

Zelena sinteza koloidnog srebra

Španjol-Šimunelić, Mia

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:147475>

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 KOLOIDNOG SREBRA

ZAVRŠNI RAD

MIA ŠPANJOL-ŠIMUNELIĆ

Matični broj: 113

Split, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA

ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA

ZAVRŠNI RAD

MIA ŠPANJOL-ŠIMUNELIĆ

Matični broj: 113

Split, rujan 2024.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY

GREEN SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER

BACHELOR THESIS

MIA ŠPANJOL-ŠIMUNELIĆ

Parent number: 113

Split, September 2024.

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Prijediplomski studij prehrambena tehnologija

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada: Zelena sinteza koloidnog srebra

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

ZELENA SINTEZA KOLIDNOG SREBRA

Mia Španjol-Šimunelić, 113

Sažetak:

U ovom radu opisane su različite metode sinteze koloidnog srebra. Posebni naglasak stavljen je na zelenu sintezu različitim prirodnim reducensima. Zelena sinteza odnosi se na metode kemijske sinteze koje koriste ekološki prihvatljive postupke i materijale. Cilj je smanjiti ili eliminirati upotrebu i stvaranje opasnih tvari, te zamijeniti neobnovljive izvore obnovljivim materijalima. Zelena sinteza se primjenjuje u raznim područjima, uključujući proizvodnju lijekova, materijala i nanotehnologiju. Nanočestice srebra imaju širok spektar primjena zbog svojih jedinstvenih svojstava. Neke od primjena su u: medicini, pročišćavanju vode, tekstilnoj industriji, elektronici, katalizi itd. Zbog široke primjene nanočestica srebra, njihov utjecaj na okoliš iz godine u godinu je zabrinjavajući zbog upotrebe različitih sirovina i kemikalija pri sintezi, koje su skupe, toksične i opasne po okoliš. Stoga je zadnjih godina zelena sinteza sve više zastupljena jer je ekološki prihvatljivija i isplativija, odnosno manji su troškovi proizvodnje, manja potrošnja energije i smanjena ili potpuno uklonjena uporaba toksičnih kemikalija. Toksične kemikalije zamijenjene su s prirodnim tvarima iz okoliša koje su lako dostupne, kao što su biljni ekstrakti te mikroorganizmi.

Ključne riječi: zelena sinteza, koloidno srebro, nanotehnologija, prirodni reducensi

Rad sadrži: 33 stranice, 14 slika, 2 tablice, 34 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane:

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Undergraduate study of Food technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject:

Mentor: Damir Barbir, Associate professor, Ph. D

GREEN SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER

Mia Španjol-Šimunelić, 113

Summary:

This paper describes various methods of synthesising colloidal silver. Particular emphasis is placed on green synthesis using various natural reducing agents. Green synthesis refers to methods of chemical synthesis that use environmentally friendly processes and materials. The aim is to reduce or eliminate the use and production of hazardous substances and to replace non-renewable sources with renewable materials. Green synthesis is used in a variety of areas, including the production of medicines, materials and nanotechnology. Silver nanoparticles have a wide range of applications due to their unique properties. Some of the applications are: Medicine, water purification, textile industry, electronics, catalysis, etc. Due to the wide application of silver nanoparticles, the impact on the environment is a concern from year to year as the synthesis uses various raw materials and chemicals that are expensive, toxic and hazardous to the environment. In recent years, green synthesis has therefore become increasingly popular because it is more environmentally friendly and profitable, i.e. lower production costs, lower energy consumption and reduced or complete elimination of toxic chemicals. Toxic chemicals have been replaced by natural substances from the environment that are readily available, such as plant extracts and microorganisms.

Keywords: green synthesis, colloidal silver, nanotechnology, natural reducing agents

Thesis contains: 33 pages, 14 figures, 2 tables and 34 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Pero Dabić, Full professor, Ph. D. – chair person
2. Jelena Jakić, Assistant professor, Ph. D.- member
3. Damir Barbir, Associate professor, Ph. D. – supervisor

Defence date:

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

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pretražiti potrebnu literaturu za pisanje završnog rada.
2. Navesti osnovne metode i postupke sinteze koloidnog srebra.
3. Opisati zelenu sintezu koloidnog srebra različitim biljnim ekstraktima.
4. Istaknuti parametre koji utječu na uspješnost sinteze koloidnog srebra.
5. Navesti osnovne biljke koje se koriste u zelenoj sintezi koloidnog srebra.

SAŽETAK

U ovom radu opisane su različite metode sinteze koloidnog srebra. Posebni naglasak stavljen je na zelenu sintezu različitim prirodnim reducensima. Zelena sinteza odnosi se na metode kemijske sinteze koje koriste ekološki prihvatljive postupke i materijale. Cilj je smanjiti ili eliminirati upotrebu i stvaranje opasnih tvari, te zamijeniti neobnovljive izvore obnovljivim materijalima. Zelena sinteza se primjenjuje u raznim područjima, uključujući proizvodnju lijekova, materijala i nanotehnologiju. Nanočestice srebra imaju širok spektar primjene zbog svojih jedinstvenih svojstava. Neke od primjena su u: medicini, pročišćavanju vode, tekstilnoj industriji, elektronicima, katalizi itd. Zbog široke primjene nanočestica srebra, njihov utjecaj na okoliš iz godine u godinu je zabrinjavajući zbog upotrebe različitih sirovina i kemikalija pri sintezi, koje su skupe, toksične i opasne po okoliš. Stoga je zadnjih godina zelena sinteza sve više zastupljena jer je ekološki prihvatljivija i isplativija, odnosno manji su troškovi proizvodnje, manja potrošnja energije i smanjena ili potpuno uklonjena uporaba toksičnih kemikalija. Toksične kemikalije zamijenjene su s prirodnim tvarima iz okoliša koje su lako dostupne, kao što su biljni ekstrakti te mikroorganizmi.

SUMMARY

This paper describes various methods of synthesising colloidal silver. Particular emphasis is placed on green synthesis using various natural reducing agents. Green synthesis refers to methods of chemical synthesis that use environmentally friendly processes and materials. The aim is to reduce or eliminate the use and production of hazardous substances and to replace non-renewable sources with renewable materials. Green synthesis is used in a variety of areas, including the production of medicines, materials and nanotechnology. Silver nanoparticles have a wide range of applications due to their unique properties. Some of the applications are: Medicine, water purification, textile industry, electronics, catalysis, etc. Due to the wide application of silver nanoparticles, the impact on the environment is a concern from year to year as the synthesis uses various raw materials and chemicals that are expensive, toxic and hazardous to the environment. In recent years, green synthesis has therefore become increasingly popular because it is more environmentally friendly and profitable, i.e. lower production costs, lower energy consumption and reduced or complete elimination of toxic chemicals. Toxic chemicals have been replaced by natural substances from the environment that are readily available, such as plant extracts and microorganisms.

Sadržaj:

UVOD.....	1
1 OPĆI DIO	2
1.1 KOLOIDNI SUSTAVI	2
1.1.1 KOLOIDNE OTOPINE.....	3
1.1.1.1 Svojstva koloidnih otopina.....	3
1.2 SREBRO I KOLOIDNO SREBRO	5
1.2.1 Antimikrobna svojstva srebra	6
1.2.2 Primjena koloidnog srebra	7
1.3 METODE SINTEZE NANOČESTICA SREBRA	8
1.3.1 „Top-down“ i „Bottom up“ metode.....	8
1.3.2 Kemijske metode	10
1.3.3 Fizikalne metode.....	10
1.3.4 Biološke metode	11
1.4 ZELENA SINTEZA.....	12
1.4.1 Sinteza pomoću mikroorganizama.....	13
1.4.2 Sinteza pomoću biljaka.....	13
1.4.2.1 Biljni metaboliti kao redukcijsko sredstvo.....	14
1.4.2.2 Biljni metaboliti kao stabilizirajuće sredstvo.....	16
1.4.2.3 Povijest zelene sinteze koloidnog srebra biljnim ekstraktima	17
1.4.2.4 Čimbenici koji utječu na oblik, veličinu i stabilnost srebrnih nanočestica.....	18
1.4.2.4.1 Koncentracija biljnog ekstrakta.....	18
1.4.2.4.2 Utjecaj temperature na sintezu nanočestica srebra	19
1.4.2.4.3 Utjecaj vremena na sintezu nanočestica srebra	20
1.4.2.4.4 Utjecaj pH na sintezu nanočestica srebra	20
1.4.3 Biljke korištene za zelenu sintezu koloidnog srebra.....	20
1.4.3.1 Crveni luk (<i>Allium cepa</i>)	23
1.4.3.2 Limun (<i>Citrus limon</i>)	24
1.4.3.3 Smokva (<i>Ficus carica</i>).....	26
1.4.3.4 Maslina (<i>Olea europea</i>).....	27
1.4.3.5 Rajčica (<i>Solanum lycopersicum</i>)	28
1.4.3.6 Krumpir (<i>Solanum tuberosum</i>)	29

1.4.3.7	Crna bazga (Sambuca nigra)	30
2	ZAKLJUČAK.....	33
3	LITERATURA	34

UVOD

Još od davnih vremena starih Egipćana i Grka poznata su antimikrobna svojstva srebra. Oni su srebro koristili za očuvanje pitke vode od raznih bakterija. U 18. stoljeću imigranti iz Amerike stavljali su srebrne novčiće u mlijeko kako bi očuvali njegovu trajnost. Nešto kasnije, krajem 19. stoljeća, srebro se počinje koristiti i u medicini, prvo u obliku očnih kapi (1% srebrov nitrat) za liječenje jednog oblika konjuktivitisa kod novorođenčadi. Za vrijeme Prvog svjetskog rata srebrna folija koristila se za zaštitu rana od infekcije.¹

S otkrićem antibiotika početkom 20. stoljeća srebro je postalo manje korišteno u medicinske svrhe, no tijekom vremena neke vrste bakterija postaju otporne na antibiotike, zbog čega se ponovno sve više daje na značaju antimikrobnim i antibiotskim svojstvima srebra.¹

Koloidno srebro je vodena suspenzija čestica srebra koje su veličine 1-100 nm. Dovoljno su male da mogu prolaziti kroz membranu stanice i apsorbirati se u tijelu.² Nanočestice srebra posljednjih godina predmet su istraživanja zbog svojih jedinstvenih optičkih, antimikrobnih i električnih svojstava koja ovise o veličini i obliku same nanočestice. Poznate su razne tehnike sinteze nanočestica srebra kao što su gama zračenje, laserska ablacija, zračenje elektrona, fotokemijske metode i ostalo.

Danas postoji sve veća potreba za razvitkom ekološki prihvatljivih procesa sinteze nanočestica metala, gdje se ne koriste otrovne kemikalije u protokolima sinteze. Zelena sinteza podrazumijeva polioksometalate, polisaharide, Tollensov reagens, biološke metode i metode zračenja koje imaju prednosti obzirom na konvencionalne metode koje uključuju kemijska sredstva koja se smatraju toksičnim za okoliš.³

1 OPĆI DIO

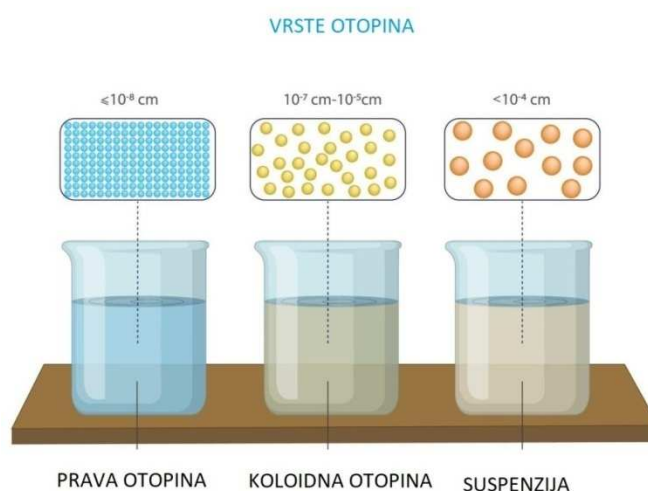
1.1 KOLOIDNI SUSTAVI

Smjese tvari u kemiji definirane su kao mješavine dvaju ili više sastojaka. Općenito smjese se razlikuju po tome sastoje li se od više faza (heterogene smjese) ili od samo jedne faze (homogene smjese). Pod fazom podrazumijeva se homogeni dio nekog sustava koji je odijeljen od ostalih dijelova sustava nekom fizičkom granicom. Tako se sustavi u kojima je jedna ili više faza fino razdijeljena u drugoj fazi nazivaju disperznim sustavima. Faza koja je fino razdijeljena naziva se disperzna faza, dok je faza u kojoj se čestice disperzne faze raspršuju naziva disperzno sredstvo.⁴

Disperzni sustavi se, između ostalog, dijele prema veličini dispergiranih čestica, prema tome razlikuju se:

- Grubo - disperzni sustavi (suspenzije) - veličine čestica disperzne faze $> 102 \text{ nm}$
- Koloidno - disperzni sustavi (koloidne otopine ili koloidi) - veličine čestica disperzne faze $1 - 102 \text{ nm}$
- Molekulska - disperzni sustavi (prave otopine) - veličine čestica disperzne faze $< 1 \text{ nm}$.

Na slici 1. prikazane su prethodno pojašnjene vrste otopina.



Slika 1. Jednostavan prikaz razlike suspenzije, koloidne otopine i prave otopine⁵

Po navedenoj podijeli, koloidni sustavi definirani su kao podvrsta disperznih sustava čije su čestice veličine od 1 do 100 nm.⁴

Uzimajući u obzir agregatna stanja disperzne faze i disperznog sredstva, koloidni sustavi dijele se na koloidne otopine ili solove, pjene, emulzije, gelove te aerosole koji mogu biti tekući ili kruti:

- a. Koloidne otopine ili solovi – sustavi u kojima je krutina fino raspršena u tekućini,
- b. Pjene – sustavi u kojima je plin dispergiran u tekućoj ili krutoj tvari,
- c. Emulzije – sustavi u kojima je tekućina fino raspršena u drugoj tekućini,
- d. Gelovi – sustavi u kojima je tekućina raspršena u krutini i
- e. Aerosoli – sustavi u kojima je tekućina (magla) ili krutina (dim) dispergirana u plinu.⁶

1.1.1 KOLOIDNE OTOPINE

Škotski kemičar Thomas Graham prvi je uveo pojam koloidnih otopina, njihovu podjelu te terminologiju. Dao je pretpostavku da je stvaranje koloidnih otopina specifično svojstvo neke grupe tvari pa je prema tome podijelio tvari na koloide i kristaloide. Sam naziv koloidi dao je po amorfnim krutim ostacima koji se dobivaju isparavanjem otapala iz amorfnih organskih tvari. Pretpostavio je da koloidi stvaraju koloidne otopine, a kristaloidi samo prave otopine što se nakon nekog vremena ispostavilo netočnim. Danas se zna da i kristaloidi mogu tvoriti koloidne otopine za što je potrebno prikladno disperzno sredstvo te način na koji se može postići određeni stupanj disperzije.⁴

Koloidne otopine se, za razliku od pravih otopina, smatraju heterogenim sustavima jer se disperzne čestice mogu optički razlikovati od disperznog sredstva. Koristi se i naziv mikroheterogeni sustavi zbog male veličine čestica koje su jednoliko raspodijeljene.

1.1.1.1 Svojstva koloidnih otopina

Kod mikroheterogenih koloidnih sustava do izražaja dolaze optička svojstva. Snop zrake svjetlosti koji prolazi kroz koloidnu otopinu, a promatra se okomito na njegov prolaz, stvara svjetlosni stožac čiji se vrh nalazi na mjestu ulaska svjetlosne zrake i širi se u smjeru prostiranja te zrake kroz heterogeni medij (koloidnu otopinu). Ta prolazna svjetlost daje zamućenje, a nekad i fluorescenciju. Uzrok zamućenja je rasipanje svjetlosti na obodu čestica u koloidnoj otopini. To rasipanje svjetlosti koje se primjećuje u obliku stošca u nekom mikroheterogenom sustavu naziva se Tyndallov fenomen ili Tyndallov efekt.⁴

U svakodnevnom životu Tyndallov efekt može se primijetiti kada u zamračenu sobu, kroz otvore prodiru zrake svjetlosti te dolazi do raspršivanja svjetlosti na površini koloidnih čestica. Prikaz Tyndallovog efekta na primjeru vode, mlijeka te brašna i vode prikazan je na slici 2.



Slika 2. Prikaz Tyndallovog efekta u pravoj otopini, koloidnoj otopini i suspenziji.⁷

Botaničar Robert Brown promatrao je zrnca peludi u suspenziji te zrnca prašine pri čemu je ustanovio da ona nikada ne miruju već se gibaju vrlo brzo i pri tom gibanju mijenjaju smjer. Dokazao je da to gibanje nije uzrokovano time što su čestice žive, te je svoja zapažanja iznio 1927. godine kada je po njemu gibanje koloidnih čestica dobilo naziv Brownovo gibanje. Gibanje koloidnih čestica u nekom disperzijskom sredstvu vidljivo je mikroskopom ili ultramikroskopom.

Prema Stokes-Einsteinovoj jednadžbi (1) brzina Brownovog gibanja definirana je translacijskim difuzijskim koeficijentom:

$$dH = kT / 3\pi\eta D \quad (1)$$

gdje je:

dH – hidrodinamički promjer

k – Boltzmannova konstanta

T – apsolutna temperatura

η – koeficijent viskoznosti

D – difuzijski koeficijent

Ovom relacijom može se izračunati hidrodinamički promjer čestice.

Kada bi na koloidne čestice u nekoj koloidnoj otopini djelovala samo gravitacijska sila one bi se istaložile na dno. No, uz gravitacijsku silu, na koloidne čestice djeluju i uzgon i osmotske sile koje nastoje ravnomjerno rasporediti čestice. Kada se te sile ravnomjerno rasporede nastaje sedimentacijska ravnoteža koja predstavlja visinsku raspodjelu čestica. Iz sedimentacijske ravnoteže vidi se da je najveći broj čestica prema dnu koloidne otopine, a prema vrhu se taj broj čestica smanjuje što je analogno s gustoćom zraka od Zemljine površine pa prema rubu njene atmosfere. Pomoću ovog saznanja može se izračunati molarna masa koloidnih čestica. U tu svrhu T. Svedberg je konstruirao centrifugu s vrlo visokim brojem okretaja što omogućuje znatno bržu raspodjelu čestica u otopini jer je time na koloidne čestice djelovao većom silom od gravitacijske.⁶

Koloidne čestice pokazuju i određena električna svojstva jer imaju naboj. Upravo taj naboj jedan je od bitnijih faktora za stabilizaciju same koloidne otopine jer se čestice istog naboja odbijaju i tako ne dolazi do njihovog povezivanja i taloženja. Gibanje čestica koje imaju naboj naziva se elektroforeza, te se čestice gibaju pod djelovanjem električnog polja. Pozitivno nabijene čestice putuju prema negativnoj elektrodi, a negativno nabijene prema pozitivnoj. Na temelju elektroforeze mogu se vršiti i razna izdvajanja željenih čestica npr. proteina.⁶

1.2 SREBRO I KOLOIDNO SREBRO

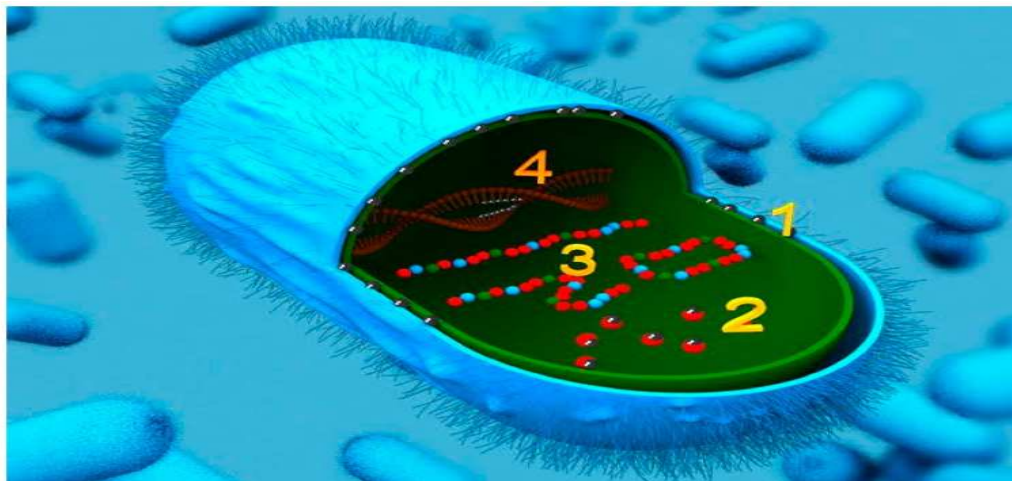
Elementarno srebro je mekan, kovak, vrlo rastezljiv prijelazni plemeniti metal s karakterističnim sjajem. Poznato je da je srebro biološki aktivno kada se rasprši u svoje monoatomske ionske stanje (Ag^+), te je tada topivo u vodi. Takvo srebro pojavljuje se u ionskim spojevima kao što su srebrov nitrat i srebrov sulfadiazin koji se često koristi za liječenje rana i opekline.¹¹

Drugi oblik srebra je njegov izvorni nanokristalni oblik (Ag^0). Metalni (Ag^0) i ionski (Ag^+) oblici također se mogu pojaviti labavo povezani s drugim elementima, primjerice s kisikom ili nekim metalima i mogu tvoriti kovalentne ili koordinacijske komplekse.¹¹

1.2.1 Antimikrobna svojstva srebra

Do danas postoje četiri glavna mehanizma kojima srebro može djelovati na mikrobe, a prikazani su na slici 3.:

Kationi srebra mogu oblikovati pore i probiti bakterijsku staničnu stjenku pritom reagirajući s peptidoglikanskom komponentom (1). Ioni srebra mogu ući u bakterijsku stanicu, inhibirati stanično disanje (2) i ometati metaboličke puteve (3) čime dolazi do stvaranja reaktivnih vrsta kisika. Srebro može poremetiti DNK i njegov ciklus replikacije (4).⁸



Slika 3. Djelovanje srebra na bakterijsku stanicu – četiri glavna mehanizma⁸

Kroz povijest srebro se koristilo za ograničavanje širenja ljudskih bolesti uključivanjem u proizvode koji se koriste u svakodnevnom životu. Najranija zabilježena upotreba srebra

u terapijske svrhe datira iz dinastije Han u Kini oko 1500. godine prije Krista. Srebrne posude i ploče često su koristili Feničani u Makedoniji, a obitelji viših socioekonomskih klasa tijekom srednjeg vijeka bile su toliko upoznate s upotrebom srebra da su razvile plavičaste boje kože poznate kao bolest argirija, što je dovelo do izraza "plava krv" za opisivanje članova aristokracije. Moderna medicina koristi medicinske oblike srebra, kao što su srebrov nitrat, srebrov sulfadiazin i koloidno srebro.

Otkriće antibiotika početkom 20. stoljeća dovelo je do prestanka uporabe srebra kao antimikrobnog sredstva. Međutim, razvoj sve veće razine otpornosti bakterija na većinu antibiotika posljednjih godina doveo je do preispitivanja potencijala ovog drevnog lijeka. Taj obnovljeni interes potaknuo je istraživače da istraže kako bi se antimikrobna svojstva srebra mogla poboljšati.⁸ Zahvaljujući razvitku nanotehnologije, odnosno sposobnosti moduliranja metala u njihovu nano veličinu, kemijska, fizička i optička svojstva metala znatno se mijenjaju.⁹

Nanočestice srebra pokazuju znatno učinkovitija antimikrobna svojstva i zbog svoje velike površine koja osigurava bolji kontakt s mikroorganizmima. Nanočestice se pričvršćuju na staničnu membranu i tako prodiru unutar bakterija. Bakterijska membrana sadrži proteine koji sadrže sumpor, a srebrne nanočestice međusobno reagiraju s tim proteinima u stanici kao i s fosforom kojeg sadrže spojevi poput DNK. Prvobitno napadaju dišni lanac, zatim onemogućavaju diobu stanica te dolazi do stanične smrti.⁹

1.2.2 Primjena koloidnog srebra

Koloidno srebro može se pronaći u većini kozmetičkih proizvoda koji dolaze u obliku kreme, vodenih losiona ili hidrogelnog medija. Primijećeno je da većina proizvođača favorizira ugradnju koloida srebra u svoje proizvode jer se oni ne talože i ne odvajaju te djeluju kao konzervansi.

Srebro se također koristi u poljoprivredi i industriji. U industriji se za pročišćavanje vode velikih razmjera može koristiti koloidno srebro. Prednosti su što ga je potrebno u vrlo malim količinama i može pročistiti veliku količinu vode, ali treba razmotriti potencijalnu opasnost za okoliš.

Za poljoprivrednu uporabu srebro je ugrađeno u užad koja se koristi za vezanje biljaka, pokrivanje biljaka zaštitnim mrežama i za razne druge primjene. Užad koja ne sadrži srebro obično propada nakon nekog vremena zbog stvaranja bakterijskog biofilma. Srebro sprječava tu razgradnju i zato se sve više koristi u proizvodnji užadi. Poljoprivredna uporaba srebrnih proizvoda mora se pažljivo procijeniti kako bi se izbjegao bilo kakav utjecaj na mikrobnu floru i simbiozu.

Upotreba srebra zbog njegovog antimikrobnog svojstva povećava se u brojnim područjima, uključujući medicinski, potrošački, poljoprivredni i industrijski sektor. U nešto više od 10 godina registrirano je gotovo 5000 novih proizvoda. Većina patenata dolazi iz azijskih zemalja, a aplikacije na kineskom jeziku predstavljaju više od 50% ukupnog globalnog broja, nakon čega slijede prijave na korejskom i japanskom jeziku. Samo oko 20% patenata registrirano je na engleskom jeziku.⁸

1.3 METODE SINTEZE NANOČESTICA SREBRA

Razvijeno je mnogo različitih metoda za sintezu nanočestica srebra, uključujući fizičke, kemijske i zelene (biološke) metode. U kemijskim metodama, stabilizirane nanočestice nastaju iz iona srebra pomoću redukcijskih sredstava nakon čega slijede procesi nukleacije i rasta. U brojnim fizikalnim i kemijskim metodama koje se primjenjuju za sintezu nanočestica moguće je dobiti čestice željenih karakteristika, međutim korištenje skupih i otrovnih tvari kao redukcijskih i stabilizirajućih sredstava čini ih besperspektivnim metodama.³

1.3.1 „Top-down“ i „Bottom up“ metode

Kemijske, fizikalne, kao i biološke metode sinteze kategorizirane su u dvije glavne kategorije, a to su tzv. „Top-down“ i „Bottom-up“ metode.

U pristupu „Top-down“ metode, veličina srebra u svom rasutom obliku mehanički se smanjuje na nano veličinu primjenom sofisticiranih metodologija kao što su litografija i laserska ablacija.¹⁰

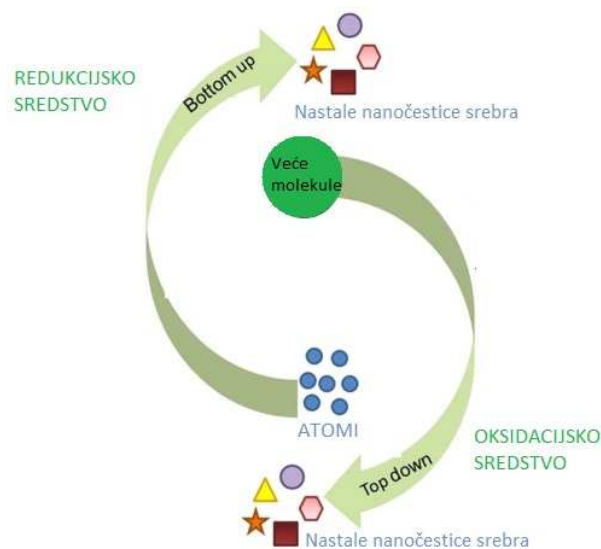
Počinje razgradnjom veće molekule koja se razgrađuje na manje jedinice, a zatim se te jedinice prevode u prikladne nanočestice. To je energetski zahtjevno i zahtijeva opsežnu

obradu. Glavna prednost ove tehnike je kontrola raspodjele veličine i morfologije nanočestica. Laserska ablacija, litografija, brušenje/glodanje i piroliza u spreju su neki od primjera takvog pristupa. Ti pristupi također se smatraju metodama fizičke sinteze. Tijekom tih procesa koristi se već spomenuta cijevna peć. Jedno od ograničenja u ovoj tehnici su nedostaci u površinskoj strukturi proizvoda, dok fizikalna svojstva nanočestica ovise o strukturi površine. Pristup „Top-down“ korišten je za sintezu koloidnih ugljikovih sfernih čestica kontrolirane veličine. Proces sinteze temeljio se na kontinuiranoj adsorpciji polioksometalata na površini ugljika. Isparavanje-kondenzacija također spada u „Top-down“ metodu i već je korištena za izradu nanočestica ugljika, olova, zlata i srebra.¹²

„Bottom-up“ pristup uključuje otapanje srebrne soli u otapalu, redukciju iona srebra pomoću redukcijskog sredstva, a zatim stabilizaciju formirajućih nanočestica srebra pomoću sredstava za stabilizaciju koja sprječavaju aglomeraciju čestica. Ovaj pristup dovodi do nanostrukture s manje nedostataka i veće homogenosti sustava.¹⁰

Tehnika „Bottom-up“ je obrnuta metodi „Top-down“. Ovaj pristup se naziva i pristup izgradnje. Primjeri ovog pristupa uključuju sol-gel proces, lasersku pirolizu, aerosolni proces, taloženje kemijske pare i biološku sintezu potpomognutim sredstvima. U ovom pristupu, nanočestice se mogu sintetizirati pomoću ili kemijske ili biološke metode fenomenom samosastavljanja atoma do novih jezgri koje prerastu u nanočestice. Metoda kemijske redukcije jedna je od metoda koje se koriste u ovom pristupu za sintezu nanočestica srebra. Razna organska i anorganska sredstva kao što su polietilen glikol, natrijev citrat, N,N-dimetilformamid i natrijev borohidrid koriste se za smanjenje broja iona srebra. Zelena i biološka metoda sinteze nanočestica „Bottom-up“ privukla je više pozornosti mnogih istraživača zbog njenog manje toksičnog učinka i izvedivosti procesa. Ti su procesi također ekološki prihvatljivi i isplativi.¹²

Slikovni prikaz navedenih tehnika može se vidjeti na slici 4.



Slika 4. Prikaz nastanka nanočestica srebra „Top-down“ i „Bottom-up“ metodama.¹⁴

1.3.2 Kemijske metode

Najčešće korištena kemijska metoda sinteze nanočestica srebra je kemijska redukcija organskim i anorganskim reducensima. Postoje razni reducensi koji se koriste za redukciju srebrovih iona (Ag^+) u vodenim i nevodenim otopinama, a neki od njih su elementarni vodik, Tollensov reagens, hidrazin, amonijak, citrat i askorbat. Navedena sredstva reduciraju Ag^+ ion do metalnog srebra (Ag^0), nakon čega slijedi aglomeracija u oligomerne nakupine odnosno klastere, koji na kraju dovode do nastanka koloidnih čestica srebra.³

1.3.3 Fizikalne metode

Fizikalne metode

Najvažnije fizikalne metode dobivanja koloidnog srebra su isparavanje-kondenzacija i laserska ablacija (uklanjanje tanjeg sloja materijala s površine nekog tijela laserom). Odsutnost kontaminacije otapala u pripremljenim tankim filmovima i jednolika raspodjela nanočestica smatraju se prednostima fizikalnih metoda nad kemijskim metodama. Za fizikalnu sintezu nanočestica srebra koristi se cijevna peć koja također ima svoje nedostatke kao što su velika površina i povećavanje temperature oko grijanog

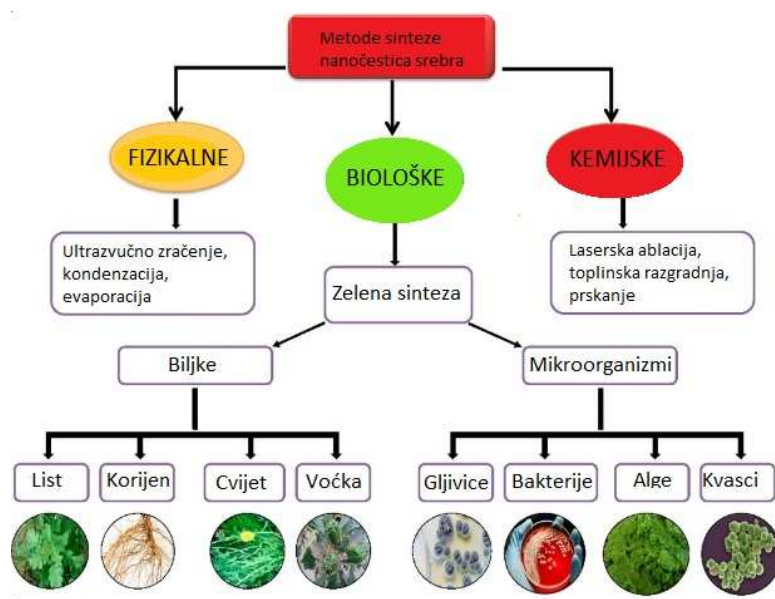
materijala. Osim toga, tipična cijevna peć zahtjeva potrošnju električne energije veću od nekoliko kilovata i vrijeme predgrijavanja od nekoliko desetaka minuta za postizanje stabilnog rada. Pretpostavlja se da bi se nanočestice srebra mogle sintetizirati i pomoću malog keramičkog grijača s lokalnom površinom grijanja. Para koja isparava s grijača može se ohladiti prikladnom brzinom jer je temperaturni gradijent u blizini površine grijača strmiji nego kod cijevne peći.³

1.3.4 Biološke metode

Brojna izvješća i literature pokazuju da je sinteza nanočestica kemijskim putem skupa i štetna za okoliš. Dakle postoji rastuća potreba za razvojem ekonomski i ekološki prihvatljivijih procesa koji ne koriste otrovne kemikalije u procesima sinteze, što je navelo istraživače da sagledaju je li moguće sintetizirati nanočestice metala iz raznih organizama iz prirode. Potencijal organizama da sintetiziraju nanočestice metala danas ide od prokariotske bakterijske stanice pa sve do eukariotskih gljiva i biljaka.

Time se dolazi do pojma zelene sinteze koja omogućuje proizvodnju nanočestica s manjom ili nikakvom štetnosti za okoliš. Osim toga, kao prednost zelene sinteze podrazumijeva se i nekorištenje visokog tlaka, energije i temperature, kao i toksičnih kemikalija kao što je to praksa kod kemijske ili fizikalne sinteze.³

Sve navedene metode i neke od njihovih primjera mogu se vidjeti na slici 5.



Slika 5. Primjeri fizikalnih, bioloških i kemijskih metoda sinteze nanočestica.¹⁵

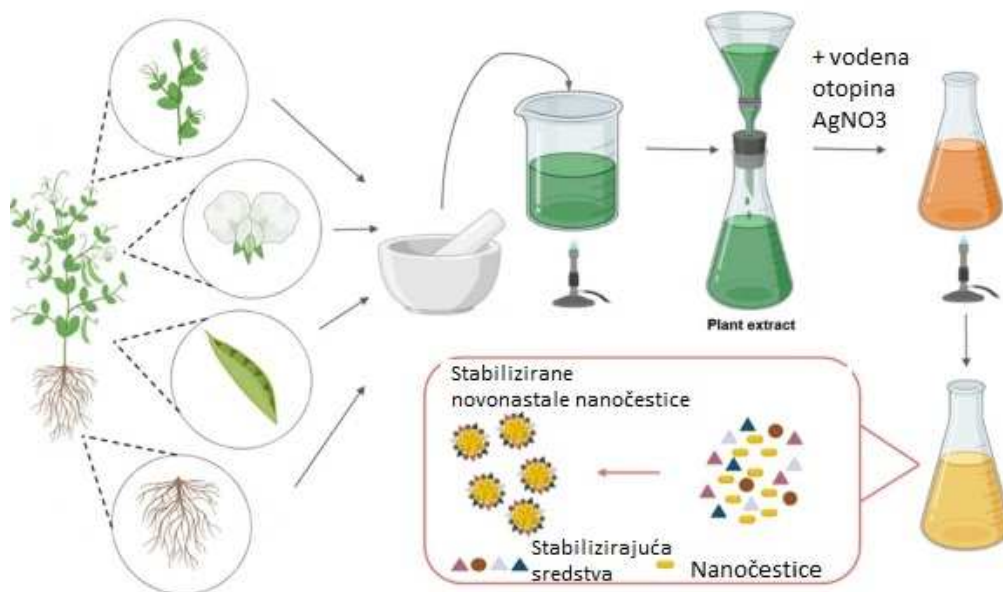
1.4 ZELENA SINTEZA

Zelena sinteza koloidnog srebra je ekološki prihvatljiva i održiva metoda proizvodnje koloidnih nanočestica srebra prirodnim resursima i biološkim metodama. Ovim pristupom izbjegava se uporaba otrovnih kemikalija i teških fizičkih uvjeta koji se obično koriste u kemijskoj ili fizikalnoj sintezi nanočestica. Zelena sinteza ima mnoge prednosti; koristi prirodne i obnovljive resurse, izbjegava štetne kemikalije te je čak često i jeftinija varijanta zbog uporabe lako dostupnih prirodnih materijala. Protokoli zelene sinteze mogu se koristiti za sintezu visoko stabilnih nanočestica dobrih karakteristika, ako se u obzir uzimaju vrste organizama koje se koriste za sintezu, njihov nasljedni i genetski materijal, uvjeti za rast stanica i enzimska aktivnost te optimalni uvjeti same reakcije i odabir biokatalizatora. Na veličinu i morfologiju novonastale nanočestice može se utjecati promjenom nekih kritičnih uvjeta kao što su pH, koncentracija supstrata, svjetlo, temperatura, postojanost pufera, elektron donor (npr. glukoza ili fruktoza), koncentracija biomase i supstrata, brzina miješanja te vrijeme izlaganja.³

Kao prekursor srebrovih iona pri zelenoj sintezi najčešće se koristi srebrov nitrat (AgNO_3) koji se dobiva kristalizacijom iz otopine srebra u razrijeđenoj dušičnoj kiselini. To je najrasprostranjeniji i ujedno i najvažniji spoj srebra jer se od njega proizvode mnogi drugi spojevi.

Osim njega, u procesu zelene sinteze mora postojati prirodno redukcijsko sredstvo kao što su razni metaboliti u biljkama, uključujući šećere, alkaloidne, fenolne kiseline, terpenoide, polifenole i proteine koji igraju važnu ulogu u bioredukciji iona srebra (Ag^+) na nanočestice srebra (Ag^0). Na kraju, potrebne su tvari koje sprječavaju aglomeraciju nanočestica i stabiliziraju njihovu veličinu i oblik. To mogu biti primjerice fitokemikalije u biljnim ekstraktima ili dodatne prirodne tvari kao što su proteini ili polisaharidi.¹²

Prikaz zelene sinteze nanočestica srebra iz raznih biljnih ekstrakata po koracima prikazan je na slici 6.



Slika 6. Opći koraci zelene sinteze anorganskih nanočestica pomoću biljnih ekstrakata.¹⁶

U ovakvom pristupu sinteza nanočestica srebra može se postići korištenjem mikroorganizama, svih dijelova biljaka, kvasaca i gljivica.¹²

1.4.1 Sinteza pomoću mikroorganizama

Stanice mikroorganizama pokazale su se kao dobar faktor za biološku (zelenu) sintezu nanočestica srebra. Odabrane kulture mikroorganizama mogu se razvijati u dezinficiranoj destiliranoj vodi koja sadrži medij iste te kulture. Ovisno o vrsti mikroorganizma, dodaje se određena koncentracija prekursora iona srebra (najčešće srebrovog (I) nitrata). Da bi se reakcija odvila, potrebno je kontinuirano mehaničko miješanje i taman reaktor u kojem se reakcija odvija. Napredak reakcije prati se UV-Vis spektrofotometrom. Konačno, nastale nanočestice srebra bivaju odijeljene iz otopine pomoću centrifuge koja radi na oko 3000 okretaja, 10 - 15 minuta.¹³

1.4.2 Sinteza pomoću biljaka

Sinteza nanočestica srebra pomoću biljnih ekstrakata smatra se jednostavnijom i češće se koristi od sinteze pomoću mikroorganizama, a također će se i prije odviti jer nema koraka rasta stanične kulture.¹¹ Osim toga, otpad nastao iz procesa sinteze nanočestica pomoću

biljaka obično je razgradiv i neopasan za okoliš budući da je cijeli proces prirodan. Naprotiv, otpadni proizvodi zaostali metodom mikrobne sinteze vjerojatno će biti opasni za okoliš ovisno o vrsti mikroorganizama koja je korištena za sintezu.¹⁸

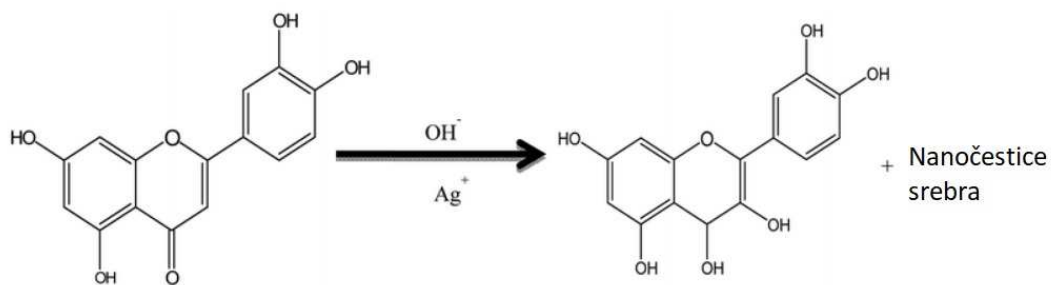
Važan razlog za istraživanje biljaka za sintezu nanočestica je njihova jednostavna dostupnost. Svi dijelovi biljaka; od lišća i cvijeća, pa do stabljike, sjemenki, korijena pa čak i kore drveta, mogu značajno sudjelovati u zelenoj sintezi nanočestica kako srebra tako i drugih metala. Već je dugo poznato kako biljke imaju potencijal redukcije metalnih iona i na njihovoj površini i u različitim organima i tkivima udaljenim od mjesta prodora iona. Postoji mnogo bioaktivnih komponenti koje se nalaze u biljkama uključujući enzime, proteine, aminokiseline, vitamine, polisaharide i organske kiseline, a koje mogu potencijalno reducirati ione metala. U tom smislu, biljni ekstrakti koriste se za bioredukciju metalnih iona u njihove nanočestice. Osim kao bioredukcijaska sredstva, mnoge biljne komponente u ovom procesu mogu poslužiti i kao stabilizirajuća sredstva.¹³

1.4.2.1 Biljni metaboliti kao redukcijsko sredstvo

U redoks reakciji, redukcijsko sredstvo (biljni metabolit) donira elektrone ionima srebra. Ovaj prijenos elektrona reducira Ag^+ na Ag^0 . Sam biljni metabolit se oksidira u tom procesu, mijenjajući svoju kemijsku strukturu.

Razni biljni metaboliti, uključujući terpenoide, polifenole, šećere, alkaloidne, fenolne kiseline i proteine igraju važnu ulogu u bioredukciji metalnih iona u nanočestice. Terpenoidi su skupina organskih polimera koji su sintetizirani iz izoprena i imaju snažna antioksidativna svojstva.

Flavonoidi su velika skupina polifenolnih spojeva koja se sastoji od nekoliko klasa, uključujući antocijanine, izoflavonoide, flavonole, flavone i flavanone, koji zbog svoje hidroksilne skupine mogu aktivno reducirati metalne ione u nanočestice kao što je prikazano na slici 7.



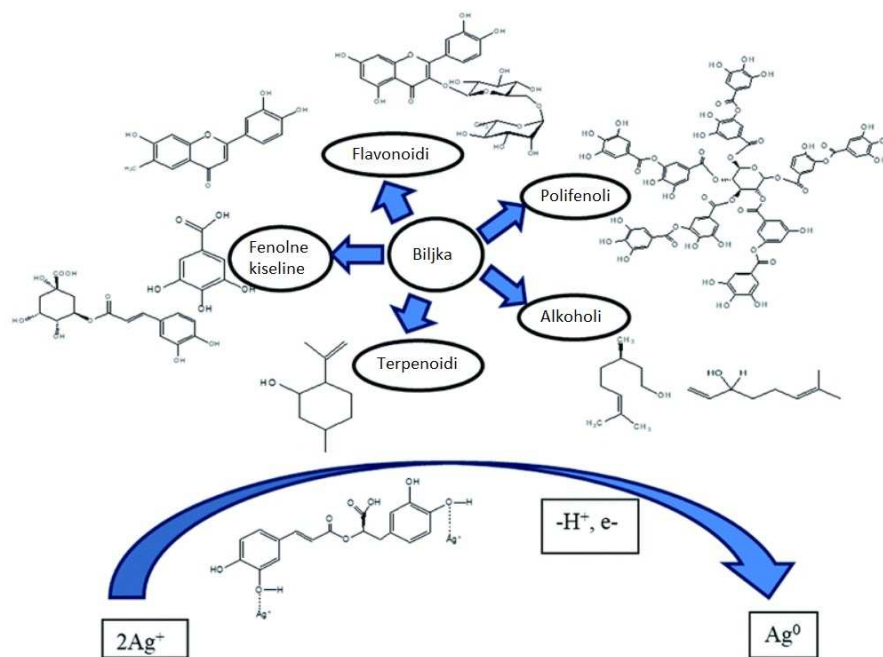
Slika 7. Reakcijski mehanizam nastanka srebrnih nanočestica pomoću flavonoida.¹⁷

Proteini i peptidi mogu reducirati ione srebra kroz aminokiselinske ostatke koji imaju redukcijske sposobnosti, kao što su tiolne (-SH) skupine u cisteinima ili fenolnim skupinama u tirozinu.

U biljnim ekstraktima šećer se također može koristiti za sintezu metalnih nanočestica. Tako je poznato da monosaharidi kao što je glukoza, zbog svoje slobodne aldehidne skupine mogu djelovati kao redukcijska sredstva. Nadalje, redukcijska sposobnost disaharida i polisaharida uvelike ovisi o njihovoj vrsti i koncentraciji pojedinačne monosaharidne komponente.¹⁰

Biljni metaboliti reduciraju ione srebra na metalno srebro donirajući elektrone kroz različite kemijske skupine i funkcionalna mjesta. Specifični mehanizmi ovise o vrsti metabolita, ali opće načelo uključuje oksidaciju metabolita i redukciju iona srebra. Ovaj ekološki prihvatljiv proces redukcije koristi prirodni redukcijski potencijal iz raznih biljnih spojeva.¹⁷

Na slici 8. prikazane su razne strukture biljnih metabolita koji u reakcijama sinteze nanočestica mogu djelovati kao redukcijska sredstva.



Slika 8. Prikaz struktura biljnih metabolita koji mogu reducirati metalno srebro do srebrnih nanočestica.¹⁷

1.4.2.2 Biljni metaboliti kao stabilizirajuće sredstvo

Biljni metaboliti djeluju kao stabilizirajuća sredstva u zelenoj sintezi koloidnog srebra adsorbiranjem na površinu srebrnih nanočestica, sprječavajući njihovu agregaciju i poboljšavajući njihovu stabilnost. Postoje dva primarna mehanizma kojima biljni metaboliti stabiliziraju nanočestice srebra:

1. Elektrostatička stabilizacija - Nabijene skupine prisutne u biljnim metabolitima, kao što su karboksilne (-COOH) i hidroksilne (-OH) skupine, mogu se ionizirati u vodenim otopinama, dajući površinski naboj nanočesticama. Ovaj površinski naboj stvara elektrostatičku odbojnost između nanočestica, što ih sprječava da se dovoljno približe i da se agregiraju. Odbojne sile suprotstavljaju se prirodnoj van der Waalsovoj sili između čestica, održavajući koloidnu stabilnost.
2. Sterična stabilizacija - Velike i glomazne molekule, kao što su polisaharidi i proteini, adsorbiraju se na površinu nanočestica, stvarajući fizičku barijeru.

Ova barijera sprječava nanočestice da se približe jedna drugoj dovoljno blizu i da se agregiraju. Sterična smetnja koju pružaju ove velike molekule rezultat je prostorne prisutnosti ovih adsorbiranih vrsta, koje fizički blokiraju spajanje nanočestica.¹⁰

1.4.2.3 Povijest zelene sinteze koloidnog srebra biljnim ekstraktima

Shankar i njegove kolege 2003. godine među prvima su izvijestili o brznoj zelenoj sintezi nanočestica srebra. U svojim eksperimentima, velike količine nanočestica srebra bile su sintetizirane biljnim ekstraktima od lišća geranija (*Pelargonium graveolens*) i indijskog jorgovana (*Azadirachta indica*), uz vodenu otopinu srebrovog nitrata. Te su reakcije trajale 2 dana, a generirane nanočestice imale su različitu morfologiju. Ova metoda je kasnije bila optimizirana pomoću drugih biljnih ekstrakata, gdje se postiglo kraće vrijeme reakcije (~ 2,5 h).²⁰

Nešto kasnije, GardeaTorresdey i kolege izvijestili su o proizvodnji nanočestica srebra pomoću lucerne (*Medicago sativa*). Od tada sintezu nanočestica objavljuju različite istraživačke skupine koje koriste veliki broj različitih biljaka, biljnih ekstrakata i njihovih molekularnih komponenti.²⁰

Nešto više zapisa o sintezi srebrnih nanočestica biljnim ekstraktima javlja se od 2004. godine, a od 2009. godine bilježi se rast prema podacima s PubMeda.¹⁸



Slika 9. Članci objavljeni na temu nanočestica sintetiziranih pomoću biljnih ekstrakata tijekom razdoblja 2009. – 2013.¹⁸

1.4.2.4 Čimbenici koji utječu na oblik, veličinu i stabilnost srebrnih nanočestica

Parametri reakcije kao što su koncentracija biljnog ekstrakta, omjer koncentracije biljnog ekstrakta i otopine metalnog iona, pH, vrijeme izlaganja i temperatura optimizirani su za bolju sintezu srebrnih nanočestica. Mijenjajući jedan ili više čimbenika, mogu se pripremiti jednolične nanočestice srebra s većom stabilnošću. Iz ovih istraživanja sasvim je očito da biljni ekstrakti pretežno sintetiziraju nanočestice srebra puno brže. Protokol sinteze strogo slijedi postupke zelene kemije, a utvrđeno je da sintetizirane nanočestice imaju veću biokompatibilnost, skalabilnost i primjenjivost. S obzirom na ove zasluge, općenito se zaključuje da su biljni ekstrakti doista bolji kandidati za biogenu sintezu nanočestica, posebno nanočestica srebra.¹⁸

1.4.2.4.1 Koncentracija biljnog ekstrakta

Srebrne nanočestice sintetizirane pomoću bacila trave (*Bacillus subtilis*) agregirane su u mikročestice i viđene su pod svjetlosnim mikroskopom pri većem povećanju (400×), ali ekstrakt lišća vinke (*Catharanthus roseus*) nije proizveo takve mikročestice srebra; umjesto toga, proizvedene su čestice srebra nano veličine. Također, pomoću ekstrakta sjemenki ajovana (*Trachyspermum ammi*) mogu se uspješno sintetizirati nanočestice srebra. Naprotiv, pomoću ekstrakta sjemena *Papaver somniferum* nisu se uspjele proizvesti nanočestice srebra i reakcija je bila puno sporija od one gdje se koristio ekstrakt sjemena ajovana (*T. Ammi.*). Samo deset mililitara ekstrakta korijena *Trianthema decandra* dovoljno je za proizvodnju nanočestica srebra. Zlatne nanočestice, s druge strane, bile su formirane korištenjem samo 15 mL ekstrakta korijena *T. Decandra*. U zanimljivom istraživanju, visoko kristalne srebrne nanočestice od 10 nm biološki su sintetizirane pomoću ekstrakta vodenih mekinja sirka, ali isti ekstrakt proizvodi amorfne čestice željeza veličine 50 nm. Ekstrakt lista *Mentha piperita* uspješno je sintetizirao nanočestice srebra (90 nm), ali nije uspio proizvesti čestice zlata nano veličine (150 nm). Vodeni ekstrakt *Chrysopogon zizanioides* je sintetizirao srebrne nanočestice u rasponu od 85 – 110 nm, ali isti biljni ekstrakt nije uspio proizvesti čestice zlata nano veličine (123 – 138 nm). Na temelju gore navedenih nalaza, ovdje se nagađa da sav biljni ekstrakt možda neće proizvesti dvije ili više različitih vrsta nanočestica.¹⁸

Uočen je rastući trend veličine čestica s povećanjem koncentracije otopine metalnih iona s 0,1 na 5,0 mM. Prema raznim istraživanjima utvrđeno je da su nanočestice srebra veće što je veća koncentracija metala pri njihovoj sintezi te da je sinteza nanočestica sporija pri najnižoj koncentraciji metalnih nanočestica.¹⁸

1.4.2.4.2 Utjecaj temperature na sintezu nanočestica srebra

Temperatura je osnovni fizikalni faktor koji utječe na stvaranje nanočestica.¹⁹ Vrlo malo istraživanja je izvijestilo da temperatura kontrolira oblik sintetiziranih nanočestica, u većini slučajeva srebrne nanočestice uspješno su sintetizirane već pri sobnoj temperaturi.¹⁹

Vigneshwaran i suradnici 2006. godine izvijestili su da se nanočestice srebra sintetiziraju autoklaviranjem otopine srebrnog nitrata i škroba pod tlakom od 1,034 bara i temperaturom od 121 °C. Njagi i suradnici 2011. godine prvi su izvijestili o sintezi nanočestica srebra i željeza pri sobnoj temperaturi pomoću zelenih ekstrakata kao što su vodene mekinje sirka.¹⁹

U tablici 1. prikazani su primjeri biljnih ekstrakata i temperatura pri kojima su isti sintetizirali nanočestice srebra.

Tablica 1. Temperatura i vrijeme sinteze za pojedine biljne ekstrakte.²⁰

BILJKA	TEMPERATURA	VRIJEME SINTEZE
Ocimum sanctum	Sobna temperatura	48 sati
Vitex Negundo	Sobna temperatura	48 sati
Boswellia ovalifoliolata	50-95°C	1 sat
Argemone Mexicana	Sobna temperatura	4 sata
Euphorbia hirta	Sobna temperatura	7 sati
Nerium Indicum	Sobna temperatura	7 sati

Neka istraživanja dokazala su da povećanje temperature može poboljšati brzinu nukleacije, pri čemu će nastati nanočestice manje veličine.²⁰

1.4.2.4.3 Utjecaj vremena na sintezu nanočestica srebra

Među neospornim prednostima sinteze nanočestica srebra biljnim ekstraktima istraživači su prije svega istaknuli brzinu sinteze. Nanočestice su se formirale puno brže tijekom redukcije s biljnim ekstraktom nego u prethodnim eksperimentima pomoću mikroorganizama.²⁰

Sinteza nanočestica ovisi o brzini reakcije, a stabilnost nanočestica ovisi o vremenu reakcije. Pri sintezi nanočestica pomoću biljaka koje sadrže glukozu ona može reducirati Ag^+ ione na Ag^0 i kroz ovu reakciju glukoza se može oksidirati u glukonsku kiselinu. Postupno formiranje nanočestica srebra istraživano je pomoću UV vidljive spektroskopije, koja se pokazala korisnom spektroskopskom metodom za otkrivanje pripremljenih nanočestica tijekom vremena.¹⁹

1.4.2.4.4 Utjecaj pH na sintezu nanočestica srebra

pH tekućeg medija ima značajan utjecaj na veličinu, oblik i proizvodnju nanočestica srebra pri sintezi pomoću biljaka. Pri niskom pH, srebro stupa u interakciju s amino i sulfhidrilnim skupinama te pozitivni ioni reduciraju Ag^+ na Ag^0 . Zbog postojanja pozitivno nabijenih funkcionalnih skupina, redukcija se uglavnom ostvaruje ionskim vezama i biomolekulama, što je pospješeno pri nižim pH vrijednostima.²¹

Kada je pH reakcijske smjese oko 8 nastaju nanočestice srebra male veličine, dok je pri višem pH uočena brža redukcija i visoka disperzija nanočestica srebra s negativnim zeta potencijalom što daje veću veličinu čestica.²¹

1.4.3 Biljke korištene za zelenu sintezu koloidnog srebra

Pomoću istraživanja Siddiqi i suradnika 2018. godine te Rafique i suradnika 2016. godine prikupljen je značajan broj biljaka iz kojih su se uspješno sintetizirale nanočestice srebra. U tablici 2. za svaku biljku prikazan je dio iz kojeg se pripremao ekstrakt koji se koristio u sintezi nanočestica te kakve nanočestice su nastale (oblik i veličina).²¹

Tablica 2. Popis biljaka do sada korištenih za zelenu sintezu nanočestica srebra.²¹

Vrsta biljke	Dio biljke korišten kao ekstrakt	Dobivena veličina nanočestica	Oblik nastalih nanočestica
<i>Acmella oleracea</i>	cvijet	2-20	sferični
<i>Aegle marmelos</i>	voćka	22,5	sferični , šesterokutni, nepravilni krug
<i>Allium cepa</i>	list	33,6	sferični
<i>Aloe vera</i>	gel list	5-50	oktaedar
<i>Albizia lebeck</i>	list	-	sferični
<i>Artocarpus heterophyllus</i>	sjemenka	10,78	nepravilan
<i>Aristolochia indica</i>	list	32-55	sferični
<i>Boerhaavia diffusa</i>	cijela biljka	25	sferični
<i>Brassica rapa</i>	list	16,4	-
<i>Calotropis gigantean</i>	cvijet	10-50	sferični
<i>Citrus limon</i>	limun	>55	sferični i sferoidni
<i>Chenopodium album</i>	list	10-30	sferični
<i>Cuminum cyminum</i>	sjemenka	12	sferični, glatka površina
<i>Cydonia oblonga</i>	sjemenka	38	kubični
<i>Carica papaya</i>	voćka	15	šesterokutni, kubični
<i>Catharanthus roseus</i>	list	20	sferični
<i>Chelidonium majus</i>	korijen	15,42	sferični
<i>Eclipta prostrate</i>	list	35-60	trokuti, šesterokuti i peterokuti
<i>Eucalyptus globulus</i>	list	1,9-4,3 i 5-25	-
<i>Euphorbia amygdaloides</i>	biljka	7-20	sferični

Erigeron bonariensis	list	13	sferični
Ficus carica	list	13	-
Hibiscusrosa sinensis	cvijet	14	oblik prizme ili sferični
Hydrocotyle asiatica	list	21	sferični
Lantana camara	list	33,8	sferični
Leptadenia reticulate	list	50-70	kristalični
Mangifera indica	sjemenka	14	sferični, šesterokut
Melia dubia	list	35	sferični
Morinda tinctoria	list	80-100	sferični
Momordica charantia	list	11	sferični
Nigella sativa	list	15	sferični
Olea europaea	sjemenka	34	kristalični
Parkia roxburghii	list	5-25	nepravilno sferični, raspršeni
Peach gum	prah	23,56±7,78	-
Pedaliium murex	list	50	sferični
Prunus serotina	voćka	20-80	sferični
Piper nigrum	sjemenka	10-60	štapićasti
Psidium guajava	list	26±5	kristalični, sferični
Piper betle	list	48-83	sferični
Picrasma quassioides	kora	17,5-66,5	sferični
Prunus japonica	list	26	sferični, šesterokut
Rubus glaucus	voćka	12-50	sferični
Solanum lycopersicum	voćka	10	sferični
Sambucus nigra	voćka	26	sferični
Solanum tuberosum	gomolj	10-12	kristalični, sferični

<i>Sterculia acuminata</i>	voćka	~10	sferični
<i>Saraca indica</i>	list	23±2	sferični
<i>Salvadora persica</i>	stabljika	1-6	sferični
<i>Syzygium alternifolium</i>	voćka	4-48	sferični
<i>Salacia chinensis</i>	biljka u prahu	20-80	sferični, stapićasti, trokutasti, šesterokutni
<i>Terminalia arjuna</i>	kora	2-100	sferični
<i>Tribulus terrestris</i>	voćka	16-28	sferični
<i>Terminalia cuneata</i>	kora	25-50	sferični
<i>Trachyspermum ammi</i>	sjemenka	36	kubični
<i>Terminalia chebula</i>	voćka	30	sferični
<i>Tamarindus indica</i>	omotač sjemenke	~12,73	-
<i>Trigonella foenum-graecum</i>	sjemenka	20-50	sferični
<i>Ziziphora tenuior</i>	list	8-40	sferični

Neke od ovih biljaka rastu i na području Dalmacije; to su luk, limun, žuti rosopas, dunja, maslina, smokva, rajčica, krumpir i bazga. Neke od najčešće uzgajanih vrsta i sinteza nanočestica koja se vrši pomoću njih spomenuti će se u nastavku rada.

1.4.3.1 Crveni luk (*Allium cepa*)

Crveni luk (*Allium cepa* L.) je dvogodišnja zeljasta biljka iz porodice sunovrata (Amaryllidaceae). Lukovica je spljoštena, zaobljena i obavijena ljuskama crvenosmeđe boje. Stvara plitko, čupavo korijenje, a na vrhu stabljike od lipnja do rujna stvara se kuglasti cvat promjera 6-10 cm. Porijeklo vuče iz zapadne Azije, a danas se uzgaja u cijelom svijetu pa tako i na području Dalmacije, te se ubraja u najstarije kultivirano povrće na zemlji.²²

Za uspješnu sintezu srebrnih nanočestica pomoću crvenog luka, potrebno je pripremiti vodenu otopinu srebrovog nitrata te ekstrakt crvenog luka. Prateći pokus iz 2015. godine

objavljen u Američkom izdanju „World applied science journal“, vodena otopina srebrovog nitrata pripravljena je otapanjem 16,96 mg srebrovog nitrata u 90 ml vode.²³

Svježi crveni luk potrebno je ubrati, oprati te ga pustiti da se osuši bez sunčeve svjetlosti na temperaturi od 35 ± 1 °C. Tako osušen luk potrebno je usitniti pomoću električne miješalice.²³

Tada se tako priređen ekstrakt crvenog luka i vodena otopina srebrovog nitrata pomiješaju u Erlenmayerovoj tikvici od 250 mL. Ekstrakt crvenog luka u ovoj reakciji služi kao redukcijsko sredstvo, odnosno otapa prvo AgNO_3 na Ag^+ , zatim reducira Ag^+ na Ag^0 . Kako bi se izvršila potpuna bioredukcija, Erlenmayerova tikvica mora biti na snazi od 300 W tijekom 4 minute diskontinuirano kako bi se spriječilo povećanje tlaka. Tijekom i nakon reakcije u periodu od najviše 30 minuta uzimaju se uzorci i prati se vrijeme i promjena boje pomoću UV spektrofotometra. Boja uzorka tijekom reakcije kreće se od slabo svijetle, žućkasto smeđe, crveno smeđe i na kraju postane čisto smeđa. Dio promjene boje može se vidjeti na slici 10.²³



Slika 10. Postepena promjena boje tijekom reakcije srebrovog nitrata i ekstrakta luka.²³

1.4.3.2 *Limun (Citrus limon)*

Na izbor ove biljke za sintezu srebrnih nanočestica utjecalo je mnogo stavki; neke od njih su jednostavna dostupnost i uzgoj, bogat sadržaj limunske i askorbinske kiseline, te sama antimikrobna svojstva limuna za koje se smatralo da će poboljšati antimikrobna sredstva tako nastalih nanočestica. Osim nanočestica srebra, koje su sintetizirane pomoću soli

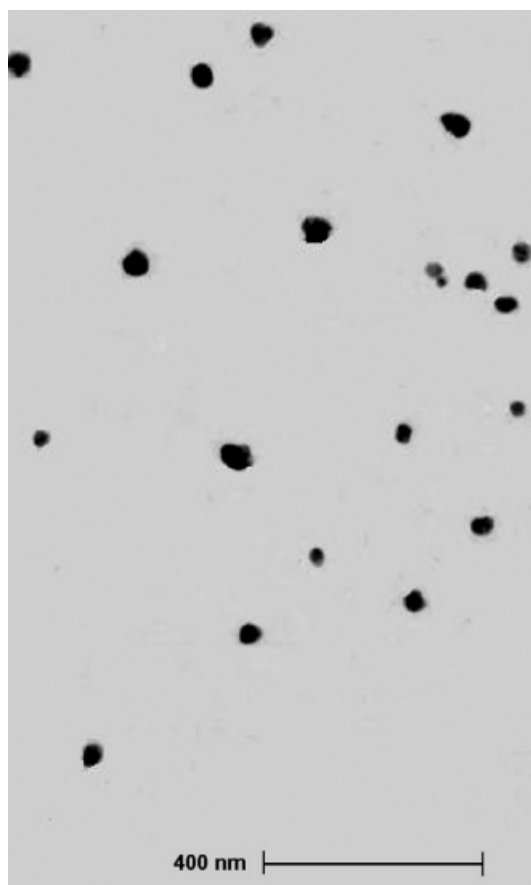
citrata kao redukcijskog sredstva, pomoću ekstrakta limuna moguće je sintetizirati i nanočestice zlata kod kojih je redukcijsko sredstvo aksorbinska kiselina.

Kao ekstrakt limuna za sintezu koristi se profiltriran limunov sok koji je prethodno centrifugiran na 10000 okretaja u minuti tijekom 10 minuta kako bi se sigurno uklonile sve neželjene nečistoće.

Sol citrata korištena je kao redukcijsko sredstvo za sintezu nanočestica srebra, ali ukoliko se reakcija odvija pri višoj temperaturi citrat se može koristiti i kao redukcijsko sredstvo i kao stabilizator jer ima drastičan učinak na veličinu i raspodjelu veličine nanočestica. Teško je razlikovati reducirajuću i stabilizirajuću ulogu citrata, jer varijacija koncentracije citrata može uzrokovati promjenu stope redukcije i omjera nukleacije i rasta.

Veličine nanočestica koje se mogu mjeriti različitim tehnikama mogu biti primarne ili sekundarne. Primarna veličina čestica je veličina već osušenih pripremljenih nanočestica. Primarna veličina čestica može se odrediti teoretski korištenjem tehnika kao što je UV-vidljiva spektroskopija (pomoću MiePlota), XRD (Debye-Scherrerova jednadžba) i eksperimentalno koristeći mikroskopske tehnike kao što su „Atomic force microscopy“ (AFM) i „Transmission electron microscopy“ (TEM). Sekundarna veličina čestica je veličina čestica koje se još uvijek nalaze u određenom otapalu (polarnom ili nepolarnom). Ona se može mjeriti tehnikama poput dinamičkog raspršenja svjetlosti. Na sekundarnu veličinu čestica mogu utjecati različiti čimbenici kao što je smanjenje koncentracije redukcijskog sredstva, koncentracije srebrovog nitrata, vrijeme interakcije i različiti učinci koji se mogu dogoditi zbog organskih tvari prisutnih u otopini.²⁴

Na slici 11. prikazane su primarne nanočestice srebra vidljive pomoću mikroskopske tehnike TEM.



Slika 11. TEM prikaz veličine sintetiziranih nanočestica srebra pomoću limunovog soka.²⁴

1.4.3.3 Smokva (*Ficus carica*)

Smokva (*Ficus carica* L.) je listopadno stablo iz porodice dudova (Moraceae). Smatra se da je prirodno rasprostranjena na području zapadne i srednje Azije, udomaćena je u Europi i Sjevernoj Americi, a i kultivira se širom svijeta u područjima tople umjerene klime. Razmnožava se sjemenom ili češće vegetativnim putem, cijepljenjem, reznicama ili povaljenicama. Uzgaja se i u kontinentalnom području, premda plodovi nisu toliko veliki i sočni kao kod vrsta u južnoj Dalmaciji.²⁵

Svježi ekstrakt lista koji se koristi za redukciju Ag^+ na Ag^0 pripremljen je uzimanjem 20 g temeljito opranih sitno narezanih listova smokve u Erlenmeyerovu tikvicu od 500 mL zajedno s 100 mL destilirane vode, dobivena smjesa mora prokuhati i kuhati 5 minuta

nakon čega se dekantira. Nakon dekantiranja smjesa se filtrira i kao takva može se čuvati pri 4 °C do odrađivanja ostatka pokusa.

Tako pripremljen ekstrakt lista smokve (0,5 mL) dodan je u 10 mL 1mM vodene otopine srebrovog nitrata. Nakon dodavanja ekstrakta otopini srebrovog nitrata, otopina je promijenila boju iz bezbojne u blijedožutu u roku od 2 minute, a konačna boja nastala kroz 30 minuta je bila smeđa. Smeđa boja nastale otopine označava površinske plazmonske vibracije, tipične za nanočestice srebra.²⁶

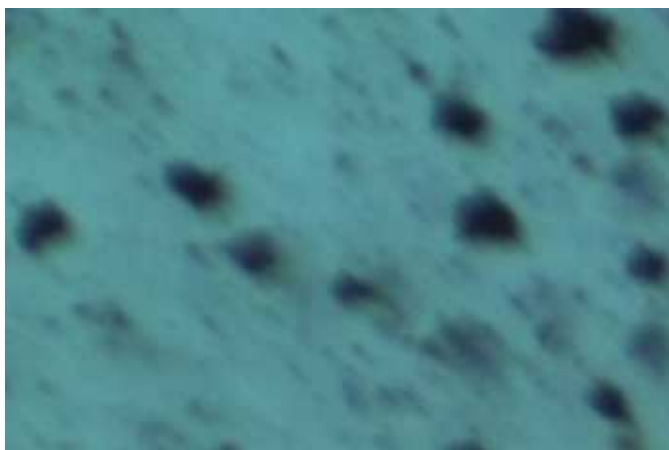
1.4.3.4 Maslina (*Olea europea*)

Maslina (*Olea europea* L.) je zimzeleni grm ili stablo iz istoimene porodice maslina (Oleaceae). Raste na obalnim mjestima Mediterana, može se naći od nizina do 700 m nadmorske visine. Uzgaja se tisućama godina. U Dalmaciji maslina je najvažnija voćna kultura, njenim uzgojem bavi se 45% obitelji na području obale, a na otocima čak 93%. Razmnožava se vegetativno i generativno radi selekcije. Traži dovoljno topline i sunca za razvoj, ne podnosi temperature ispod –10 °C. Sporog je rasta, može doživjeti starost do 1000 god.²⁷

Priprava ekstrakta teče tako da se listovi masline nekoliko puta peru vodom kako bi se uklonile čestice prašine, a zatim se suše na suncu kako bi se uklonila zaostala vlaga. 50 g tako opranih i osušenih sitno rezanih listova stavi se u čašu od 1 L zajedno s 500 mL sterilne destilirane vode. Smjesa se zatim kuha kroz 10-ak minuta dok ne poprimi svijetlo žutu boju. Zatim se dobivena smjesa hladi na sobnu temperaturu i filtrira.

5 mL tako pripremljenog ekstrakta doda se u 100 mL 10^{-3} M vodene otopine srebrovog nitrata. Otopina poprima blijedožutu boju od ekstrakta, a nakon grijanja u vodenoj kupelji pri 40 °C u vremenu od 5 minuta boja se mijenja do tamno žute. Zatim se temperatura vodene kupelji povećava na 60 °C i smjesa se grije dodatnih 10 minuta. Tada ona poprima tamno smeđu boju koja potom prelazi u sivo-crnu zbog pobuđivanja površinskog plazmona što ukazuje na redukciju Ag^+ na Ag^0 . Tako nastale nanočestice srebra centrifugiraju se na 15000 okretaja u minuti tijekom 10 minuta, nakon čega se preraspoređuju u sterilnu destiliranu vodu kako bi se riješili raznih bioloških nečistoća.²⁸

Na Slici 12. Mogu se vidjeti nanočestice srebra nastale na ovaj način, vidljive pomoću SEM-a.

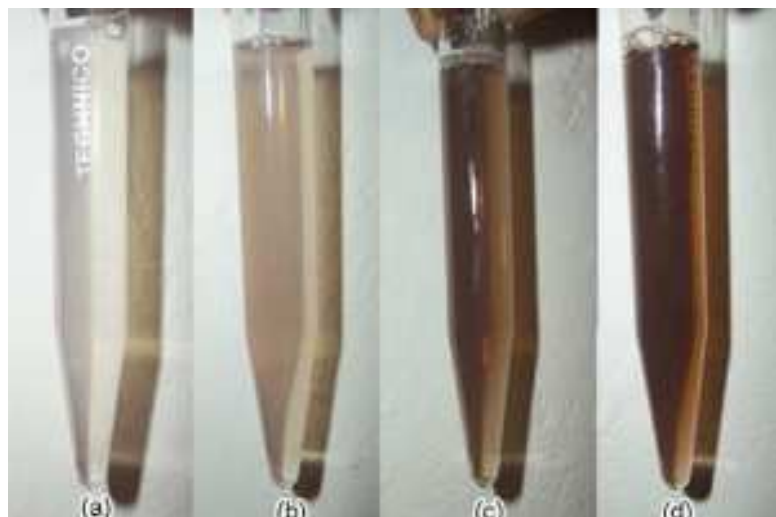


Slika 12. Prikaz nanočestica srebra nastalih zelenom sintezom ekstrakta lista masline, sa skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM).²⁸

1.4.3.5 Rajčica (*Solanum lycopersicum*)

Rajčica (*Solanum lycopersicum* L.) je trajna zeljasta biljka iz porodice pomoćnica (*Solanaceae*). Porijeklom je iz Južne i Srednje Amerike, a u Europu su ih donijeli španjolski osvajači u 16. stoljeću. Zanimljivo je da su Europljani dugi niz godina rajčicu smatrali samo ukrasnim plodom zbog njenih mističnih crvenih plodova, te su je u 20. stoljeću počeli koristiti za prehranu. Danas je vrlo rasprostranjena po Jadranu i Dalmaciji, s obzirom da uspijeva na vlažnom tlu, a zahtjeva obilje topline i svjetlosti za rast.²⁹

Kako bi se upravo pomoću rajčice mogle sintetizirati srebrne nanočestice, potrebno je njene svježe plodove za početak nekoliko puta ispirati destiliranom vodom kako bi se uklonile sve nečistoće. Za pripremu ekstrakta, 100 g tako opranog ploda rajčice zgnječi se u mlincu, a zatim se centrifugira na 1000 okretaja po minuti tijekom 5 minuta kako bi se uklonile sve topljive frakcije i makromolekule. 6 mL tako pripremljenog ekstrakta miješa se sa 50 mL vodene otopine srebrova nitrata pri 30 °C. Nakon 20 minuta razvija se tamno smeđa boja što ukazuje na nastanak koloidnog srebra. Postupno razvijanje tamno smeđe boje prikazano je na slici 13.³⁰



Slika 13. Promjene boje otopine u ovisnosti o vremenu u reakcijskom sustavu:

(a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min (8 ml ekstrakta ploda *S. lycopersicums* u 10-2 mol/L AgNO_3).³⁰

1.4.3.6 Krumpir (*Solanum tuberosum*)

Krumpir (*Solanum tuberosum*) je višegodišnja zeljasta biljka. Potječe iz peruanskih Andi u kojima se uzgajao i prije 8 000 godina. U Europu su ga donijeli španjolski istraživači u 16. stoljeću i poklonili papi Piju IV. Iz Italije se dalje proširio po cijeloj Europi, a u Hrvatsku su ga donijeli graničarski vojnici u 18. stoljeću i od tada je jedna od najprisutnijih namirnica u prehrani, kako kod nas tako i u svijetu.³¹

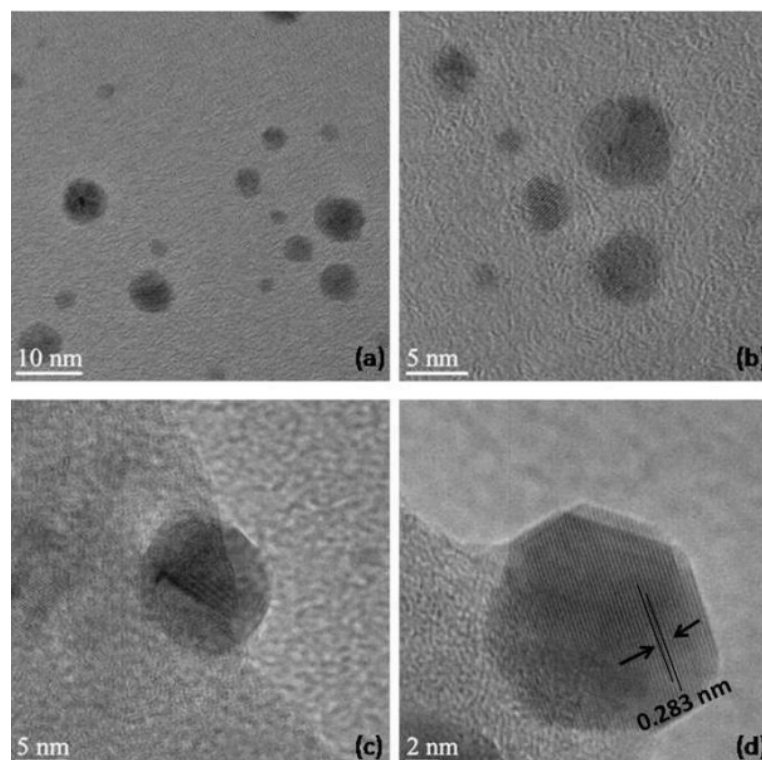
U navedenom pokusu iz 2015. godine, ekstrakt krumpira pripremljen je tako da je očišćeno, oguljeno i narezano na kockice 200 g krumpira. Takav krumpir kuhan je u 1000 mL dvostruko destilirane vode na 90 °C kroz 15 minuta. Smjesa je zatim ohlađena te filtrirana i dobiven je ekstrakt krumpira koji se koristi za sintezu nanočestica srebra.

Da bi se dobila otopina srebrovog nitrata koja također sudjeluje u reakciji, 0,34 g srebrovog nitrata otopljeno je u 100 mL deionizirane vode. Za sintezu nanočestica srebra, 100 g dobivenog ekstrakta krumpira dodaje se kap po kap u pripremljenu otopinu srebrovog nitrata tako da konačna smjesa otopine ostane 10 mM. Već nakon nekoliko minuta od dodavanja ekstrakta krumpira, boja smjese se počela mijenjati. Nakon završetka, reakcija kada je otopina poprimila koloidno smeđu boju koja dokazuje nastanak nanočestica, smjesa je centrifugirana na 1000 okretaja u minuti tijekom 30

minuta kako bi se izdvojile nanočestice. Dobivena otopina je odbačena, a talog zaostao na dnu epruvete nakon centrifugiranja je redispergiran u 20 mL deionizirane vode te ponovno centrifugiran na 10000 okretaja u minuti tijekom 15 minuta kako bi se poboljšala čistoća dobivenih srebrnih nanočestica. Nakon drugog centrifugiranja, zaostali talog je pažljivo skupljen i osušen u visokom vakuumu kako bi se dobio osušeni prah nanočestica srebra.³²

Naknadno provedena istraživanja nanočestica srebra koje su sintetizirane na ovaj način ustanovila su da ovako sintetizirane nanočestice imaju fotokatalitičko djelovanje te se mogu koristiti u tehnologijama za zbrinjavanje otpadnih voda kao i u tekstilnoj industriji.

Na slici 14. prikazane su nastale nanočestice srebra vidljive pomoću TEM mikroskopske tehnike. TEM slika visoke rezolucije može se uočiti veličina, oblik i morfologija ovih biološki sintetiziranih nanočestica srebra. Također može se primijetiti da su nanočestice sfernog oblika s promjerom 10 - 12 nm. Rešetkasti rubovi ukazuju na visoko kristalnu strukturu, dok je utvrđeno da je međuplanarni razmak 0,283 nm koji odgovara ravninama nastalih nanočestica srebra.³²



Slika 14. TEM prikazi nanočestica srebra pri različitim uvećanjima.³²

1.4.3.7 Crna bazga (*Sambuca nigra*)

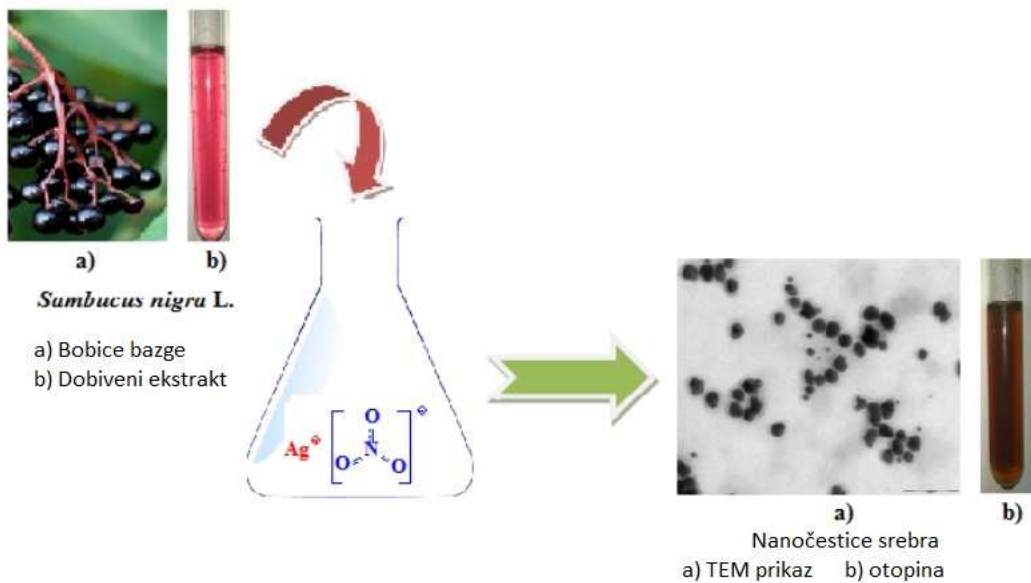
Crna bazga (*Sambucus nigra* L.) je listopadni grm ili nisko stablo iz porodice moškovičevki (*Adoxaceae*). Često raste na rubovima šuma, u šikarama, živicama, uz obale rijeka i potoka. Odgovaraju joj staništa toplih i sunčanih ili polusjenovitih položaja, vlažna, duboka i humusna, plodna, pješćana ili glinenasta tla.³³

Plodovi crne bazge sadrže velike količine polifenolnih derivata; najviše antocijana i flavonoida, ali i drugih antioksidativnih spojeva. Ti spojevi u reakciji sinteze djeluju kao redukcijsko, ali i stabilizacijsko sredstvo.

Za pripravu ekstrakta bazge koji se koristi za biološku sintezu nanočestica srebra koriste se bobice bazge. 3 g smrznutih bobica mehanički se usitni i kvantitativno prebaci u Erlenmeyerovu tikvicu u koju se naknadno doda 100 mL dvostruko destilirane vode. Takva smjesa miješa se pri sobnoj temperaturi tijekom 60 minuta, a zatim se filtrira pod vakuumom. Tako pripremljen ekstrakt potrebno je čuvati pri 4 °C do nastavka reakcije.

Za sintezu nanočestica srebra potrebno je pomiješati prethodno napravljen vodeni ekstrakt bobica bazge s 70 mL vodene otopine 1 mM srebrovog nitrata. U smjesu se dodaju natrijev hidroksid dok pH reakcijske smjese ne bude 8. Redukcija iona srebra događa se brzo, što se može prepoznati promjenom boje reakcijske smjese u smeđu već nakon 10 minuta. Tako nastale nanočestice srebra potrebno je dodatno pročititi centrifugiranjem na 10000 okretaja u minuti tijekom 20 minuta, zatim oprati dvostruko destiliranom vodom i čuvati pri 4 °C do upotrebe.³⁴

Na Slici 14. prikazani su opći koraci sinteze nanočestica srebra iz ekstrakta bobica Crne bazge.³⁴



Slika 14. Slikovni prikaz nastanka nanočestica srebra zelenom sintezom pomoću ekstrakta Crne bazge.³⁴

Crnu bazgu malazimo od nizina do pretplaninskih područja do oko 1200 m nadmorske visine. Najviše je rasprostranjena u gornjoj polutki Zemlje; u gotovo cijeloj Europi, istočnoj Americi i zapadnoj Aziji. Tako se u Hrvatskoj može pronaći skoro na svim dijelovima, od Slavonije do Dalmacije.³³

2 ZAKLJUČAK

Nanočestice srebra privukle su veliku pažnju i znatiželju posljednjih godina najviše zbog svojih antimikrobnih svojstava i općenito širokom primjenjivosti u raznim područjima kao što su medicina, biotehnologija, nanobiotehnologija, optika, elektronika i razne druge. Do nedavno korištenim fizikalnim i kemijskim metodama sinteze nanočestica srebra, dodatno se opterećuje i zagađuje okoliš te troše velike količine struje, vremena, strojeva te prostora u kojem se sinteza odvija. Raznim istraživanjima dokazana je mogućnost sinteze nanočestica pomoću biljaka i mikroorganizama. Lako i svugdje dostupne biljke smatraju se najlakšom i najekonomičnijom metodom sinteze. Proces je potpuno prirodan, razne makromolekule prisutne u biljkama reduciraju srebro, dok poneke i stabiliziraju novonastale nanočestice srebra. Do današnjeg dana potvrđen je velik broj biljaka s kojima su se uspješno sintetizirale nanočestice srebra, a mnoge biljke se i danas istražuju za tu primjenu.

3 LITERATURA

1. D. C. Tien, K. H. Tseng, C. Y. Liao, J. C. Huang, T. T. Tsung, Discovery of ionic silver in silver nanoparticle suspension fabricated by arc discharge method, *Jour. of Alloys and Comp.*, **463** (2008) 408-411.
2. A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, V. K. Sharma, T. Nevěčná, R. Zbořil, Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity, *Jour. od Phy. Chem. B*, **110** (2006) 16248-16253.
3. S. Iravani¹, H. Korbekandi, S.V. Mirmohammadi and B. Zolfaghari, Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods, *Res. Pharm. Sci.* 9(2024.) 2014 385-406.
4. R. Brdička, *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1969.
5. URL: [True Solution, Colloid solution and Suspension three different types of solution 21669338 Vector Art at Vecteezy](#) (01.06.2024.)
6. D. Myers: *Surfaces, Interfaces and Colloids, Principles and Applications*, Second edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1999.
7. URL: <https://kassis.motoretta.ca/tyndall-effect/> (06.06.2024.)
8. W. Sim, R. T. Barnard, M.A.T. Blaskovich, Z. M. Ziora, Antimicrobial Silver in Medicinal and Consumer Applications: A Patent Review of the Past Decade (2007–2017), *Antibiotics (Basel)*. 7 (2018.) 93.
9. M. Rai, A. Yadav, A. Gade, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnol Adv.* 27 (2009.) 76-83.

10. M. Mohammadlou, H. Maghsoudi and J. Malmiri, A review on green silver nanoparticles based on plants: Synthesis, potential applications and eco-friendly approach, Intern. Food Research Jour. 23 (2016) 446-463.
11. URL: [SREBRO, Ag - Periodni Sustav Elemenata \(pbf.hr\)](#) (06.06.2024.)
12. T. Mustapha, N. Misni, N. R. Ithnin, A. M. Daskum and N. Z. Unyah, A Review on Plants and Microorganisms Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles, Role of Plants Metabolites and Applications, Int J Environ Res Public Health. 7 (2022.) 674.
13. C. Vanlalveni, S. Lallianrawna, A. Biswas, M. Selvaraj, B. Changmai and S. L. Rokhum, Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their antimicrobial activities: a review of recent literature, RSC Advances, Issue 5, 2021.
14. URL: [Application of green synthesized silver nanopartic.pdf](#) (19.06.2024.)
15. URL: [Toxicity of Silver Nano Particles on Human Health | Gamma](#) (12.06.2024)
16. URL: [Green Silver and Gold Nanoparticles Biological Syn.pdf](#) (28.06.2024)
17. N. Taranum, D. and Y. K. Gautam, Facile green synthesis and applications of silver nanoparticles: a state of the art review, RSV Advances, issue 60, 2019.
18. R. Rajana, K. Chandranb, S. L. Harper c, S. Yunb, P. T. Kalaichelva, Plant extract synthesized silver nanoparticles: An ongoing source of novel biocompatible materials, Ind. Crops And Prod., 8 (2015.) 356-373
19. A. Kajbafvala, Review Article; Synthesis of Silver Nanoparticles in Photosynthetic Plants, Jour. of Nanop., Hindawi Publishing Corporation (2014.)
20. A. Rónavári, N. Igaz, D. I. Adamecz, B. Szerencsés, C, Molnar, Z, Kónya, I, Pfeiffer and M, Kiricsi, Green Silver and Gold Nanoparticles: Biological Synthesis Approaches and Potentials for Biomedical Applications, Molecules. 5 (2021.) 844
21. N. M. Alabdallah, Md. M. Hasan, Plant-based green synthesis of silver nanoparticles and its effective role in abiotic stress tolerance in crop plants, Saudi Jour. of Bio. Sci., Volume 28, Issue 10, (2021.) 5631-5639
22. URL: [Crveni luk \(Allium cepa\) - Plantea](#) (20.08.2024.)

23. B. Sundara mahalingam, T. Balamanikandan, J. Pandiarajan, Biological Synthesis of Silver Nanoparticles by Using Onion (*Allium cepa*) Extract and Their Antibacterial and Antifungal Activity, *Dig. Jour. Of Nanom. And Biostr.* 5 (2010.) 427-432
24. T.C. Prathnaa, N. Chandrasekarana, A. M. Raichur b, A. Mukherjee, Biomimetic synthesis of silver nanoparticles by Citrus limon (lemon) aqueous extract and theoretical prediction of particle size, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1 (2011.) 152-159
25. URL: [Smokva \(*Ficus carica*\) - Plantea](#) (20.08.2024)
26. Y. H. Aldebasi, S. M. Aly, R. Khateef, H. Khardi, Noble silver nanoparticles (AgNPs) syntesis and characterization of fig *Ficus Carica* (fig) leaf extract ant its antimicrobial effect against clinical isolates from corneal ulcer, *Afr. Jour. of Biotech.* 45 (2014.)
27. URL: [Maslina \(*Olea europaea*\) - Plantea](#) (22.08.2024.)
28. Akl M. Awwad, Nidà M. Salem, Amany O. Abdeen, Biosynthesis of Silver Nnoparticles using *Olea europaea* Leaves Extract and its Antibacterial Activity, *Nanosc. and Nanotech.* 2 (2012.) 164-170
29. URL: [Rajčica \(*Solanum lycopersicum*\) - Plantea](#) (22.08.2024.)
30. M. Umadevi, M.R. Bindhu, V. Sathe, A Novel Synthesis of Malic Acid Capped Silver Nanoparticles Using *S. lycopersicums* Fruit Extract, *Jour. of Mater. Sci. & Techn.*, 2012., Vol. 29., Issue 4 (2013.) 317-322
31. URL: [Krumpir - Uzgoj, Gnojidba, Sorte, Sadnja, Sjetva, Berba, Žetva, Uporaba | Agroklub.com](#) (27.08.2024.)
32. K. Roy, C.K. Sarkar, C.K. Ghosh, Photocatalytic activity of biogenic silver nanoparticles synthesized using potato (*Solanum tuberosum*) infusion, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. and Biomol. Spectr.* 5 (2015.) 286-91
33. URL: [Crna bazga \(*Sambucus nigra*\) - Plantea](#) (27.08.2024)

34.B. Moldovan, L. David, M. Achim, S. Clichici, G. A. Filip, A green approach to phytomediated synthesis of silver nanoparticles using *Sambucus nigra* L. fruits extract and their antioxidant activity, *Jour. of Mol. Lip.*, Vol 221, 2016.

