne stoga im se dodaju stabilizatori kako bi se spriječilo formiranje većih klastera nanočestica srebra. Stabilizatori djeluju na nanočestice srebra

steričkim i elektrostatskim odbijanjem stvarajući modificirane nanočestice s različitim funkcionalnim skupinama i nabojima, čime se utječe na njihovu reaktivnost. Ispitivanja toksičnosti nanočestica srebra s različitim površinskim nabojima u rasponu od vrlo pozitivnog do vrlo negativnog pokazala su različite učinke inhibicije prema određenim vrstama bakterija. Različito nabijene nanočestice srebra mogu privući ili odbiti patogene da se podvrgnu različitim antibakterijskim djelovanjima.<sup>17</sup>

#### 1.4.1.4. Vodljivost i optička svojstva

Čisto srebro ima visoku toplinsku i električnu vodljivost i relativno nisku kontaktnu otpornost što ga čini idealnim kandidatom u elektronici. Štoviše, elektroni na površini nanočestica srebra su jako interaktivni s elektromagnetskim poljima što za rezultat ima visoku rezonanciju površinskog plazmona (SPR) u rasponu valnih duljina UV vidljive spektroskopije (UV-Vis). Na širinu i položaj pikova utječe veličina, oblik i stanje disperzije nanočestica srebra. Ova svojstva olakšavaju upotrebu nanočestica srebra u biomolekularnoj detekciji i označavanju te u drugim područjima elektroničkih senzora.<sup>17</sup>

#### 1.4.2. Najznačajnije primjene

##### 1.4.2.1. Antimikrobno sredstvo

Zbog izvrsnih antimikrobnih svojstava primjena nanočestica srebra u području zdravstvene zaštite je opsežno istražena. Nanosrebro postaje jedno od najbrže rastuće kategorije proizvoda u industriji nanotehnologije i ima najveći stupanj komercijalizacije.

Često se koristi u proizvodima poput materijala za pakiranje hrane, posuda za skladištenje hrane, kozmetike, čarapa i donjeg rublja otpornih na neugodne mirise, sprejevima za prostorije, deterdžentima za pranje rublja, losionima i sapunima. Filtri za vodu impregnirani sa srebrom se koriste desetljećima u svrhu ubijanja štetnih bakterija u pitkoj vodi i bazenima.<sup>17</sup>

Sve više se potiče korištenje nanosrebra u medicinske svrhe zbog korisnog protuupalnog djelovanja i sposobnosti bržeg zacjeljivanja rana, stoga su nanočestice srebra ugrađene u medicinske zavoje, medicinski tekstil, katetere i stentove.<sup>18</sup> Nanočestice srebra se također koriste u ortopediji i stomatologiji kao aditivi u koštanom cementu, prevlake implantata za zamjenu zglobova te aditivi u polimerizirajućim dentalnim materijalima. Potencijalne medicinske primjene nanočestica srebra u liječenju raka također obećavaju.<sup>17</sup>

Konzumacija prevelike količine koloidnog srebra loše kvalitete ili dugotrajno izlaganje srebru i srebrovim spojevima može dovesti do pojave argirije (slika 5). Argirija je stanje u kojem koža, nokti i oči poprimaju plavu nijansu.



**Slika 5.** Pojava argirije radi prevelike konzumacije koloidnog srebra loše kvalitete<sup>19</sup>

#### 1.4.2.2. Primjena koloidnog srebra u katalizatorima

Zbog velike površine nanočestica srebra prisutna je velika površinska energija s mnogo reaktivnih mjesta što ih čini idealnim kandidatima u proizvodnji katalizatora. Nanočestice srebra i nanokompoziti sposobni su katalizirati velik broj reakcija poput oksidacije CO i benzena, redukcije rodamina B (Rh B) i 4-nitrofenola u 4-aminofenol. Svojstva nanočestica srebra mogu se kontrolirati i kreirati na predvidljiv način. Dodavajući im funkcionalne skupine ili pomoćni materijal mogu se dobiti veoma aktivni katalizatori s dugim vijekom trajanja.<sup>17</sup>

#### 1.4.2.3. Elektroničke i optičke primjene

Nanočestice srebra nalaze veliku primjenu u elektroničkoj opremi, uglavnom u lemljenju za spajanje elektroničkih krugova te kao nanokonektori i nanoelektrode za proizvodnju nanoelektroničkih uređaja.

Nanočestice srebra se također primjenjuju pri izradi aktivnih valovoda u optičkim uređajima kao paste i tinte za tiskane ploče i uređaje za pohranu podataka.<sup>17</sup>

#### 1.4.3. Utjecaj na okoliš

Prehranom, disanjem ili kontaktom s kožom ljudi se lako izlažu nanočesticama srebra. Štoviše, tijekom proizvodnje, transporta, erozije, pranja i odlaganja proizvoda koji sadrže nanočestice srebra, nanočestice srebra se neizbježno otpuštaju u okoliš. Kao rezultat toga, uz sve pozitivne karakteristike, široka primjena nanočestica srebra paralelno izaziva i intenzivnu zabrinutost. Iako upotreba srebra ima dugu povijest, a tradicionalno se vjeruje da je srebro relativno netoksično za stanice sisavaca, sve više rezultata istraživanja dokazalo je da nanočestice srebra mogu uzorkovati štetne učinke kako na kopnene tako i na vodene organizme.<sup>17</sup>

#### 1.4.4. Metode dobivanja koloidnog srebra

##### 1.4.4.1. Fizikalne metode

Laserska ablacija i isparavanje-kondenzacija su dvije najvažnije fizikalne metode dobivanja koloidnog srebra.<sup>20</sup> Osim navedenih, ostale značajne fizikalne metode su električna iradijacija, litografija i gama iradijacija.<sup>21</sup> Velika prednost fizikalnih metoda dobivanja koloidnog srebra u odnosu na kemijske metode je odsutnost onečišćenja otapala i ujednačena raspodjela dobivenih nanočestica. Sinteza nanočestica fizikalnim putem također ima i određene mane u odnosu na ostale metode dobivanja, tako na primjer korištenjem cijevne peći pri atmosferskom tlaku se zauzima veliki prostor, za zagrijavanje se koristi velika količina električne energije te zahtjeva puno vremena za postizanje toplinske stabilnosti. Upotreba malog keramičkog grijača s lokalnim područjem grijanja je jedan od načina na koji bi se navedeni problemi mogli ukloniti. Temperaturni gradijent u blizini grijača je puno strmiji u odnosu na temperaturni gradijent cijevne peći pa se isparena para može ohladiti odgovarajućom brzinom što omogućava stvaranje malih nanočestica u visokoj koncentraciji.

Laserskom ablacijom se sintetiziraju metalni materijali većih dimenzija u otopini. Parametri poput valne duljine lasera koji zadire u metalne čestice, trajanje laserskog impulsa i vremena ablacije, tekućeg medija s ili bez površinski aktivnih tvari uvelike utječu na učinkovitost laserske ablacije i karakteristiku dobivenih nanočestica srebra.

##### 1.4.4.2. Elektrokemijske metode

Koloidno srebro se može dobiti elektrokemijskim putem metodom niskog napona istosmjerne struje (eng. *Low voltage direct current*, LVDC) i visokog napona izmjenične struje (eng. *High voltage alternate current*, HVAC). LVDC metoda se koristi za dobivanje koloidnog srebra u laboratoriju dok se HVAC metoda koristi za proizvodnju veće količine koloidnog srebra.<sup>16</sup>

Da bi se metodom niskog napona istosmjernje struje dobilo koloidno srebro zadovoljavajuće kvalitete dovoljne su dvije srebrne elektrode čistoće 99,99 % promjera 2-3 mm, destilirana voda, staklena čaša, spojni vodovi te je potrebno osigurati napon od 20 do 30 V. Kvaliteta konačnog proizvoda ovisi o kvaliteti i čistoći navedenih materijala te o faktorima kao što su svjetlost i kvaliteta zraka u prostoriji. Proces je završen desetak minuta od pojave žute maglice između elektroda, nakon čega se elektrode još neko vrijeme ostave u otopini na mračnom mjestu. Da bi se dobilo kvalitetno srebro osim automatskog vođenja gustoće struje potrebno je kontrolirati koncentraciju i veličinu čestica.

Elektroliza završava pri postizanju koncentracije od 3 do 5 ppm. Da bi se dobile čestice veličine od 1 do 40 nm veoma je važno kontrolirati jakost struje, koja ako prijeđe određene vrijednosti može otrgnuti cijele komadiće elektrode što za posljedice ima proizvod slabije kvalitete. Niža gustoća struje povećava kontrolu samog procesa ali i trajanje istog.<sup>16</sup>

#### 1.4.4.3. Kemijske metode

Najčešći pristup za sintezu nanočestica srebra je kemijska redukcija pomoću anorganskih i organskih redukcijskih sredstava poput natrijevog borohidrida ( $\text{NaBH}_4$ ), natrijevog citrata, natrijevog askorbata, elementarnog vodika, poliolsnog postupka, Tollensovog reagensa, N,N-Dimetilformamida (DMF) i poli(etilen-glikol) blok kopolimera.<sup>20</sup> Navedeni reducensi reduciraju srebro ( $\text{Ag}^+$ ) u vodenim ili nevodnim otopinama u elementarno srebro ( $\text{Ag}^0$ ) nakon čega slijedi aglomeracija u oligomerne klastere koji dovode do stvaranja koloidnih čestica srebra.

Tijekom pripreme nanočestica srebra važna je uporaba stabilizatora u svrhu ograničenja rasta čestica, spriječavanja taloženja i aglomeracije te gubitka površinskih svojstava.<sup>21</sup>

U tablici 3. Navedene su neke od važnijih kemijskih i fotokemijskih metoda dobivanja nanočestica srebra.

**Tablica 3.** *Važnije kemijske i fotokemijske metode dobivanja nanočestica srebra<sup>20</sup>*

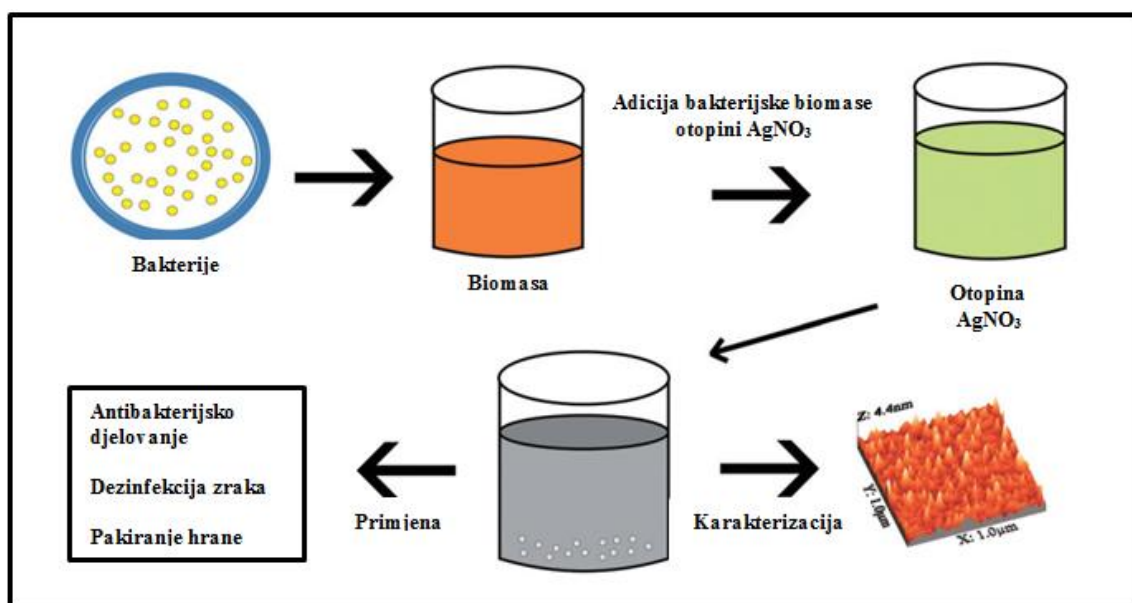
| Metoda                 | Prekursor                       | Reducens                  | Stabilizator                  | Veličina čestica (nm) |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Kemijska redukcija     | AgNO <sub>3</sub>               | N,N'-dimetilformamid      | -                             | <25                   |
| Kemijska redukcija     | AgNO <sub>3</sub>               | NaHB <sub>4</sub>         | Surfaktin                     | 3-28                  |
| Kemijska redukcija     | AgNO <sub>3</sub>               | Trinatrijev citrat        | Trinatrijev citrat            | <50                   |
| Kemijska redukcija     | AgNO <sub>3</sub>               | Askorbinska kiselina      | -                             | 200-650               |
| Kemijska redukcija     | AgNO <sub>3</sub>               | NaHB <sub>4</sub>         | Laurinska kiselina            | ~7                    |
| Kemijska redukcija     | AgNO <sub>3</sub>               | Parafin                   | Olejlamin                     | 10-14                 |
| Kemijska redukcija     | AgNO <sub>3</sub>               | Dekstroza                 | Polivinilpirolidon            | 22                    |
| Kemijska redukcija     | AgNO <sub>3</sub>               | Hidrazin                  | -                             | 2-10                  |
| Kemijska redukcija     | AgNO <sub>3</sub>               | Glukoza                   | Glukonska kiselina            | 40-80                 |
| Kemijska redukcija     | AgNO <sub>3</sub>               | Etilen glikol             | Polivinilpirolidon            | 5-25                  |
| Kemijska redukcija     | AgNO <sub>3</sub>               | m-Hidroksi benzaldehid    | Natrijev dodecil sulfat       | 15-260                |
| Kemijska redukcija     | AgNO <sub>3</sub>               | Hidrazin hidrat           | di-2-etilheksil-sulfosukcinat | <1,6                  |
| Fotokemijska redukcija | AgClO <sub>4</sub>              | Etilen glikol             | -                             | 17-70                 |
| Fotokemijska redukcija | AgNO <sub>3</sub>               | Etilen glikol             | Polivinilpirolidon            | 5-10                  |
| Fotokemijska redukcija | AgNO <sub>3</sub>               | UV svjetlo                | -                             | 4-10                  |
| Fotokemijska redukcija | Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Rendgenske zrake          | -                             | ~28                   |
| Fotokemijska redukcija | AgNO <sub>3</sub>               | Karboksimetil kitozan, UV | Karboksimetil kitozan         | 2-8                   |

#### 1.4.4.4. Biološke metode

Brojna izvješća koja se nalaze u literaturi ukazuju na štetnost i ekološku neprihvatljivost sinteze nanočestica kemijskim putem. Stoga postoji rastuća potreba za razvojem ekološki prihvatljivijih i ekonomski izvedljivijih procesa koji ne koriste otrovne kemikalije u procesu sinteze.<sup>20</sup> Potraga za takvim metodama dovela je do istraživanja bioloških procesa za sintezu. Potencijal organizama u sintezi nanočestica kreće se od jednostavnih prokariotskih bakterijskih stanica do eukariotskih gljiva i biljaka.

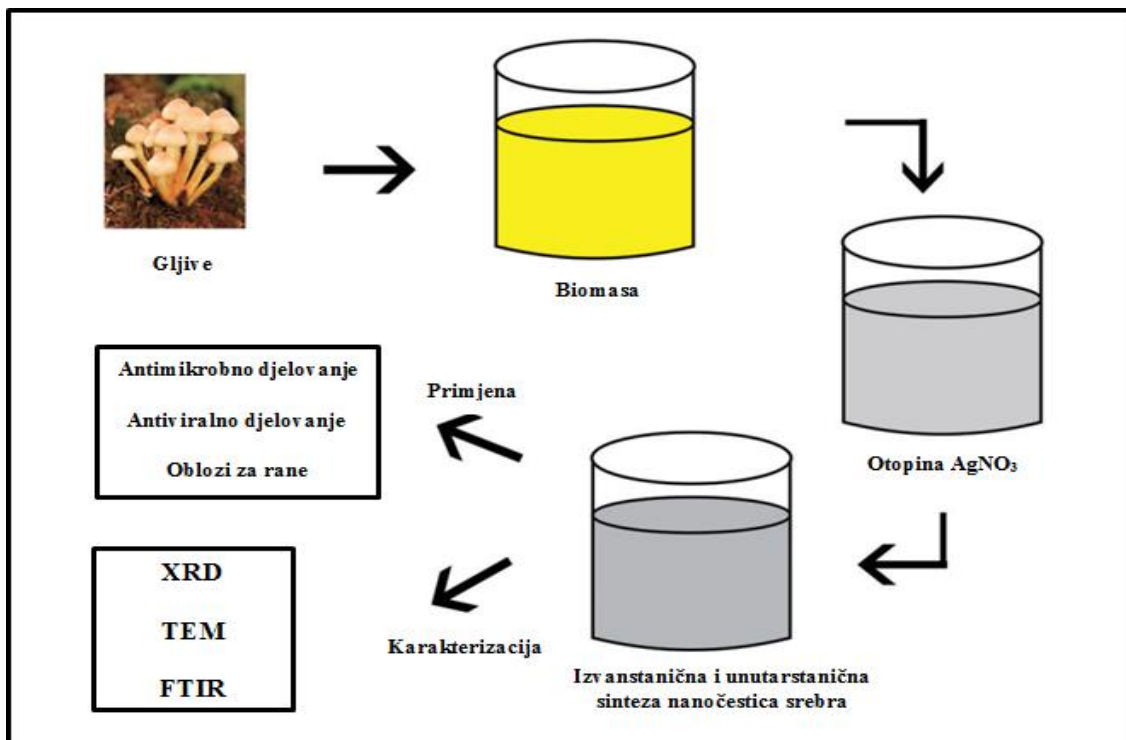
Kod biološke sinteze nanočestica srebra, molekule proizvedene od strane živih organizama djeluju kao redukcijski i stabilizirajući agensi.<sup>22</sup> Mikrobni enzimi ili biljne fitokemikalije koje posjeduju antioksidirajuća ili reducirajuća svojstva uglavnom su odgovorni za biološku sintezu nanočestica (slike 6, 7 i 8).

Biološke metode mogu se koristiti za sintezu vrlo stabilnih i dobro karakteriziranih nanočestica kada se kritični aspekti, kao što su vrsta organizama, nasljedna i genetska svojstva organizama, optimalni uvjeti za rast stanica i aktivnost enzima, optimalni reakcijski uvjeti i odabir biokatalizatora razmotre. Veličina i morfologija nanočestica mogu se kontrolirati mijenjanjem nekih uvjeta, uključujući koncentraciju supstrata, pH, svjetlo, temperaturu, jačinu pufera, elektron donora (npr. glukoza ili fruktoza), koncentraciju biomase, brzinu miješanja i vrijeme izlaganja.<sup>20</sup>

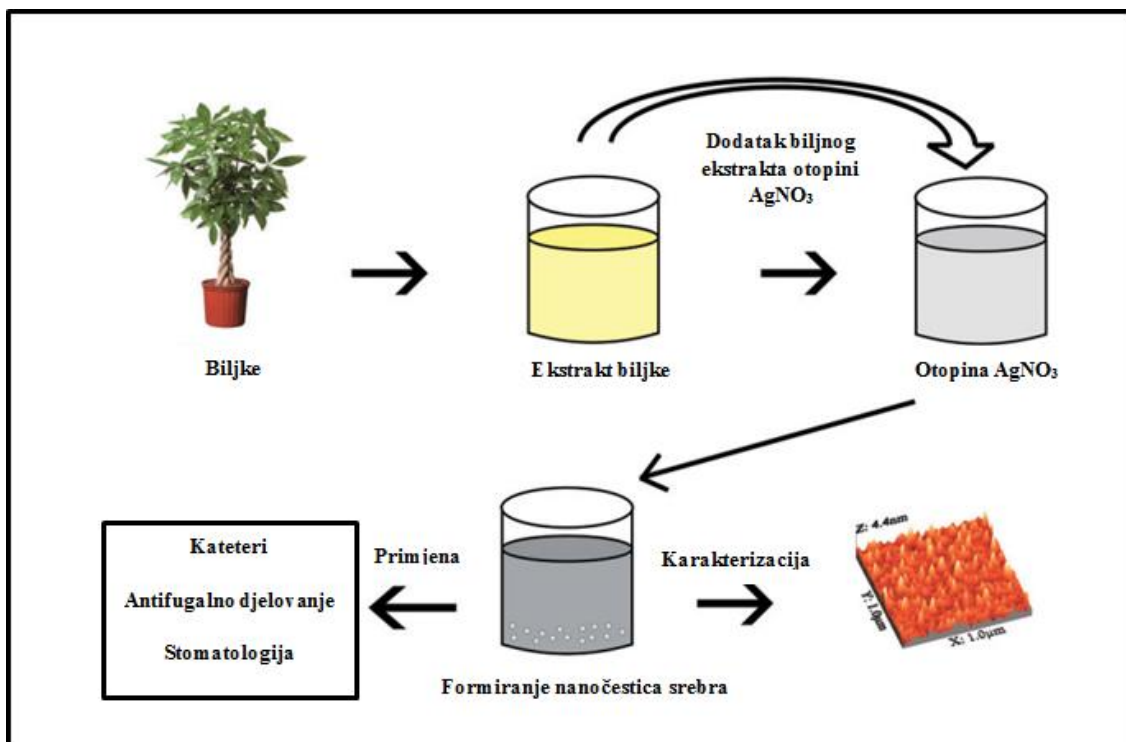


Slika 6. Sinteza nanočestica srebra pomoću bakterija<sup>23</sup>





Slika 7. Sinteza nanočestica srebra pomoću gljiva<sup>23</sup>



Slika 8. Sinteza nanočestica srebra pomoću biljaka<sup>23</sup>

#### 1.4.5. Karakterizacija koloidnog srebra

Karakterizacija koloidnog srebra najčešće se provodi pomoću ultraljubičaste i vidljive (UV-Vis) spektroskopije, dinamičkog raspršenja svjetlosti (DLS), skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), transmisijske elektronske mikroskopije (TEM), mikroskopije s atomskom silom (AFM), infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR), termogravimetrijske analize (TGA), rendgenske difrakcije (XRD) i energetski disperzivne rendgenske analize (EDS).<sup>22</sup>

UV-Vis spektroskopija se koristi za određivanje nastalih nanočestica srebra mjerenjem optičkog spektra apsorbancije. Na valnu duljinu apsorbirane svjetlosti uvelike utječu veličina nastalih nanočestica i faktori pri nastajanju nanočestica. Varijacija u veličini čestica za posljedicu ima različitost boje otopina nanočestica srebra.

DLS je tehnika koja se može koristiti za određivanje i raspodjelu veličina čestica. Budući da je raspon veličine čestica koje se mogu izmjeriti DLS tehnikom od svega nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara, ova tehnika se smatra prikladnom za mjerenje veličine nanočestica srebra. DLS tehnika funkcionira na način da mjeri promjene frekvencije svjetlosti tijekom interakcije s česticama različitih veličina. Što je čestica manja veći je pomak u frekvenciji svjetlosti.

SEM i TEM se mogu koristiti za karakterizaciju oblika i morfologije nanočestica srebra. TEM ima tisuću puta veću rezoluciju od SEM-a, ali slike dobivene pomoću SEM-a imaju superiornu dubinsku oštrinu. Ova dva načina elektronske spektroskopije međusobno su komplementarna.

Općenito, AFM metoda se koristi za istraživanje disperzije i agregacije nanomaterijala, uz njihovu veličinu, sorpciju, strukturu i oblik. Dostupna su tri različita načina skeniranja, to su kontaktni način, beskontaktni način te povremeni kontaktni način.<sup>24</sup>

FTIR spektroskopija se koristi za karakterizaciju površinske kemije nanočestica, tj. skupine prisutne na površinama nanočestica mogu se identificirati uz pomoć ove tehnike. U spektrima analize pomoću FTIR-a identificiraju se glavni pikovi, od kojih svaki pik odgovara određenoj funkcionalnoj skupini.

Vrste bioorganskih spojeva ili funkcionalnih skupina na površinama nanočestica srebra dalje mogu biti potvrđene termogravimetrijskom analizom. TGA identificira organske spojeve na površinama nanočestica pomoću određivanja toplinske stabilnosti različitih spojeva. Pomoću termogravimetrijske analize mogu se otkriti karakteristični gubici težine u određenom temperaturnom rasponu koji se pripisuje specifičnim spojevima na površini nanočestica srebra.

Identifikacija faza i određivanje kristalne strukture nanočestica može se odrediti rendgenskom difrakcijom. Uz pomoć rendgenske difrakcije moguće je potvrditi prisutnost nanočestica srebra u proizvodu sinteze. Potvrđivanje se odvija do identifikacije pikova u XRD spektru koji se karakteristični za kubičnu kristalnu strukturu metalnog srebra.

Elementarna analiza nanočestica može se provesti pomoću energetski disperzivne rendgenske analize. Pri analizi nanočestica srebra prisutan je jak signal koji je karakterističan za fluorescenciju srebra, međutim fluorescencija ugljika i kisika koji potječu iz biomolekula prisutnih na površini nanočestica srebra također može biti prisutna.<sup>22</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

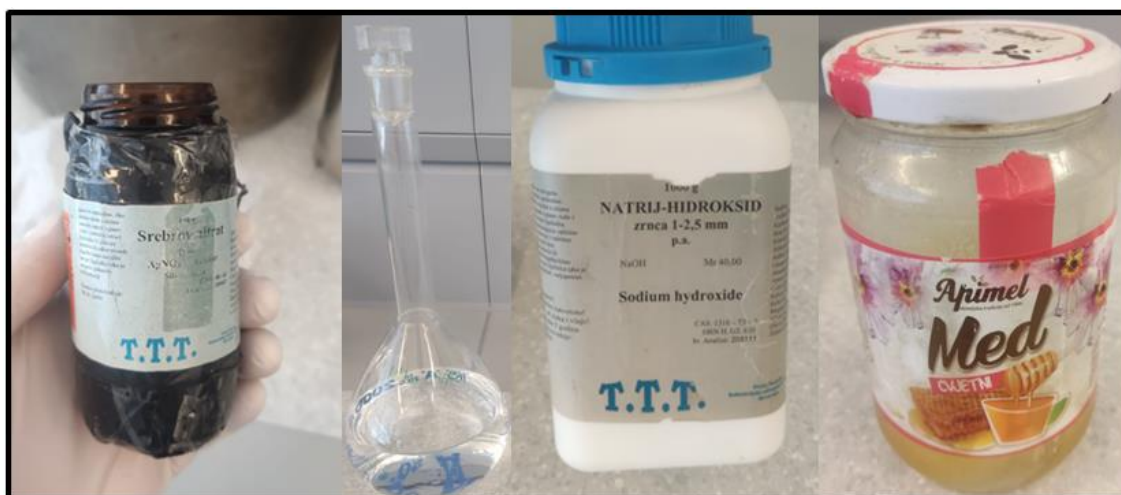
## 2.1. KORIŠTENE KEMIKALIJE I APARATURA

### 2.1.1. Kemikalije

U eksperimentalnom radu su korištene sljedeće kemikalije:

- srebrov nitrat p.a. proizvođača T.T.T. d.o.o. (Sveta Nedjelja, Hrvatska)
- ultra čista voda
- natrijev hidroksid, zrnca 1-2,5 mm p.a. proizvođača T.T.T. d.o.o. (Sveta Nedjelja, Hrvatska)
- Cvjetni med proizvođača Apimel d.o.o. (Višnjevac, Hrvatska)

Slika 9 prikazuje kemikalije koje su korištene prilikom ekperimentalnog rada.



**Slika 9.** Korištene kemikalije

### 2.1.2. Aparatura

Prilikom izvođenja eksperimentalnog rada korištena je sljedeća aparatura:

- reaktor (staklena čaša od 200 ml)
- kapaljka za dokapavanje određene količine NaOH
- magnetna miješalica
- digitalni pH metar za mjerenje pH vrijednosti
- izvora laserske zrake za provjeru prisutnosti koloida u otopini

## 2.2. PRIPRAVA POTREBNIH OTOPINA

Za sintezu koloidnog srebra prethodno je bilo potrebno pripremiti otopinu meda, otopinu natrijevog hidroksida te otopinu srebrova nitrata.

Slika 10 prikazuje pripravu otopine meda određene koncentracije. Priprava se provodila miješanjem 150 g meda navedenog proizvođača s 400 mL ultra čiste vode do ujednačenog sastava na temperaturi ispod 40 °C kako bi se očuvala svojstva.



**Slika 10.** *Priprava otopine meda određene koncentracije*

Za pripravu otopina natrijevog hidroksida i srebrova nitrata određenih koncentracija prethodno je bilo potrebno izračunati mase kristala natrijevog hidroksida i srebrova nitrata.

**Proračun:**

Budući da su vrijednosti molarne mase, koncentracije i volumena natrijevog hidroksida zadane, pomoću jednadžbi 2 i 3 je moguće izračunati množinu i masu potrebnog natrijevog hidroksida za pripravu otopine zadane koncentracije.

$$c = \frac{n}{V} \rightarrow n = c \cdot V \quad (2)$$

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow m = n \cdot M \quad (3)$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{NaOH}) = 0,5 \text{ dm}^3$$

$$M(\text{NaOH}) = 39,997 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,5 \text{ dm}^3$$

$$n(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol}$$

$$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH})$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol} \cdot 39,997 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{NaOH}) = 1,99 \text{ g} \approx 2 \text{ g}$$

Potrebna masa natrijevog hidroksida iznosi 2,00 grama.

Vrijednosti molarne mase, koncentracije i volumena srebrova nitrata su također zadane te se množina i masa računaju koristeći izraze 2 i 3.

$$c(\text{AgNO}_3) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$V(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ dm}^3$$

$$M(\text{AgNO}_3) = 169,87 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,001 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 0,1 \text{ dm}^3$$

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,0001 \text{ mol}$$

$$m(\text{AgNO}_3) = n(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{AgNO}_3)$$

$$m(\text{AgNO}_3) = 0,0001 \text{ mol} \cdot 169,87 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{AgNO}_3) = 0,016987 \text{ g} \approx 0,0170 \text{ g}$$

Potrebna masa srebrova nitrata iznosi 0,0170 g

Nakon što je izračunata masa potrebnog srebrova nitrata moguće je pripremiti otopinu zadane koncentracije. Slika 11 prikazuje pripravu otopine srebrova nitrata uz korištenje magnetne miješalice.

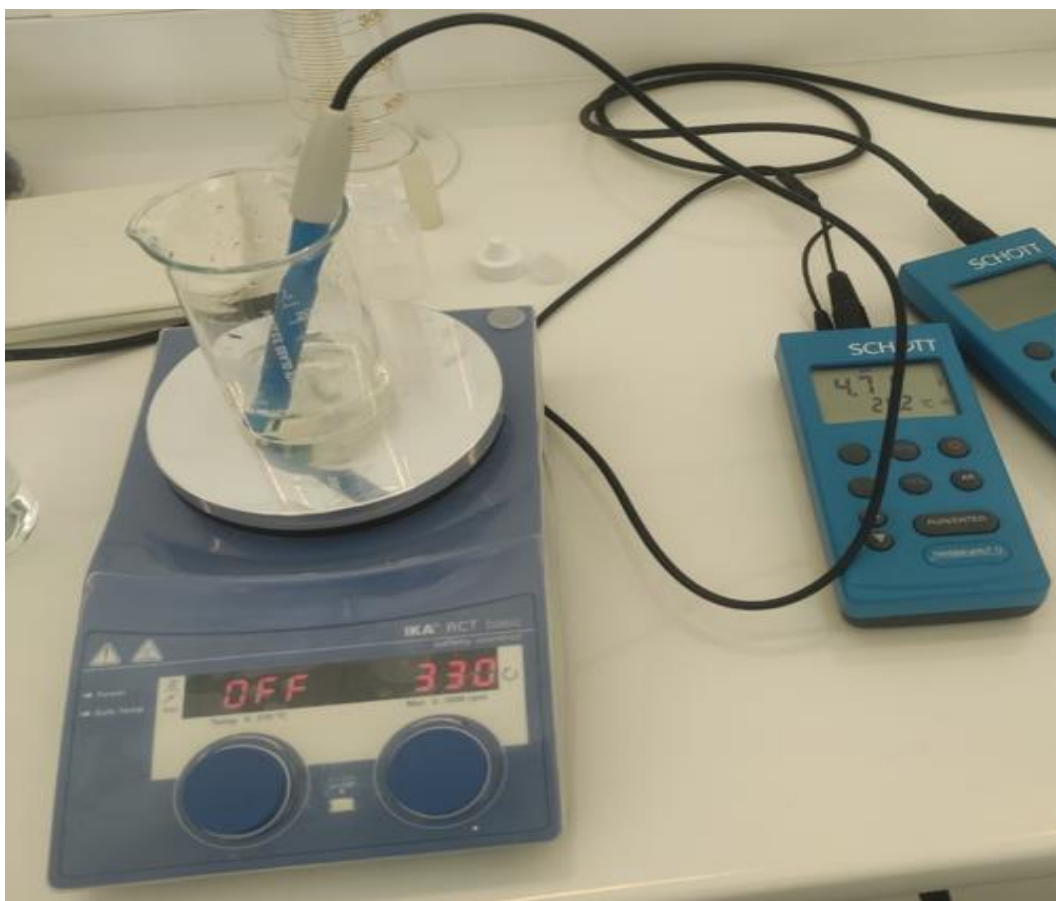


**Slika 11.** Priprava otopine srebrova nitrata određene koncentracije



### 2.3. ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA

Sintetizirano je ukupno pet uzoraka koloidnog srebra. Eksperiment se provodio pri pH vrijednostima 6, 7, 8, 9, 10. Svaki od uzoraka je sintetiziran pri različitoj pH vrijednosti (slika 12). Sinteza svakog uzorka je počela s dodavanjem 80 mL otopine meda u staklenu čašu u kojoj se nalazi magnetno miješalo, nakon otopine meda dodaje se 20 mL otopine srebrova nitrata. Vrijednost pH je na početku iznosila 4,7 te je željene pH vrijednosti bilo potrebno postići dokapavanjem pripremljene otopine natrijevog hidroksida. Kako pH vrijednost pri dodatku male količine natrijevog hidroksida značajno porasti, dokapavanje je potrebno vršiti vrlo oprezno. Prva indikacija pojave koloidnog srebra (slika 13) je pojava blijedo žute, pri nižim pH vrijednostima, do tamno smeđe boje pri višim pH vrijednostima. Na dobivenim uzorcima (slika 14) ispitano je postojanje Tyndallovog efekta nakon čega su spremljeni na tamno mjesto.



**Slika 12.** *Podršavanje pH vrijednosti u otopinama koloidnog srebra*



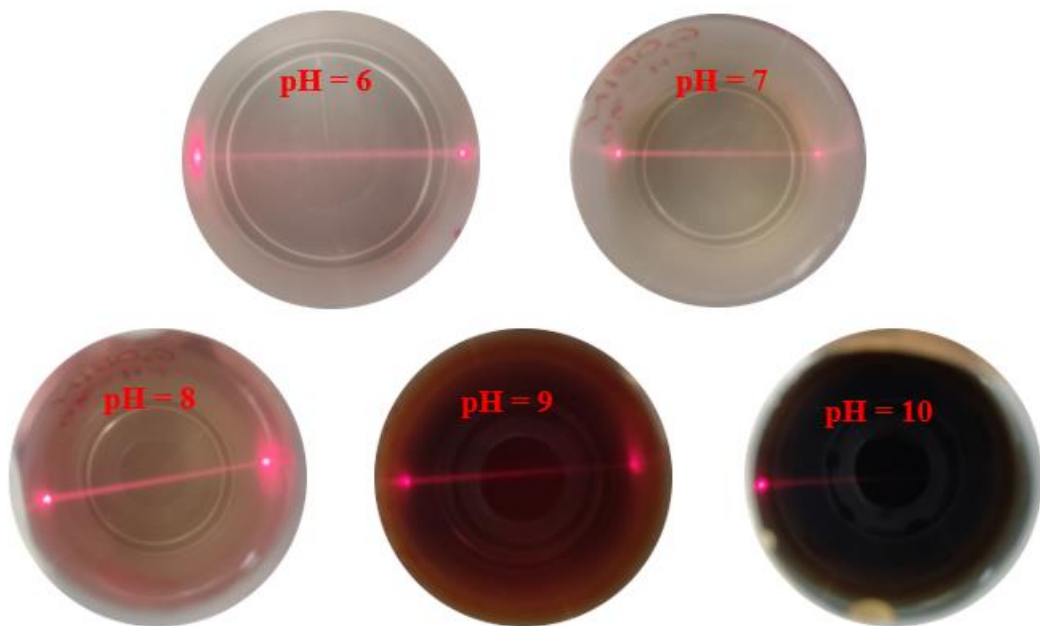
**Slika 13.** Promjena boje otopine označava pojavu koloidnog srebra



**Slika 14.** Koloidi srebra sintetizirani pri različitim pH vrijednostima

## 2.4. PROCJENA INTENZITETA TYNDALLOVOG EFEKTA PROPUŠTANJEM LASERSKE ZRAKE

Prilikom propuštanja laserske zrake kroz otopinu dolazi do pojave svjetla, slabijeg ili jačeg intenziteta, slika 15, ovisno o koncentraciji nastalog koloida. Jači intenzitet laserske zrake u otopini ukazuje na veću koncentraciju koloida u otopini.



**Slika 15.** *Intenzitet Tyndallovog efekta u otopinama sintetiziranim pri različitim pH vrijednostima*

## 2.5. ANALIZA NASTALOG KOLOIDNOG SREBRA

Na slici 16 je prikazan Agilent Cary 60 UV-Vis spektrofotometar koji je korišten za analizu sintetiziranih koloida. Navedeni spektrofotometar ima mogućnost snimanja uzoraka u rasponu valnih duljina od 190 do 1100 nm za manje od tri sekunde, te se odlikuje brojnim prednostima u odnosu na druge spektrofotometre, kao što je korištenje ksenonske lampe koja ima dugi vijek trajanja čime se znatno smanjuju troškovi, spriječavanje fotodegradacije uzorka, uređaj ne zahtjeva upotrebu kiveta već je dovoljno primaknuti uređaj uzorku te sadrži sveobuhvatni raspon dodataka pomoću kojih je moguće točno karakterizirati širok spektar tekućih i krutih uzoraka.<sup>25</sup>



**Slika 16.** *Agilent Cary 60 spektrofotometar*<sup>26</sup>

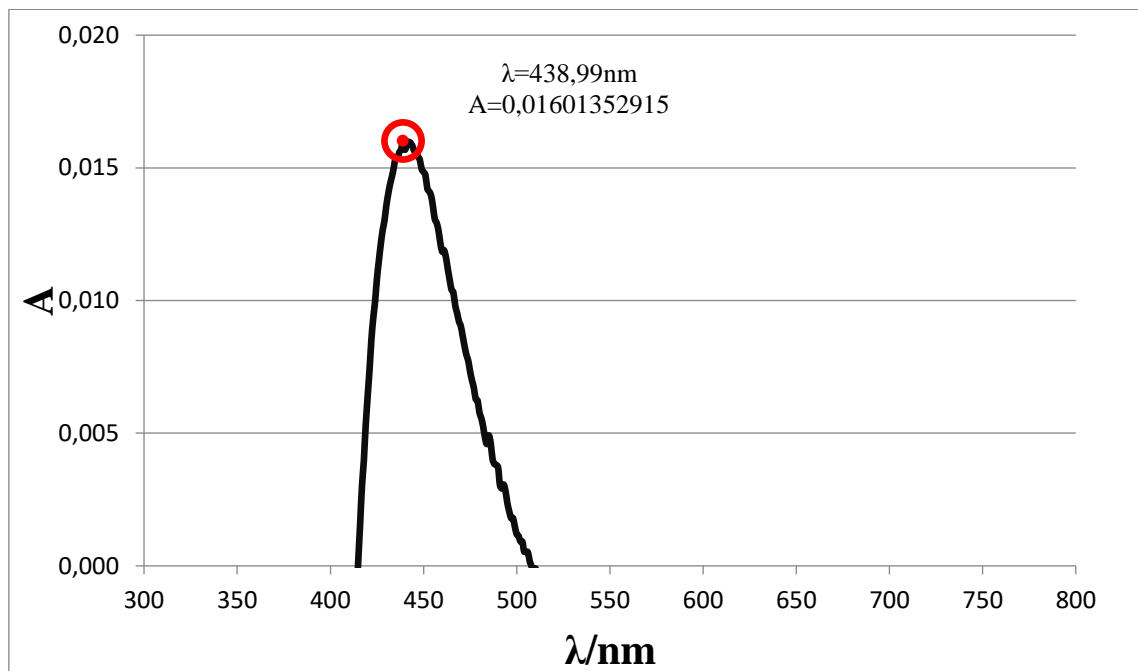
Infracrvena spektroskopija provedena je pomoću Spectrum One Perkin-Elmer spektrometra (slika 17). Ovaj spektrometar ima mogućnost analize krutih, kapljeviti i plinoviti uzoraka primjenom odgovarajućih dodataka osnovnoj postavci uređaja. Za spektroskopiranje kapljeviti uzoraka najprikladnije je koristiti tehniku vodoravne prigušene totalne refleksije (HATR). Uzorci su snimljeni HATR tehnikom na kristalu od ZnS (kut upadne zrake 60°) u području valnih brojeva od 4000-650 cm<sup>-1</sup> uz spektralnu rezoluciju od 4 cm<sup>-1</sup>. Snimanje IR spektra izvršeno je pomoću Perkin Elmerovog Spectrum One uređaja.



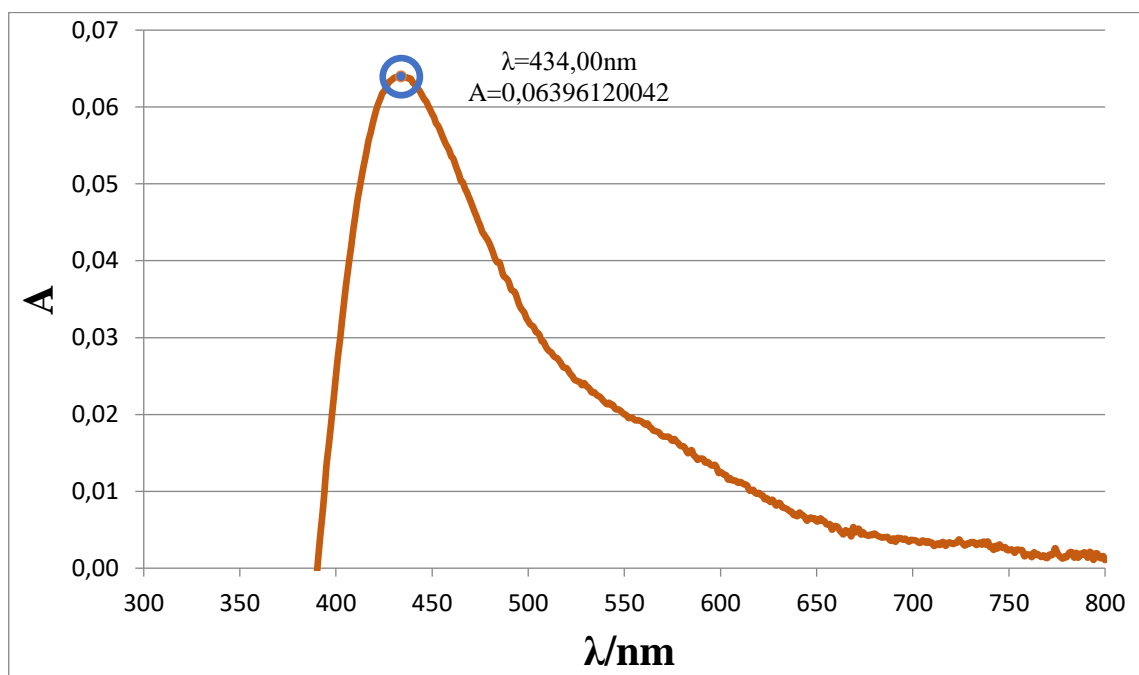
**Slika 17.** *FT-IR spektrometar Spectrum One (Perkin Elmer)<sup>27</sup>*

### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

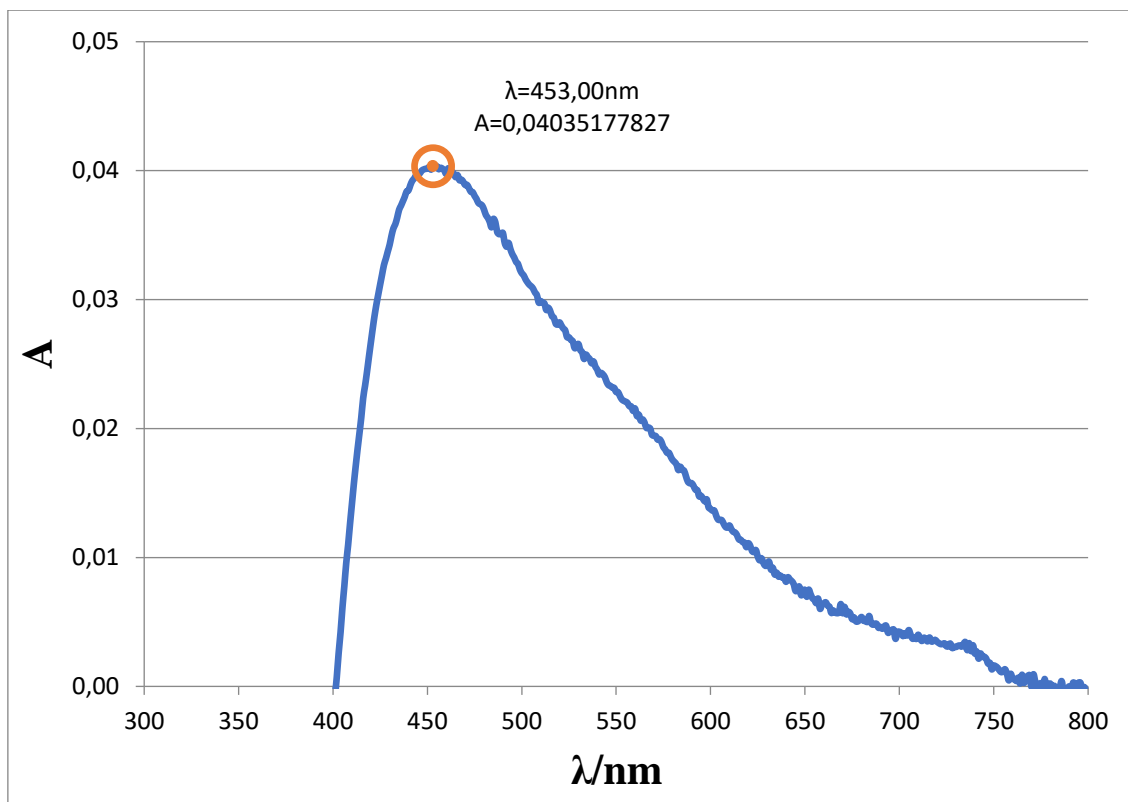
Nakon sinteze koloidnog srebra izvršena je spektrofotometrijska analiza koristeći Agilent Cary 60 UV-Vis spektrofotometar. Apsorbancija nanočestica srebra sintetiziranih pri različitim pH vrijednostima mjerena je pri valnim duljinama od 300 do 800 nm. Rezultati spektrofotometrijske analize prikazani su grafički na slikama 18-22.



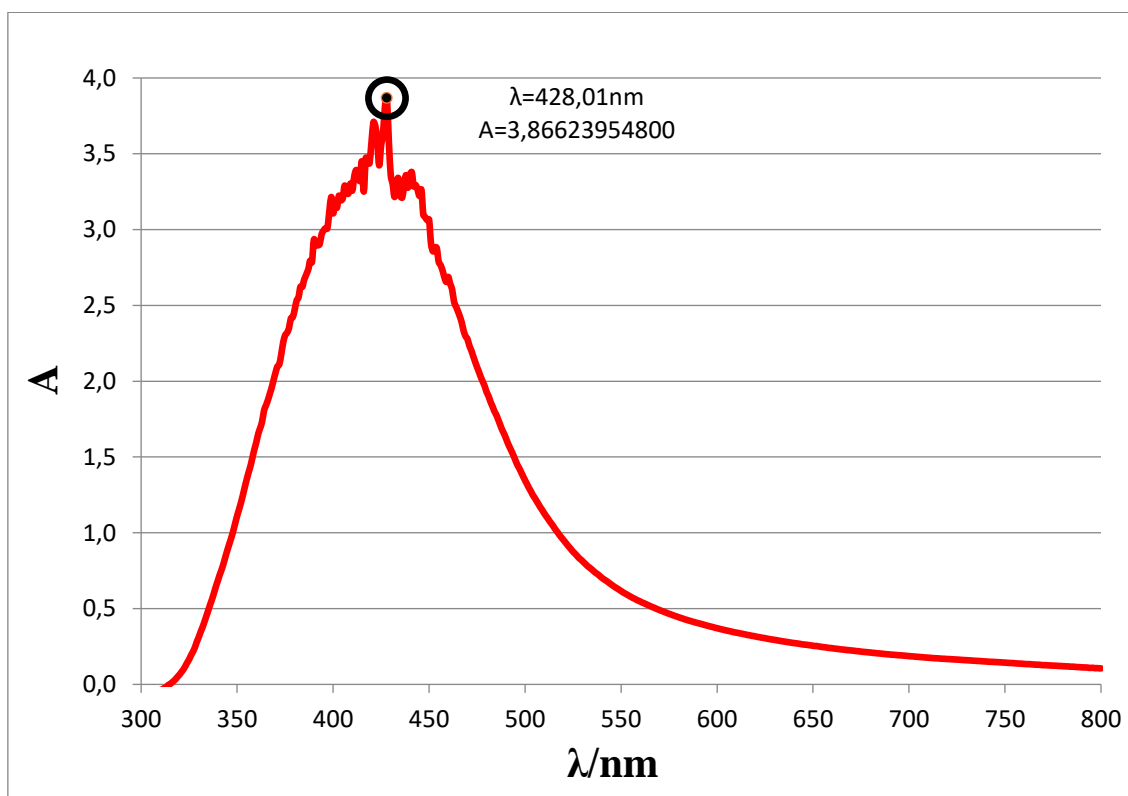
**Slika 18.** Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobiven pri pH vrijednosti 6



**Slika 19.** Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobiven pri pH vrijednosti 7

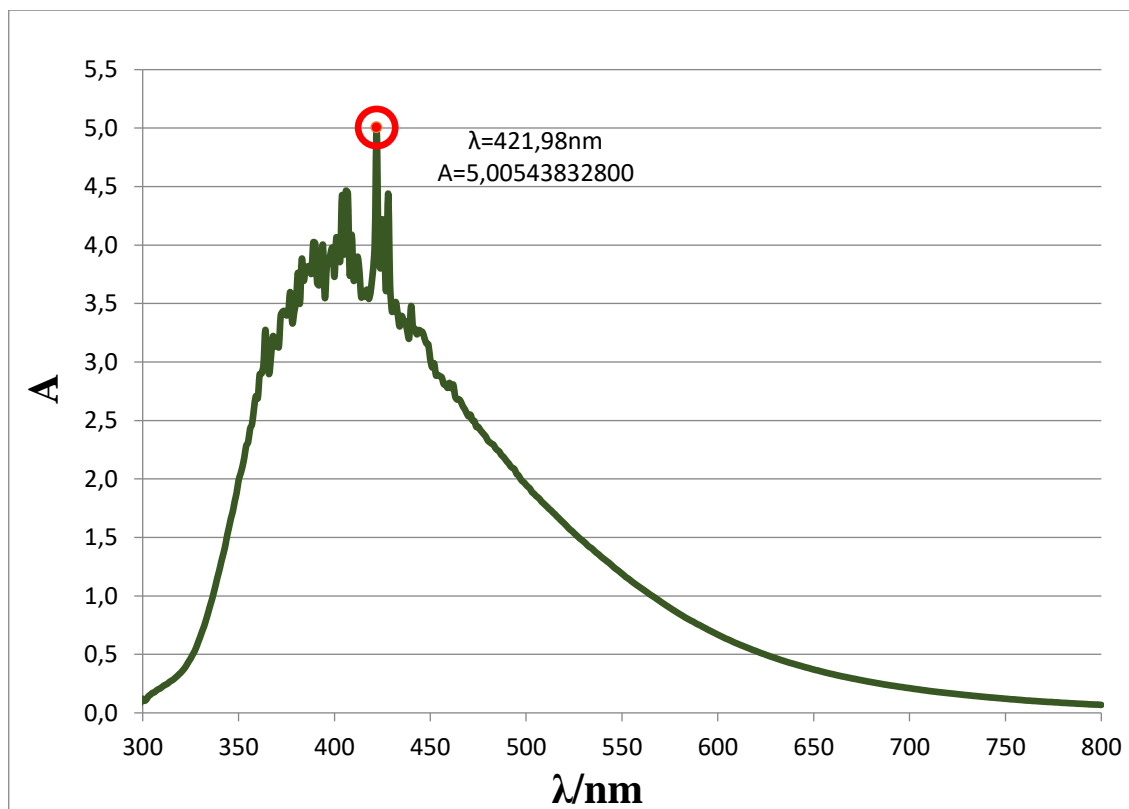


**Slika 20.** Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobiven pri pH vrijednosti 8



**Slika 21.** Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobiven pri pH vrijednosti 9

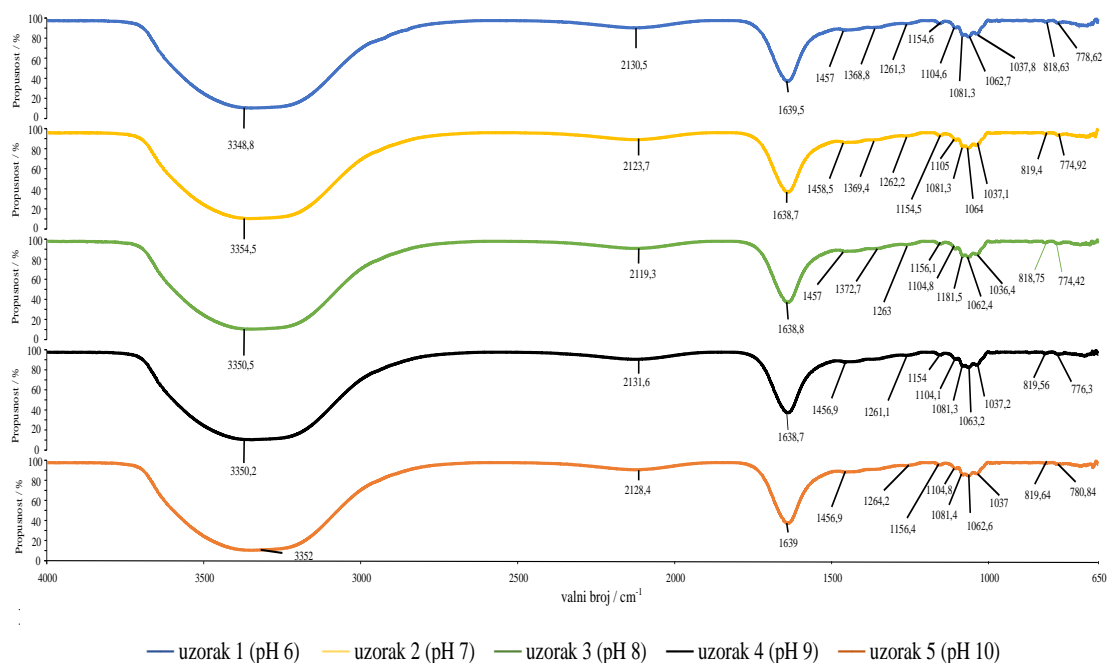




**Slika 22.** Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobiven pri pH vrijednosti 10

Rezultati UV-Vis spektroskopske analize pokazali su pojavu apsorpcijskih spektara s oštrim maksimumima (površinski plazmon rezonancije, SPR) kod svih uzoraka (slike 18-22). SPR je uočen pri valnim duljinama od 439, 434, 453, 428 i 422 nm za uzorke sintetizirane pri pH vrijednostima 6, 7, 8, 9 i 10. Intenziteti apsorpcije za prva tri uzorka su vrlo maleni (oko 0,04), dok je za uzorke pri pH vrijednosti 9 i 10 između 4 i 5. Stoga se može zaključiti da je za sintezu koloidnog srebra pomoću meda povoljnija lužnata sredina. Isto tako je uočeno pomicanje SPR-a prema nižim vrijednostima valnih duljina povišenjem pH tijekom sinteze. Iznimka je jedino uzorak sintetiziran pri pH 8.

FT-IR analiza uzoraka koloidnog srebra provedena je koristeći Spectrum One (Perkin Elmer) spektrometar. Uzorci koloidnog srebra su snimljeni na ZnS kristalu HATR tehnikom, u području valnih brojeva 4000-650  $\text{cm}^{-1}$ . Rezultati spektrometrijske analize prikazani su grafički na slici 23.



**Slika 23.** Zbirni FT-IR spektrogrami uzoraka koloidnog srebra

Provedena su FTIR mjerenja kako bi se identificirale moguće biomolekule odgovorne za nastanak i stabilizaciju nanočestica srebra sintetiziranih korištenjem meda. Male razlike u valnim brojevima i intenzitetima apsorpcijske vrpce opažene su u spektrima uzoraka koloidnog srebra pri različitim pH vrijednostima, kao što je prikazano na slici 23. Infracrveni spektar različitih uzoraka nanočestica srebra pokazuje vrpce pri 3348, 2130, 1639, 1457, 1368, 1263 i 1062  $\text{cm}^{-1}$  što ukazuje na prisutnost sredstva za redukciju i stabilizaciju s nanočesticama srebra. Dodatkom NaOH pospešena je redukcija Ag iona. Lužina olakšava otvaranje glukoznog prstena oduzimanjem  $\alpha$ -protona kisika iz prstena, a metalni ioni oksidiraju glukozu u glukonsku kiselinu. Isto tako, saharoza i protein/enzim igraju ulogu u redukciji što je potrebno dodatno istražiti. Prisutnost vrpce pri 3348  $\text{cm}^{-1}$  odgovara istežanju O-H veze što ukazuje na prisutnost alkohola i fenola. Vrpca pri 2130  $\text{cm}^{-1}$  bila je karakteristična za istežanje karbonilne skupine C=O, a vrpca pri 1368  $\text{cm}^{-1}$  odgovara C-N vibracijama

istezanja (alifatski amini).<sup>28</sup> Za očekivati je da će se vrpce amida I i II proteina pojaviti kao istaknute IR vrpce oko 1660 i 1535  $\text{cm}^{-1}$ . U ovom radu, uočava se vrpca pri 1639  $\text{cm}^{-1}$  te odgovara karboksilnom istezanju i N-H deformacijskim vibracijama u amidnim vezama proteina. Protein se može vezati na nanočestice srebra kroz slobodnu aaminsku skupinu ili karboksilatni ion aminokiselinskog ostatka u njoj. Jaka veza na 1062  $\text{cm}^{-1}$  proizlazi iz C-O-C simetričnog savijanja i C-O-H savijajućih vibracija proteina u medu.<sup>28</sup> Promatranje rastezanja C-O, amidnih I i II vrpce i odsutnosti vrpce zbog načina rastezanja C=O u IR spektru nanočestica srebra ukazuje na stabilizaciju sustava preko COO<sup>-</sup> (karboksilatnih iona) skupina aminokiselinskih ostataka sa slobodnim karboksilatnim skupinama u proteinu.

## **4. ZAKLJUČAK**

Na osnovi dobivenih rezultata i rasprave mogu se izvući sljedeći zaključci:

- Upotreba meda, kao prirodnog redukcijskog sredstva može proizvesti nanočestice srebra zelenom metodom čime se izbjegava prisutnost opasnih i otrovnih otapala i otpada.
- Kod svih uzoraka je uočena pojava apsorpcijskih spektara s oštrim maksimumima. Intenziteti apsorpcije pri pH 6, 7 i 8 su zanemarivi, dok su intenziteti pri pH 9 i 10 dosta veći (između 4 i 5).
- Za sintezu koloidnog srebra pomoću meda povoljnija je lužnata sredina.
- Dodatak lužine pospješuje redukciju Ag iona otvarajući glukozni prsten oduzimanjem  $\alpha$ -protona kisika iz prstena, a metalni ioni oksidiraju glukozu u glukonsku kiselinu.

## **5. LITERATURA**

1. *S. K. Srikar, D. D. Giri, D. B. Pal, P. K. Mishra, S. N. Upadhyay*, Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Review, *Green and Sustainable Chemistry* **6** (2016) 34-56.
2. *M. Guilger-Casagrande, R. de Lima*, Synthesis of silver nanoparticles mediated by funghi: A review, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* **7** (2019) 287.
3. URL: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/ag.htm> (5.8.2022.).
4. *I. Filipović, S. Lipanović*, *Opća i anorganska kemija II. dio-kemijski elementi, njihove elementarne tvari i spojevi*, 9. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1995.
5. URL: <https://www.worldatlas.com/r/w1200/upload/12/3a/2b/shutterstock1017092971.jpg> (5.8.2022.).
6. URL: <https://www.encyclopedia.com/scienceandtechnology/chemistry/compoundsandelements/silver> (9.8.2022.).
7. URL: <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/srebro.pdf> (9.8.2022.)
8. URL: <https://seekingalpha.com/article/4233888-10-reasonswhysilverwilloutshinegold-in-2019> (9.8.2022.).
9. *A. Habuš, D. Stričević, S. Liber*, *Opća kemija 2*, Profil, Zagreb, 2019.
10. *R. Zsigmondy*, *The chemistry of the colloids*, 1. izd., John Wiley & sons Inc., New York, 1917.
11. *K. S. Birdi*, *Surface and colloid chemistry; Principles and applications*, 1. izd., CRC Press, Boca Raton, 2010.
12. *D. J. Shaw*, *Introduction to colloid and surface chemistry*, 4. izd., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
13. URL: <https://chemistryrack.com/tyndall-effect-definition/> (11.8.2022.).
14. *L. Jakobek*, *Predavanja-fizikalna kemija*, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2014.
15. URL: <https://www.toppr.com/ask/en-mv/question/the-cause-of-brownian-movement-which-is-not-shown-by-true-solutions-or-suspensions-is/> (9.8.2022.).
16. *P. Dabić, D. Barbir*, *Laboratorijske vježbe, Novi anorganski materijali*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.

17. *J. Liu, J. Guibin*, Silver nanoparticles in the environment, 1. izd., Springer, Berlin, 2015.
18. *K. Chaloupka, A.M. Seifalian, Y. Malam*, Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications, *Trends in Biotechnology*, **28** (2010) 580-588.
19. URL: <https://monib-health.com/en/post/49-silver-nanoparticles>. (11.8.2022.).
20. *S. Iravani, H. Korbekandi, S.V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari*, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods, *Research in Pharmaceutical Sciences* **9** (2014) 385-406.
21. *K. Maaz*, Synthesis of Silver Nanoparticles - Fabrication, characterization and applications, IntechOpen, London (2018).
22. *Z. A. Ratan, M. F. Haidere, M. Nurunnabi, S. M. Shahriar, A. J. S. Ahmmad, Y. Y. Shim, J. Y. Cho*, Green Chemistry Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Potential Anticancer Effects, *Cancers* **14** (2020) 855.
23. *M. Rafique, I. Sadaf, M. S. Rafique, M. B, Tahir*, A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications, *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* **45** (2016) 1272-1291.
24. *X. F. Zhang, Z. G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan*, Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches, *International Journal of Molecular Sciences* **17** (2016) 1534.
25. URL: <https://www.agilent.com/en/product/molecular-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-60-uv-vis-spectrophotometer> (16.9.2022.).
26. URL: <https://www.biocompare.com/24553-UV-Vis-NIR-Spectrophotometers-Visible-NIR-Spectrophotometers/3029100-Cary-60-UV-Visible-Spectrophotometer/> (16.9.2022.).
27. URL: <https://biostad.com/catalog/perkin-elmer-spectrum-one-ft-ir-spectrometer-fully-tested/> (16.9.2022.).
28. *H. Haiza, A. Azizan, A. H. Mohidin, D. S. C. Halin*, Green synthesis of silver nanoparticles using local honey, *Nano Hybrids* **4** (2013) 87-98.