

# Zelena sinteza koloidnog srebra kemijskim taloženjem pomoću različitih prirodnih reducensa

---

Ramljak, Anja

Master's thesis / Diplomski rad

2020

*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:167:137519>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-20**

*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U SPLITU  
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA KEMIJSKIM  
TALOŽENJEM POMOĆU RAZLIČITIH PRIRODNIH  
REDUCENSA**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANJA RAMLJAK**

**Matični broj: 222**

**Split, siječanj 2020.**



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

**ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA KEMIJSKIM**  
**TALOŽENJEM POMOĆU RAZLIČITIH PRIRODNIH**  
**REDUCENSA**

**DIPLOMSKI RAD**

**ANJA RAMLJAK**  
**Matični broj: 222**

**Split, siječanj 2020.**

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

**GREEN SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER BY CHEMICAL  
DEPOSITION WITH DIFFERENT NATURAL REDUCENS**

**DIPLOMA THESIS**

**ANJA RAMLJAK**  
**Parent number: 222**

**Split, January 2020.**

Sveučilište u Splitu  
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu  
Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 25. rujna 2019. godine.

Mentor: doc. dr. sc. Damir Barbir

Pomoć pri izradi:

**ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA KEMIJSKIM TALOŽENJEM POMOĆU  
RAZLIČITIH PRIRODNIH REDUCENSA**

Anja Ramljak, 222

**Sažetak:** U ovom radu provedena je sinteza koloidnog srebra uz trinatrijev citrat dihidrat i askorbinsku kiselinu kao odgovarajuće reducense. Na osnovu dobivenih UV-Vis pikova, procijenjena je veličina koloidnih čestica te se zaključilo koji uvjeti su najpogodniji za sintezu uz odgovarajuće redukcijsko sredstvo. Pripremljene su standardne otopine 0,001 M AgNO<sub>3</sub> i 0,002 M NaBH<sub>4</sub>, te otopine srebrovog nitrata i trinatrijevog citrata dihidrata u koncentracijama 0,010 M, 0,016 M, 0,004 M. Sinteza je provedena pri 95 °C uz miješanje. Pripremljene su i otopine srebrovog nitrata i askorbinske kiseline, u koncentracijama 0,010 M, 0,020 M, 0,040 M, te je provedena sinteza pri sobnoj temperaturi, uz miješanje, i pri 50 °C. Kvaliteta koloidnog srebra ocjenjuje se na osnovi intenziteta Tyndallovog efekta, a apsorbancija dobivenih koloida određuje se UV-Vis spektrofotometrom. Rezultati ispitivanja potvrdili su uspješno korištenje trinatrijevog citrata dihidrata i askorbinske kiseline kao reducense za sintezu koloidnog srebra. Koloidnom srebru sintetiziranom pomoću natrijevog borohidrida procijenjena veličina čestica bila je oko 14 nm, dok je koloidnom srebru sintetiziranom pomoću askorbinske kiseline odgovarala veličina čestica od 14 do 35 nm. Na osnovi intenziteta Tyndallovog efekta pokazalo se da su dobiveni bolji rezultati sinteze uz grijanje pri 50 °C za askorbinsku kiselinu, dok se kod sinteze s trinatrijevim citratom dihidratom dobila mala količina koloidnog srebra jer sinteza nije bila do kraja završena.

**Ključne riječi:** zelena sinteza, trinatrijev citrat dihidrat, askorbinska kiselina, Tyndallov efekt, UV-Vis

**Rad sadrži:** 41 stranicu, 24 slike, 7 tablica, 44 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

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

**Datum obrane:** 24. siječnja 2020.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split  
Faculty of Chemistry and Technology Split  
Graduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28. date 25<sup>th</sup> September 2018.

Mentor: Damir Barbir, Ph.D., assistant professor

Technical assistance:

### GREEN SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER WITH CHEMICAL DEPOSITION BY DIFFERENT NATURAL REDUCENS

Anja Ramljak, 222

**Abstract:** In this study, the synthesis of colloidal silver with trisodium citrate dihydrate and ascorbic acid was performed as appropriate reducing agents. Based on the obtained UV-Vis peaks, the size of the colloidal particles was estimated and it was concluded which conditions were most suitable for synthesis with the appropriate reducing agent. Standard solutions of 0.001 M AgNO<sub>3</sub> and 0.002 M NaBH<sub>4</sub> were prepared, as well as solutions of silver nitrate and trisodium citrate dihydrate solutions at concentrations of 0,010 M, 0,016 M, 0,004 M. The synthesis was carried at 95 °C, with stirring. Silver nitrate and ascorbic acid solutions were prepared at concentrations of 0,010 M, 0,020 M, 0,040 M, and synthesis was carried out at room temperature, with stirring, and at 50 °C. The quality of colloidal silver is evaluated based on the intensity of the Tyndall effect, and the absorbance of the colloids obtained is determined by a UV - Vis spectrophotometer. The test results confirmed the successful use of trisodium citrate dihydrate and ascorbic acid as reducing agents for the synthesis of colloidal silver. The colloidal silver synthesized by sodium borohydride had an estimated particle size of about 14 nm, while the colloidal silver synthesized using ascorbic acid corresponded to a particle size of 14 to 35 nm. On the basis of the intensity of the Tyndall effect, it was shown that better synthesis results were obtained with heating at 50 °C for ascorbic acid, while the synthesis with trisodium citrate dihydrate produced a small amount of colloidal silver because the synthesis was not completely complete.

.

**Keywords:** green synthesis, trisodium citrate dihydrate, ascorbic acid, Tyndall effect, UV-Vis

**Thesis contains:** 41 pages, 24 figures, 7 tables, 44 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1. Ph.D. Pero Dabić, full prof - chair person
2. Ph.D. Jelena Jakić, scientific associate - member
3. Ph.D. Damir Barbir, assistant prof. - supervisor

**Defence date:** January 24<sup>th</sup> 2020.

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

*Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Damira Barbira, u razdoblju od travnja do lipnja 2019. godine.*



## ZAHVALA

*Iskreno se zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na ukazanoj pomoći i stručnim savjetima pri izvedbi ovog diplomskog rada.*

*Zahvaljujem se obitelji na velikoj podršci tijekom cijelog školovanja.*

*Hvala i mojim kolegama i prijateljima koji su mi uljepšali ovo studiranje.*

## ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Pripremiti standardne otopine 0,001 M  $\text{AgNO}_3$  i 0,002 M  $\text{NaBH}_4$  koje će poslužiti kao standardni uzorak.
- Provesti sintezu koloidnog srebra uz različite molarne omjere trinatrijevog citrata dihidrata i askorbinske kiseline u odnosu na  $\text{AgNO}_3$ .
- Sintezu s trinatrijevim citratom dihidratom provesti pri 95 °C, a sa askorbinskom kiselinom pri sobnoj temperaturi i pri 50°C. Nakon dodavanja redukcijskog sredstva otopinu miješati još 6 minuta, te ih zatim ohladiti na sobnu temperaturu uz miješanje.
- Nakon sinteze procijeniti kvalitetu koloidnog srebra na osnovi intenziteta Tyndallovog efekta.
- U dobivenim koloidima odrediti apsorbanciju UV-Vis spektrofotometrom u valnom području od 300-600 nm.
- Na osnovi dobivenih pikova, procijeniti veličinu koloidnih čestica srebra te zaključiti koji uvjeti su najpogodniji za sintezu koloidnog srebra uz odgovarajuće redukcijsko sredstvo.

## SAŽETAK

U ovom radu provedena je sinteza koloidnog srebra uz trinatrijev citrat dihidrat i askorbinsku kiselinu kao odgovarajuće reducense. Na osnovu dobivenih UV-Vis pikova, procijenjena je veličina koloidnih čestica te se zaključilo koji uvjeti su najpogodniji za sintezu uz odgovarajuće redukcijsko sredstvo. Pripremljene su standardne otopine 0,001 M  $\text{AgNO}_3$  i 0,002 M  $\text{NaBH}_4$ , te otopine srebrovog nitrata i trinatrijevog citrata dihidrata u koncentracijama 0,010 M, 0,016 M, 0,004 M. Sinteza je provedena pri 95 °C uz miješanje. Pripremljene su i otopine srebrovog nitrata i askorbinske kiseline, u koncentracijama 0,010 M, 0,020 M, 0,040 M, te je provedena sinteza pri sobnoj temperaturi, uz miješanje, i pri 50 °C. Kvaliteta koloidnog srebra ocjenjuje se na osnovi intenziteta Tyndallovog efekta, a apsorbancija dobivenih koloida određuje se UV-Vis spektrofotometrom. Rezultati ispitivanja potvrdili su uspješno korištenje trinatrijevog citrata dihidrata i askorbinske kiseline kao reducense za sintezu koloidnog srebra. Koloidnom srebru sintetiziranom pomoću natrijevog borohidrida procijenjena veličina čestica bila je oko 14 nm, dok je koloidnom srebru sintetiziranom pomoću askorbinske kiseline odgovarala veličina čestica od 14 do 35 nm. Na osnovi intenziteta Tyndallovog efekta pokazalo se da su dobiveni bolji rezultati sinteze uz grijanje pri 50 °C za askorbinsku kiselinu, dok se kod sinteze s trinatrijevim citratom dihidratom dobila mala količina koloidnog srebra jer sinteza nije bila do kraja završena.

**Ključne riječi:** zelena sinteza, trinatrijev citrat dihidrat, askorbinska kiselina, Tyndallov efekt, UV-Vis

## SUMMARY

In this study, the synthesis of colloidal silver with trisodium citrate dihydrate and ascorbic acid was performed as appropriate reducing agents. Based on the obtained UV-Vis peaks, the size of the colloidal particles was estimated and it was concluded which conditions were most suitable for synthesis with the appropriate reducing agent. Standard solutions of 0.001 M AgNO<sub>3</sub> and 0.002 M NaBH<sub>4</sub> were prepared, as well as solutions of silver nitrate and trisodium citrate dihydrate solutions at concentrations of 0,010 M, 0,016 M, 0,004 M. The synthesis was carried at 95 °C, with stirring. Silver nitrate and ascorbic acid solutions were prepared at concentrations of 0,010 M, 0,020 M, 0,040 M, and synthesis was carried out at room temperature, with stirring, and at 50 °C. The quality of colloidal silver is evaluated based on the intensity of the Tyndall effect, and the absorbance of the colloids obtained is determined by a UV-Vis spectrophotometer. The test results confirmed the successful use of trisodium citrate dihydrate and ascorbic acid as reducing agents for the synthesis of colloidal silver. The colloidal silver synthesized by sodium borohydride had an estimated particle size of about 14 nm, while the colloidal silver synthesized using ascorbic acid corresponded to a particle size of 14 to 35 nm. On the basis of the intensity of the Tyndall effect, it was shown that better synthesis results were obtained with heating at 50 °C for ascorbic acid, while the synthesis with trisodium citrate dihydrate produced a small amount of colloidal silver because the synthesis was not completely complete.

**Keywords:** green synthesis, trisodium citrate dihydrate, ascorbic acid, Tyndall effect, UV-Vis

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. OPĆI DIO</b> .....	2
1.1. SREBRO.....	2
1.1.1. Nalazišta srebra.....	3
1.1.2. Dobivanje srebra.....	4
1.1.3. Upotreba srebra i njegovih slitina.....	6
1.2. KOLOIDNO SREBRO.....	8
1.2.1. Stabilnost koloidnih čestica srebra, zeta-potencijal i stabilizatori.....	9
1.3. METODE DOBIVANJA KOLOIDNOG SREBRA.....	10
1.3.1. Elektrokemijske metode.....	12
1.3.2. Metode kemijske redukcije.....	12
1.4. PRIMJENA KOLOIDNOG SREBRA.....	13
1.5. ZELENA SINTEZA.....	16
1.5.1. Trinatrijev citrat dihidrat.....	17
1.5.2. Askorbinska kiselina.....	18
1.6. IDENTIFIKACIJA I KONCENTRACIJA KOLOIDNOG SREBRA.....	18
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	21
2.1. KEMIKALIJE.....	21
2.2. PRIPRAVA OTOPINA.....	21
2.2.1. Sinteza koloidnog srebra trinatrijevim citratom dihidratom.....	22
2.2.2. Sinteza koloidnog srebra askorbinskom kiselinom.....	23
2.3. PROCJENA KONCENTRACIJE KOLOIDNOG SREBRA NA OSNOVI TYNDALLOVOG EFEKTA.....	24
2.4. APARATURA ZA ANALIZU NASTALIH KOLOIDA.....	28
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	29
<b>4. ZAKLJUČCI</b> .....	37



## UVOD

Koloidno srebro je tekuća suspenzija mikroskopskih čestica srebra, koja je dovoljno mala da prođe kroz membrane stanica i lako se apsorbira u tijelu pa se koristi kao alternativni lijek, koji je popularnost stekao sredinom devedesetih godina 20. stoljeća. Koloidno srebro je vrlo alkalno i smatra se da jača imunološki sustav i djeluje kao prirodni antibiotik.

Suspenzija može ubiti mnoge bakterije, viruse i mikroorganizme te je stoga učinkovita u pomaganju kod mnogih medicinskih stanja, uključujući akne, atletsko stopalo, lišajevе, gljivične infekcije, ekceme, dijabetes i cistitis.<sup>1</sup>

Postoje razne metode dobivanja koloidnog srebra, ali najčešće se nanočestice dobivaju redukcijom srebrovih soli u otopini pomoću nekog reducensa uz prisustvo stabilizatora. Promjenom načina sinteze moguće je dobiti čestice različitih oblika i veličina.<sup>2</sup>

Zbog skupih i potencijalno opasnih metoda sinteze, koji ujedno rezultiraju proizvodom neprihvatljivim za primjenu u medicinske svrhe, sve češće se koriste ekološki prihvatljive metode koje su u skladu s filozofijom zelene kemije. Metode koje uključuju mikroorganizme, enzime ili biljke nude se kao jednostavne alternative kemijskoj i fizikalnoj sintezi. Osim toga što je zelena sinteza brz i pristupačan proces, gdje se ne koriste toksične tvari, važna je i činjenica da je dosta jeftin u odnosu na pojedine sinteze, te ga to čini još popularnijim.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. SREBRO

Srebro je kemijski element koji u periodnom sustavu elemenata nosi simbol Ag, atomski (redni) broj mu je 47, a atomska masa mu iznosi 107,8682. Element je 11. (IB) skupine periodnog sustava elemenata ili skupine bakra. Ovoj skupini pripadaju zlato, srebro i bakar, a za njih je karakteristično da su vrlo otporni na koroziju. Elementi ove skupine su dekorativni, vrlo otporni na koroziju. Latinski naziv srebra *argentum* dolazi od grčkog ἀργός ("argos") što znači sjajan, bijel. Elektronska konfiguracija srebra je  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ .<sup>3</sup>

Srebro je bilo poznato još antičkim civilizacijama. Elementarno srebro je bijel, sjajan, kovak, lako obradiv i mekan plemenit metal, s karakterističnim srebrnim sjajem kad je ulašteno. Vrlo je rastezljiv, pa se može rastezati u listiće i izvlačiti u žicu (poslije zlata, najlakše se oblikuje i obrađuje plastičnim deformacijama).

Srebro je najčešći plemeniti metal, a poznato je više od 60 njegovih minerala. U prirodi, srebro je u obliku smjese dvaju stabilnih izotopa. Pojavljuje se uglavnom u hidrotermalnim naslagama, kao i u zoni obogaćivanja sulfidnih naslaga. Na slici 1 je prikazano srebro u obliku granula. Ponekad se srebro može naći u sedimentnim stijenama i placersima, među pješčenjacima koji sadrže karbonatnu tvar.<sup>4</sup>



Slika 1. Granule srebra<sup>5</sup>



Srebro je stabilno u vodi, kemijski relativno inertno, ali ipak reaktivnije od zlata. Zbog prilično visokog standardnog redoks potencijala srebro se ne otapa u neoksidirajućim kiselinama. Otapa se u dušičnoj i vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini. Njegovo otapanje u zlatotopci brzo se zaustavlja jer se na površini metala stvara zaštitni sloj srebrovog (I) klorida.<sup>6</sup>

Pri sobnoj temperaturi na zraku je postojano i ne oksidira se. Ulašteno srebro zbog izlaganja vremenskim prilikama, prvenstveno sumporovodika ( $H_2S$ ) sadržanoga u onečišćenom zraku, nakon nekog vremena može izgubiti svoj sjaj te potamnjeti od svoje svijetle sivobijele kovinaste boje do sivobijelog traga, koji može doći do crnog sulfidnog sloja–srebrovog sulfida ( $Ag_2S$ ).<sup>6</sup>

Otporan je prema alkalijama u rastaljenom stanju. Rastaljeno srebro je luminiscentno i upija znatne količine kisika. Pri hlađenju taline topljivost kisika opada pa se on izdvaja u obliku mjehurića stvarajući male kratere na površini metala.

Čisto srebro pokazuje sklonost rekristalizaciji pri niskim temperaturama, na što znatno utječu primjese. Tako npr., bakar i aluminij povisuju temperaturu rekristalizacije, a željezo ima najveći utjecaj na njezino sniženje.

Njegova velika otpornost prema koroziji objašnjava se njegovom visokom elektropozitivnošću, a manje stvaranjem zaštitnog sloja na površini metala. Visoka elektropozitivnost srebra omogućila je njegovu primjenu u proizvodnji kemijskih izvora struje visoke specifične energije (srebro-cinkovi i srebro-kadmijevi akumulatori i primarni izvori struje srebrov oksid-cink). Od svih metala ima najvišu električnu i toplinsku vodljivost, visoku reflektivnost (osobito u infracrvenom i vidljivom dijelu spektra).<sup>3,7</sup>

### **1.1.1. Nalazišta srebra**

Srebro je u Zemljinoj kori zastupljenije 20 puta više od zlata i platine. Najveći proizvođači, a ujedno i njegova najveća nalazišta su u: Meksiku, Peruu, Norveškoj, Njemačkoj, Čileu, Kanadi, Kini, Australiji, SAD-u i Sardiniji. Najviše srebra odlazi u: zapadnoeuropske zemlje, SAD, Japan i industrijski razvijene zemlje jugoistočne Azije.<sup>7</sup> Gotovo je cjelokupna količina srebra koja se danas vadi odvojena od ostalih minerala, osobito široke rudne naslage sulfida.

U prirodi se nalazi samorodno, najčešće zajedno sa zlatom i bakrom: <sup>7</sup>

- polibasit ( $((\text{Cu}, \text{Ag})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11})$ )  
i u rijetkim rudama:
- argentitu ( $\text{Ag}_2\text{S}$ )
- pirargiritu ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ )
- prustitu ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ),
- miargiritu ( $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ )
- stefanitu ( $\text{Ag}_{10}\text{Sb}_2\text{S}_8$ ) ili ( $\text{Ag}_5\text{SbS}_4$ )
- kerargiritu ( $\text{AgCl}$ )
- silvanitu ( $\text{AgAuTe}_2$ ).

Srebro, kao i zlato, je rijedak i vrijedan mineral koji se u prirodi javlja najčešće kao kompaktna masa u obliku grumenja, u granulama i čekinjasto razgranatim izraslinama u hidrotermalnim žilama kao kristal. <sup>7,8</sup> Samorodno srebro prikazano je na *slici 2*.



**Slika 2.** Samorodno srebro<sup>9</sup>

### 1.1.2. Dobivanje srebra

Srebro se u prirodi nalazi u vrlo malim količinama, maseni udio mu je oko  $10^{-8}\%$ . Uglavnom se nalazi kao pratitelj olovnih i bakrenih ruda, a rjeđe u elementarnom obliku ili u obliku argentita  $\text{Ag}_2\text{S}$ .<sup>3</sup> Veliki dio srebra dobiva se eksploatacijom i metalurškom obradom olovnih i bakrenih ruda.

Kod olovnih ruda, preko taline olova i srebra se provodi zrak pri čemu olovo prvo oksidira te se s površine taline stalno uklanja sloj  $\text{PbO}$ . Kod bakrenih ruda, nakon rafinacije bakra zaostaje anodni mulj bogat srebrom. Nakon oba ova postupka srebro se dalje pročišćava elektrorafinacijom uz elektrolit  $\text{AgNO}_3$ .<sup>3,8</sup>

Budući da se srebro dobiva kao sporedni proizvod pri dobivanju drugih metala kojima je inače proizvodnja u toku posljednjih stoljeća stalno rasla, njegova je cijena za to vrijeme stalno padala.

Tehnički se najveće količine srebra dobivaju iz srebronosnih olovnih i barenih ruda suhim (taljenjem) ili mokrim načinom (cijanizacija). Postoji pet postupaka, od kojih su neki odbačeni zbog neekonomičnosti. Amalgamacija je do cijanizacije bila glavni postupak, ali danas se slabo koristi zbog neefikasnosti. Postupkom amalgamacije srebro stvara sa živom amalgam, a zatim se živa izdestilira. Postrojenje čine drobilica rude (bar 60% rude) i bakarne ploče (dimenzija, 4,57x1,52 m pod nagibom od 18%) prevučene tankim slojem žive. Ruda se drobi, miješa s vodom i kao kaša oplakuje bakarne ploče. Nakon jedan ili dva dana ploče se skidaju i s njih struže tanki sloj nastalog amalgama te zagrijava u loncima. Pri tome živa isparava, zatim kondenzira i reciklira, a srebro zaostaje. Tim postupkom ne može se iskoristiti svo srebro, jer se ne mogu odstraniti fine čestice. Amalgamacija se primjenjuje još rijetko zbog visoke cijene, slabog iskorištenja i otrovnosti žive.<sup>10</sup>

Proces cijanizacije (mokri postupak) danas je jedan od zastupljenijih postupaka za dobivanje srebra i zlata iz njihovih ruda. Primjenjuje se od 1887. godine. Proces uključuje otapanje srebra (zlata) sa slabom cijanidnom otopinom u prisustvu kisika, te zatim njegovim taloženjem iz otopine pomoću cinka. Ruda može ići direktno na preradu a može se i pržiti i flotirati. U ovom postupku ruda se drobi, usitni do finoće mulja i mokro melje u kugličnim mlinovima. Kod optimalne temperature od 850 C, srebro se izlučuje s 0,1-0,25% otopinom kalijevog ili natrijevog cijanida, uz oksidirajuće sredstvo. Vapno se dodaje (0,456-0,908 kg/t) radi kontrole pH i sprječavanja štetnih djelovanja sulfida bakra, željeza, antimona i arsena, jer troše cijanid i kiselinu (oni se nazivaju kiseli zagađivači). Za izluživanje srebra potrebna je koncentriranija otopina i dulje vrijeme, jer je srebro teže prevesti u otopinu a i ima ga puno više od zlata<sup>10</sup>

Cijanizacija se provodi snažnim miješanjem uz upuhivanje zraka pod tlakom u tankovima. Srebro prelaze u otopinu kao kompleksni cijanid prema reakciji (1).



Zatim dolazi filtriranje ili protustrujna dekantacija cijanidne otopine, koja onda ide kroz vakuumske komore. U tim komorama odstranjuje se kisik, koga kod taloženja ne smije biti, jer bi se kisik spajao s cinkovim prahom (koji služi za taloženje) u ZnO i cinkov feri cijanid, što interferira s reakcijom taloženja i daje slabiji produkt. Zaostali mulj nema više plemenitih metala. Bistrom cijanidnom lugu dodaje se cinkov prah, te dolazi do taloženja srebra prema reakciji (2).<sup>10</sup>



Prilikom dobivanja srebra iz olovne rude, dobiveno sirovo olovo u kojem ima srebra, prerađuje se tzv. Parkesovim postupkom<sup>11</sup>. Kada se cink i olovo tope zajedno, a rastopljena smjesa se polako hladi dolazi gotovo do potpunog odvajanje dvaju metala. Zbog niže specifične težine i većeg tališta, cink se formira kao gornji sloj te se može ukloniti kao kora s tekućeg olova. Parkes je ustanovio da se srebro u čvrstom stanju otapa u cinku, a olovo ne, te mu je za to odobren patent 1850. godine. Po Parkesovom postupku rastaljenom sirovom srebronosnom olovu se dodaje 1-2% cinka i zagrijava malo iznad temperature taljenja cinka (419,5 °C) uz miješanje. Pri tom se srebro iz olova ekstrahira i prelazi u čvrstu slitinu cinka i srebra ( $\text{Ag}_2\text{Zn}_3$ ) koji ispliva na površinu rastaljenog olova u obliku tzv. srebrne pjene. Nakon uklanjanja viška rastaljenog olova i cinka, srebrna pjena, koja predstavlja koncentrat srebra, dalje se prerađuje oksidacijskim taljenjem.<sup>11</sup>

Sekundarne sirovine koje se koriste za dobivanje srebra su: otpaci fotografskog materijala, demonetizirani srebrni novac, stari nakit, ukrasni predmeti i posuđe, otpadni elektronski uređaji, galvanske prevlake srebra, otopine od galvanizacije srebrom itd. Izbor postupka regeneracije srebra ovisi o udjelu (količini) i vrsti drugih materijala u sirovini i količini srebra.<sup>4,7</sup>

### 1.1.3. Upotreba srebra i njegovih slitina

Elementarno srebro služi za posrebrivanje manje plemenitih metala ili legura, za izradu ogledala, a najviše se upotrebljava u obliku slitina, od kojih su najvažnije one s bakrom, cinkom i niklom. Legure su jeftinije, čvršće i otpornije na trošenje u odnosu na elementarno srebro te se koriste u izradi kovanica, novca i pribora za jelo. Također, srebro služi i za dobivanje srebrnih soli od kojih je najvažnija sol  $\text{AgNO}_3$  koja se koristi

u medicini, za galvansko posrebrivanje, kao reagens u kemijskoj analizi (argentometriji). Osim toga, srebro se koristi za zavarivanje i lemljenje te za izradu opreme ili dijelova opreme u elektrotehnici i kemijskoj industriji. Zbog antibakterijskog djelovanja, srebro služi za izradu posuda, spremnika, cijevi i armature u kemijskoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji.<sup>12</sup>

Srebro u prodaju dolazi u raznim pakiranjima i oblicima: u obliku kristala, folije, granula, u prahu, u obliku štapova žice, ili vune. Metalno srebro nije otrovno, ali njegove soli jesu. Srebro i legure srebra najčešće su povezane s prekrasnim priborom za jelo, nakitom i kovanicama. Međutim, više od polovice svjetskog zahtjeva za srebrom proizlazi iz rastućih industrijskih potreba. Teško je zamisliti razvoj u elektronici bez srebra i srebrnih legura.

Legure srebra namijenjene industrijskoj primjeni općenito karakterizira visoka električna vodljivost, kao i dobra mehanička i funkcionalna svojstva, stabilna i na povišenoj temperaturi.<sup>13</sup>

Najvažnije su legure srebra s bakrom, cinkom i niklom. U usporedbi s vrlo čistim srebrom, te su slitine jeftinije, čvršće i otpornije na trošenje. Legure srebra upotrebljavaju se za izradu nakita, kovanog novca (kovanica), a u obliku tzv. tvrdih lemova koriste se za lemljenje ugljičnih i legiranih čelika, bakra, nikla, titanija i legura plemenitih metala. Najveća količina proizvedenoga srebra (oko jedne trećine svjetske proizvodnje srebra) rabi se za kovanje novca (slitina s 5 do 50% bakra), u proizvodnji nakita (slitina do 20% bakra) i pribora za jelo.

Osim toga, srebro služi i za dobivanje srebrnih soli, za tvrdo lemljenje, u zubarstvu (zubnoj protetici i konzervativnom liječenju zubi) kao amalgam srebra (slitina srebra sa živom i kositrom), u kemijskoj industriji za posude otporno prema alkalijama i korozije te kao katalizator, itd.

U Indiji se srebro koristi i u prehrambene svrhe, kolači sa srebrnim listićima obavezan su dio jelovnika u svečanim prilikama. Elementarno srebro se koristi i za galvanske prevlake, upotrebljava se za posrebrivanje manje plemenitih metala ili legura i stakla (za izradu ogledala) i raznih legura sa zlatom i bakrom.

Metalno srebro, odnosno ioni  $\text{Ag}^+$ , imaju antibakterijsko djelovanje, pa se koristi za izradbu posuda, spremnika, cijevi, armature i preparata u kemijskoj, farmaceutskoj i

prehrambenoj industriji, za dezinfekciju i sterilizaciju vode za piće i izradu posuđa za jelo.<sup>13</sup> Na slici 3 je prikazana primjena srebra u različite svrhe.



Slika 3. Primjena srebra<sup>5</sup>

## 1.2. KOLOIDNO SREBRO

Nanotehnologija je značajno polje suvremenih istraživanja koja se bave dizajnom, sintezom i manipulacijom struktura čestica u području 1-100 nm. Nanočestice (eng. *Nanoparticles-NP*) imaju širok izbor primjena u područja kao što su fitness, kozmetika, hrana i hrana za životinje, zaštita okoliša, mehanika, optika, biomedicinske znanosti, kemijska industrija, elektronika, industrija svemira, isporuka gena za lijekove, znanost o energiji, optoelektronika, kataliza, jednoelektronski tranzistori, odašiljači svjetla, nelinearni optički uređaji i fotoelektrokemijska primjena. Znanstveno područje proizvodnje brzo se povećava, kao i konstrukcije uređaja, važno područje istraživanja u nano biotehnologiji je sinteza NP-a s različitim kemijskim kompozicijama, veličine i morfologije i kontrolirane disperzije. Nanočestice srebra (NP) su bile predmetom istraživanja<sup>14,15,16</sup> zbog svojih jedinstvenih svojstava (npr. veličina i oblik ovisno o optičkim, antimikrobnim i električnim svojstvima).<sup>17</sup>

Koloidno srebro je otopina koja se sastoji od vrlo malih čestica srebra suspendiranih u tekućini, a "koloid" je tekućina u kojoj su ravnomjerno raspoređene određene čestice.

Iako se često opisuje kao „srebro“, neki se sastoje od velikog postotka srebro-oksida zbog velikog omjera atoma srebra u površini. Brojni oblici nanočestica mogu se konstruirati ovisno o aplikaciji. Najčešće se koriste sferne nanočestice srebra, ali također su popularni dijamant, osmerokutni i tanki listovi.

Njihova izrazito velika površina dopušta koordinaciju velikog broja liganda. Zbog svojih malih dimenzija, nanomaterijali imaju izuzetno velik omjer površine i zapremine, što čini veliki udio atoma materijala koji su površinski ili interfacijalni atomi, što rezultira većom "površinom". Kada se veličina materijala smanji na nano skali, materijali su obično jednoznačni kristali. Pokazano je da se u slučaju metalnih nanokristalnih materijala elastični modul znatno smanjuje.<sup>17</sup>

Ostala fizička svojstva nanočestica su:<sup>18</sup>

- Boja - nanočestice žutog zlata i sivog silikona su crvene boje
- Srebrne nanočestice se tope na mnogo nižim temperaturama (~ 115 °C za 2,5 nm veličine) u odnosu na srebrne ploče (1064 °C)
- Apsorpcija sunčevog zračenja u fotonaponskim ćelijama mnogo je veća u nanočesticama nego u tankim filmovima kontinuiranih listova rasutih materijala - budući da su čestice manje, apsorbiraju veću količinu sunčevog zračenja.

Iako izraz koloidno srebro podrazumijeva da su čestice u koloidnoj suspenziji, neki udjel će biti i u ionskom obliku. Zbog toga je potrebno znati omjere koloidnih čestica i ionskog srebra.

### **1.2.1. Stabilnost koloidnih čestica srebra, zeta-potencijal i stabilizatori**

Mjerenje naboja čestice, odnosno zeta-potencijala vrši se tako da se na otopinu primijeni određeno električno polje i zatim se promatra kretanje čestica prema elektrodama, a brzina kretanja čestica određena je količinom naboja na njima. Brzina kretanja čestica dobiva se iz mjerenja

Dopplerovog pomaka raspršene zrake svjetlosti. Zeta-potencijal proračunava se iz brzine kretanja čestica te je obično u rasponu -70 do +70 mV. Ako je zeta-potencijal negativniji od -30 mV smatra se da je koloid stabilan jer čestice imaju dovoljno jaku odbojnu silu koja će spriječiti dodirivanje i aglomeraciju čestica. Pri zeta potencijalu od -15 mV otopina je na pragu aglomeracije. Koagulacija se odvija najbrže pri zeta-potencijalu od -3 do +3 mV.<sup>19</sup>

Koloidne čestice srebra se u otopini osim elektrostatski mogu stabilizirati i sterički, što se postiže adsorpcijom stabilizatora, najčešće polimera i/ili surfaktanata na površine koloidnih čestica, čime tvore zaštitnu ljusku oko nastale čestice.<sup>19,20</sup> Testirale su se mješavine raznih tenzida; poli(N-vinilpirolidon) ili PVP, Na-naftalen sulfonat, Na-lauril sulfat, Na-dodecil sulfonat, za postizanje stabilne koloidne otopine.

Pokazalo se da je PVP, polimer nastao iz monomera N-vinil pirolidona, najpogodniji tenzid: daje odlično kvašenje, olakšava formiranje nanočestica, sprječava aglomeraciju nanočestica, osigurava steričku stabilnost i povećava koncentraciju čestica srebra u otopini. Preporučena je upotreba PVP-a do  $6 \text{ g dm}^{-3}$  jer iznad te koncentracije pogoršava kvalitetu koloidne otopine.<sup>20</sup>

### **1.3. METODE DOBIVANJA KOLOIDNOG SREBRA**

Koloidno srebro moguće je dobiti na više načina: elektrokemijski, putem kemijske redukcije te kondenziranjem metalne pare.

Kod dobivanja nanočestica putem kondenziranja pare srebra, srebro se ugrije do vrelišta u inertnom plinu, zatim se hladi u inertnoj atmosferi, uslijed čega dolazi do nukleacije i rasta nanočestica.<sup>21</sup> Nekoliko tehnika dobivanja nanočestica prikazano je u tablici 1.



**Tablica 1. Neke metode dobivanja nanočestica srebra<sup>22</sup>**

Metoda	Prekursor	Reducens	Stabilizator	Veličina, nm
Kemijska redukcija	AgNO <sub>3</sub>	DMF	-	<25
Kemijska redukcija	AgNO <sub>3</sub>	Natrijev borohidrid	Surfaktin	3-28
Kemijska redukcija	AgNO <sub>3</sub>	Trinatrijev citrat	Trinatrijev citrat	30-60
Kemijska redukcija	AgNO <sub>3</sub>	Askorbinska kiselina	-	200-650
Kemijska redukcija	AgNO <sub>3</sub>	Natrijev borohidrid	DDA	7
Kemijska redukcija	AgNO <sub>3</sub>	Parafin	Oleilamin	10-14
Kemijska redukcija	AgNO <sub>3</sub>	Dekstroza	PVP	22
Kemijska redukcija	AgNO <sub>3</sub>	Hidrazin	-	2-10
Kemijska redukcija	Ag žice	Etilen glikol	PVP	5-25
Fizikalni proces	AgNO <sub>3</sub>	-	-	10
Fizikalni proces	AgClO <sub>4</sub>	-	Natrijev citrat	14-27
Fotokemijska red.	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Etilen glikol	-	17-70
Fotokemijska red.	AgNO <sub>3</sub>	X-zrake	-	28
Fotokemijska red.	AgNO <sub>3</sub>	UV svjetlost	-	4-10
DMF: N,N' -dimetilformamid; DDA: dodekanska kiselina; PVP: polivinilpirolidon				

Sve su češća istraživanja zelene sinteze koja kao reducense koriste prirodne spojeve poput ekstrakta mirisne metvice<sup>23</sup>, meda<sup>24</sup>, bijelog šećera<sup>25</sup>, arapske gume<sup>26</sup>, šećera dobivenog iz kukuruza<sup>27</sup>, sericina dudovog svilca<sup>28</sup> i dr. Sinteza je moguća i korištenjem rotirajućeg disk reaktora s glukozom i škrobom kao jeftinim i netoksičnim stabilizatorima.<sup>29</sup> Dobivene čestice veličine su do 10 nm i stabilnost im je duža od 40 dana.<sup>30</sup>

### 1.3.1. Elektrokemijske metode

Elektrokemijsko dobivanje koloidnog srebra dijeli se na dvije metode: metoda niskog napona istosmjerne struje i metoda visokog napona izmjenične struje.<sup>1</sup>

Metoda visokog napona izmjenične struje (eng. High Voltage Alternate Current, HVAC) koristi se za dobivanje većih količina koloidnog srebra u industriji.

Metoda niskog napona istosmjerne struje (eng. Low Voltage Direct Current, LVDC) primjenjivija je za upotrebu u laboratorijske svrhe dobivanja koloidnog srebra.

Kod LVDC metode koristi se istosmjerni napon otprilike od 20 do 30 V. Elektrode su dvije srebrne žice, promjera 2-3 mm, čistoće srebra 99,99%. Elektroliza se provodi u staklenoj čaši, u destiliranoj vodi. Na elektrodama se javlja napon koji svojim potencijalom izbija iz metalne rešetke srebra čestice i ione srebra. Elektroliza se provodi do desetak minuta nakon pojave žute maglice, nakon čega se otopina sprema na tamno mjesto. Cilj je postići koncentraciju od 3 do 5 ppm srebra, okruženog samo česticama vode. Tijekom elektrolize mjeri se napon i jakost struje na elektrodama pomoću digitalnog multimetra. Najvažnija veličina na koju treba paziti je gustoća struje. Kod prevelike gustoće struje može nastati dovoljno velika sila da izbacuje cijele komadiće elektrode u otopinu, a potrebno je da u otopinu odlaze što sitnije čestice. Jakost Tyndallovog efekta provjerava se laserom. Tijekom eksperimenta, ukupna količina otopljenih krutina prati se pomoću mjernog uređaja TDS-a (Total Dissolved Solids).<sup>19</sup>

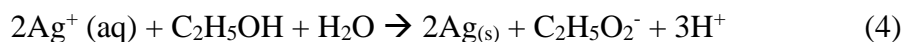
### 1.3.2. Metode kemijske redukcije

Koloidno srebro može se dobiti i sintezom, odnosno redukcijom iona  $\text{Ag}^+$  iz njegovih soli, najčešće iz  $\text{AgNO}_3$  jer je to najlakše topljiva sol srebra. Dakle, polazna točka je priprava otopine  $\text{AgNO}_3$ . Kada se  $\text{AgNO}_3$  otopi dolazi do izdvajanja pozitivnog iona srebra ( $\text{Ag}^+$ ). Ioni srebra se zatim reduciraju u  $\text{Ag(s)}$  primanjem elektrona od donora prema reakciji (3). Nakon što se zametne klica  $\text{Ag(s)}$ , ona počinje rasti i nastavlja s rastom dok se ne postigne ravnoteža između dobivenih nanočestica i iona  $\text{Ag}^+$  u otopini.<sup>19</sup>

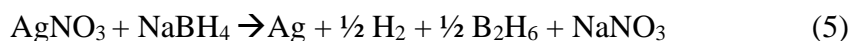


Male čestice se mogu dobiti upotrebom reducensa koji brzo reagira, odnosno brzo reducirajućeg agensa, što rezultira formiranjem velikog broja srebrnih klica na početku

sinteze. Veliki broj srebrnih klica skratit će vrijeme u kojem klice mogu rasti i spriječiti stvaranje krupnijih nanočestica. Ako je otopina homogena, dobivene čestice bit će unutar uskog raspona veličina, tj. bit će sličnih dimenzija. Reackija (4) prikazuje redukciju  $\text{Ag}^+$  iona u otopini etanola:



Npr. pri sintezi koloidnog srebra iz otopine  $\text{AgNO}_3$  uz dodatak redukcijuskog sredstva u suvišku, natrijborohidrida  $\text{NaBH}_4$ , dobivaju se nanočestice srebra promjera oko 10-14 nm što je prikazano reakcijm (5):<sup>1</sup>



## 1.4. PRIMJENA KOLOIDNOG SREBRA

Uporaba srebra kao antiseptika i prirodnog antibiotika seže dugo u povijesti. Mnoge drevne civilizacije, kao što su Grci, Feničani i Rimljani su bile upoznate sa svojstvima srebra koje je pomagalo u kontroli infekcija, liječenja rana i produživanja pohrane hrane i pića. Osim toga, popularna uzrečica „rođen sa srebrnom žlicom u ustima" potječe od bogatih europskih obitelji koje su tijekom srednjeg vijeka i renesanse davale djeci srebrnu žlicu kako bi ih obranili od kuge. Slično tome, krave su se muzule u srebrne kante, jer će srebro pomoći da mlijeko duže ostane svježije. Ruski car Aleksandar I., vodu za vojsku držao je u kantama obloženim srebrom, tako da njegovi vojnici ne bi obolili od riječne ili jezerske vode.

Za koloidno srebro se misli da sprječava infekcije i djeluje kao prirodni antibiotik. To čini djelujući kao katalizator. Bakterije, gljivice i virusi sadrže enzim koji im je potreban da metaboliziraju kisik, a koloidno srebro slabi enzim i time uništava mikroorganizme i sprječava njihov utjecaj u ljudskom tijelu. Međutim, za razliku od farmaceutskih antibiotika, koloidno srebro ne uzrokuje štetu na dobrim bakterijama. Prije nego je uporaba antibiotika postala široko rasprostranjena sredinom dvadesetog stoljeća, koloidno srebro je koristila medicinska struka u kontroli bakterija i virusa, ali u tim danima bilo je vrlo skupo za proizvodnju. Antibiotici su bili jeftiniji za proizvodnju i distribuciju, pa je interes za koloidno srebro postupno opadao. Koloidno srebro se ne

smatra toksičnim za ljude, životinje ili biljke, ukoliko se ne uzima previše na duži vremenski period. Ako se uzme previše koloidnog srebra, koža i nokti mogu poprimiti plavičastu nijansu, što je rezultat viška srebra pohranjenog u tkivima. To stanje se naziva argirija i može se ublažiti ako se smanji ili potpuno zaustavi unos koloidnog srebra (slika 4). Argirija se najčešće vidi kod rudara u rudnicima srebra. Iako se općenito misli da znatne količine srebra uzrokuju argiriju, ona u ljudskom tijelu obično ne uzrokuje nikakve ozbiljne dugoročne zdravstvene probleme. Ostale moguće nuspojave su: neurološki problemi, oštećenje bubrega, želučani problemi, glavobolja, umor i iritacija kože.<sup>31</sup>



**Slika 4.** Pojava argirije zbog prekomjernog uzimanja koloidnog srebra loše kvalitete<sup>1</sup>

Prvo koloidno srebro proizvedeno je 1924., i u to vrijeme na veliko se koristilo kao moćno sredstvo u borbi protiv virusnih i bakterijskih infekcija.<sup>31</sup>

Farmaceutska industrija je ipak srebro u postupno zamijenila antibioticima, a od 1999., zahvaljujući FDA (eng. *Food and Drug Administration*), njegova uporaba u SAD-u potpuno je zabranjena, pod izlikom da može izazvati argiriju, odnosno, plavo-sivi ten

kao posljedicu vezivanja srebra na pigment. Riječ je o kozmetičkom efektu koji nema nikakav štetan učinak po zdravlje.

Zabilježeni slučajevi argirije nastali su isključivo kao posljedica uzimanja otopina koje nisu pravilno pripremljene, i u skladu s tim, nisu koloidno srebro.

Budući da u 1 litri koloidnog srebra ima oko 5 mg srebra, trebalo bi popiti najmanje 600 litara te otopine da bi se dobio sivi ten. Drugim riječima, uz pravilnu uporabu kvalitetnog koloidnog srebra, nemoguće je dobiti argiriju, niti je takav slučaj ikada zabilježen. Koloidno srebro je namijenjeno uporabi kao antimikrobno sredstvo u kozmetici, uključujući paste za zube i sredstva za njegu kože s ograničenjem maksimalne koncentracije od 1%. Većina koloidnih srebrnih disperzija koriste se za njegu kože. Primjeri proizvoda za njegu kože su kreme za lice, kreme za tijelo, proizvodi za čišćenje, šamponi i maske za tijelo, vodice i gelovi za tijelo. Zamišljena je samo jedna koloidna srebrna disperzija i primjenjuje se u oralnim proizvodima poput paste za zube. U tablici 2 prikazani su opisi funkcije i uporabe srebrnih koloidnih disperzija.<sup>32</sup>

**Tablica 2.** Opis funkcije i uporabe koloidne srebrne disperzije<sup>32</sup>

Proizvođač	Kozmetički proizvodi u kojima se koristi koloidno srebro	Načini korištenja
A, B, C, D, J, K, L	Proizvodi za njegu lica, za konture očiju, maske za lice, proizvodi za njegu tijela	Dermalno
E	Pasta za zube	Oralno
F	Sapuni, šamponi, proizvodi za kupanje/ tuširanje, proizvodi sa djelovanje protiv znojenja	Dermalno, ispiranje
G	Proizvodi za njegu lica osim maske za lice	Dermalno
H	Proizvodi za njegu tijela	Dermalno
I	Ostali proizvodi za njegu kože	Dermalno

Medicinska upotreba srebra dokumentirana je još 1000 godina pr. Kr. Srebro je tradicionalni aditiv u kineskoj i indijskoj ajurvedskoj medicini.<sup>10</sup> Searle i suradnici

proučavali su 1920. desetke metala u koloidnim suspenzijama i otkrili su da su dva metala, srebro i živa, vrlo učinkoviti u suzbijanju bakterija. Godinama su se koristili u pripravi raznih napitaka, no suspenzija žive, iako učinkovita u borbi protiv bakterija, uzrokovala je brojne probleme pacijentima koji su je uzimali. Živin koloid ubijao je bakterije *Balantidium coli* u 2 minute izlaganja, a koloid srebra u 6 minuta, no tada korišten koloid srebra bio je mnogo više koncentracije nego se danas smatra sigurnom za korištenje (Henry Crookes, 1910.). Simpson i Hewlett utvrdili su 1914. da koloid srebra koncentracije 500 ppm ubija bacil tifusa u 15 minuta, odnosno pri koncentraciji od 2 ppm u 2 sata što je ukazalo na to da i vrlo niske koncentracije koloida srebra mogu biti učinkovite. Brentano i suradnici proučavali su 1966. korištenje koloida srebra i ionskog srebra u tretiranju opekotina te zaključili da daje najpovoljniji tretman takvih ozljeda.<sup>33</sup>

## 1.5. ZELENA SINTEZA

Zelena sinteza je pouzdana i revolucionarna tehnika koja dovodi do nove ere koja otkriva potencijal biljaka u sintezi stabilnih nanočestica i povećavanju životnog vijeka sintetiziranih nanočestica. To je brza i pouzdana tehnika u kojoj nisu uključene toksične kemikalije te je zbog toga ekološki prihvatljiva, usporediva s konvencionalnim tehnikama kojima se povećava proces proizvodnje komercijalno primjenjivih nanočestica s manje toksičnosti. Biljke se, dakle, koriste za sintezu nanočestica jer aktivno prihvaćaju ione metala u bioremedijaciji i na taj način mogu formirati složene metalne nanočestice.<sup>34</sup>

Metoda ne zahtjeva korištenje visokih tlakova, visokih temperatura i energije, te je prikladna za sintezu velikih razmjera. Prednosti sinteze prikazane su na slici 5. Zelena sinteza nanočestica koristi ekološki netoksičan i siguran reagens. Phytomining je uporaba hiper akumulacijskih biljaka za ekstrakciju metala iz biomase kako bi se vratio ekonomski profit. Pristupi zelene sinteze uključuju miješane stupnjeve oksidacije poliokso-metalate, polisaharide. Nove metode takozvane zelene/biosinteze nedavno su razvijene od različitih biljnih ekstrakata poput *Ocimum Sanctum*<sup>35</sup>, *Petroselinum crispum*<sup>36</sup>, *Murraya koenigii*<sup>37</sup>, *Coriandrum Sativum*<sup>38</sup> za sintezu metalnih nanočestica. Nanočestice sintetizirane biološkim tehnikama ili zelenom tehnologijom imaju

raznolika svojstva, veću stabilnost i primjerenost dimenzije jer se sintetiziraju postupkom u jednom koraku. Biljke pružaju bolju podlogu za sintezu nanočestica jer ne sadrže toksične kemikalije, i sadrže prirodna sredstva za zatvaranje.

Različite metalne nanočestice poput zlata, srebra, platine, cinka, bakra, titanovog oksida, magnetita i nikla sintetizirane su iz prirodnih resursa i proučavane. Različiti dijelovi biljke kao što su stabljika, korijen, plod, sjeme, kora, lišće i cvijet koriste se za sintezu metalnih nanočestica različitih oblika i veličina biološkim pristupima.<sup>34,39</sup>



Slika 5. Prednosti zelene sinteze

### 1.5.1. Trinatrijev citrat dihidrat

Trinatrijev citrat dihidrat je bijeli prah koji se koristi kao konzervans u prehrambenoj industriji, poznat kao E331. Dobiva se sintezom iz limunske kiseline i kiselo-slanog je okusa. Prvi put je umjetno stvoren prije više od 100 godina, Trinatrijev citrat dihidrat je natrijeva sol citrata s alkalnim djelovanjem. Nakon apsorpcije, trinatrijev citrat dihidrat disocira u natrijeve katione i citratne anione. Organski citratni ioni metaboliziraju se u bikarbonatne ione, što rezultira povećanjem koncentracije bikarbonata u plazmi, puferiranjem viška vodikovog iona, porastom pH krvi i sprječavanja acidoze. Povećanje koncentracije slobodnog natrija zbog uzimanja

trinatrijevog citrata dihidrata, može povećati intravaskularni volumen krvi, olakšavajući izlučivanje bikarbonatnih spojeva i anti-urolitički učinak.<sup>40</sup>

### **1.5.2. Askorbinska kiselina**

Askorbinska kiselina je prirodni vitamin topiv u vodi (vitamin C). Askorbinska kiselina je snažno reducirajuće i antioksidacijsko sredstvo koje djeluje u borbi protiv bakterijskih infekcija, u detoksikacijskim reakcijama i stvaranju kolagena u vlaknastom tkivu, zubima, kostima, vezivnom tkivu, koži i kapilarima. Nalazi se u agrumima i drugom voću, te u povrću. Vitamin C čovjek ne može proizvesti niti skladištiti i mora ga dobiti u prehrani.<sup>41</sup>

## **1.6. IDENTIFIKACIJA I KONCENTRACIJA KOLOIDNOG SREBRA**

Najvažnije svojstvo koloidnog srebra je koncentracija srebra u otopini, što se označava kao ukupno srebro te posebno koncentracija koloidnih čestica srebra i posebno koncentracija iona srebra. Koncentracija se najčešće izražava u ppm (parts per million), to numerički približno odgovara koncentraciji izraženoj kao mg srebra u  $\text{dm}^3$ .<sup>42</sup>

Vrlo je važno znati koliki dio ukupnog srebra se sastoji od čestica srebra, a koliki od iona srebra, jer čestice srebra su te koje određuju koloid. U tablici 3 dan je kratki usporedni pregled nekih svojstava čestica i iona srebra. U većini procesa za dobivanje koloidnog srebra čestice srebra čine tek manji dio ukupnog srebra, a obično je oko 75 do čak 99% ukupnog srebra prisutno u obliku iona.

Poželjna svojstva koloidnog srebra potječu od čestica srebra, a ne iona srebra. Naime, prilikom konzumacije ionskog srebra ono dolazi u kontakt s klorovodičnom kiselinom u želucu, gdje  $\text{Ag}^+$  ion reagira s  $\text{Cl}^-$  ionom dajući  $\text{AgCl}$ .  $\text{HCl}$  ne razgrađuje koloidne čestice srebra, pa one nepromijenjene izlaze iz želuca te su dovoljno male da napuste probavni trakt kroz crijevne membrane i apsorbiraju se u krv.  $\text{AgCl}$  koji je nastao u želucu tamo precipitira u krupni talog te iz tijela izlazi kao otpad.



Koloidno srebro može direktno ući u krvotok na dva načina: udisanjem fino raspršenih čestica koloidnog srebra u kojem slučaju koloidno srebro prelazi u krvotok iz pluća, ili apsorpcijom ispod jezika gdje se nalaze tanke membrane koje propuštaju koloidno srebro direktno u krvotok. Prisutni ioni srebra vežu se s ionom klora iz KCl koji je u krvi prisutan u dostatnim količinama, a precipitat se čisti iz krvi bubrežima i izlučuje kao otpad. Stoga idealna otopina koloidnog srebra sadrži što veći udio ukupnog srebra u obliku koloidnih čestica, a što manji udio u obliku iona srebra.<sup>42</sup>

**Tablica 3.** *Usporedni pregled nekih svojstava čestica i iona srebra.*<sup>43</sup>

Svojstvo	Čestica	Ion
Raste vodljivost otopine	Ne	Da
Tyndallov efekt	Da	Ne
Moguće izdvojiti centrifugiranjem	Da	Ne
Reagira s anionima	Ne	Da
Mjerljivo pomoću ion selektivne elektrone	Ne	Da

Ostala važna svojstva koloidnog srebra su električna vodljivost, pH koloidne otopine, Tyndallov efekt, zeta-potencijal, raspodjela veličina čestica te prisustvo onečišćenja. Jednostavan, ali i ne dovoljno pouzdan način za određivanje koncentracije koloidnog srebra je pomoću Faradayevog zakona, u slučaju da se koloidno srebro dobilo elektrolitičkim putem.

Mjeri se količina naboja koja je prošla kroz otopinu za vrijeme elektrolize i korelira se s količinom srebra, odnosno iona srebra, koju je ta količina naboja otpustila u otopinu vidljivo prema reakciji (6):

$$m(\text{Ag}) \cdot z(\text{Ag}) \cdot F = I \cdot t \cdot A_r(\text{Ag}) \quad (6)$$

gdje je:  $F$  je 96500 C,  $z(\text{Ag})$  je 1,  $A_r(\text{Ag})$  je 107,87 g mol<sup>-1</sup>,  $I$  je jakost struje, a  $t$  vrijeme. Dobivenu masu potrebno je izraziti kao mg dm<sup>-3</sup>, jer u tom obliku numerički odgovara jedinicama ppm.

Elektrolizu treba nastaviti do bar 7 ppm jer se po ovom proračunu pretpostavlja da se samo ioni otpuštaju u otopinu, što nije točno; otpuštaju se i cijeli komadići srebra i koloidne čestice srebra. Ova metoda daje samo procjenu koja može biti zgodan alat prilikom same elektrolize za bolju procjenu potrebnog vremena, a stvarna koncentracija ovisi o kvaliteti procesa te se određuje drugim metodama.<sup>1</sup>

Kod identifikacije koloidnog srebra prvi korak je utvrđivanje jesu li uopće nastale čestice srebra, a zatim slijedi karakterizacija nastalih nanočestica kako bi se odredila veličina, oblik i količina, što se postiže različitim tehnikama.<sup>19</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. KEMIKALIJE

Kemikalije koje su korištene u provedbi procesa su sljedeće:

- srebrov nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) T.T.T. (Hrvatska)
- natrijev borohidrid ( $w = 97\%$ ), Alfa Aesar GmbH&CoKG, Njemačka
- trinatrijev citrat dihidrat ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), Merck KGaA, Njemačka
- askorbinska kiselina ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) T.T.T. (Hrvatska)
- destilirana voda

### 2.2. PRIPRAVA OTOPINA

Pripremljena je standardna otopina  $0,001 \text{ M AgNO}_3$  i  $0,002 \text{ M NaBH}_4$  koja služi kao standardni uzorak. Pomoću odmjernog cilindra (menzure) prenese se  $30 \text{ mL}$   $0,002 \text{ M}$  natrijeva borohidrida u Erlenmeyerovu tikvicu od  $250 \text{ mL}$ . Tikvica se uroni u ledenu kupelj i hladi  $20$  minuta. Na slici 6 prikazana je aparatura za provedbu sinteze. U tikvicu se unese magnetno miješalo i postavi se na sredinu magnetne miješalice te se uključi miješanje. Pomoću birete postavljene na stalak doda se  $10 \text{ mL}$   $0,001 \text{ M AgNO}_3$ . Otopina se ispušta kap po kap, jednu kap svake sekunde, dok se svih  $10 \text{ mL AgNO}_3$  ne prenese u tikvicu. Nakon dodanih  $2 \text{ mL}$ , otopina postaje lagano žuta. Kada se potpuno ispusti  $\text{AgNO}_3$  otopina postaje tamnija, srednje žuta. Odmah nakon dodatka otopine srebrova nitrata zaustavlja se miješanje i iz otopine se uklanja magnetno miješalo.



a)

b)

**Slika 6.** Aparatura za sintezu koloidnog srebra a) ledena kupelj b) reakcijska tikvica

### 2.2.1. Sinteza koloidnog srebra trinatrijevim citratom dihidratom

Sinteza koloidnog srebra provedena je uz različite omjere trinatrijevog citrata dihidrata u odnosu na  $\text{AgNO}_3$ . U odmjernu tikvicu od 250 mL dodaje se 0,001 M  $\text{AgNO}_3$ , 100 mL destilirane vode i magnetsko miješalo, te se tikvica postavlja na sredinu miješalice i uključi se miješalo. Otopina se grije do 95 °C uz konstantno miješanje, a nakon toga se dodaje trinatrijev citrat dihidrat kao redukcijsko sredstvo i miješanje se nastavlja još 6 minuta uz grijanje. Nakon 6 minuta isključi se grijanje te se zatim otopina ohladi na sobnu temperaturu uz miješanje.

Pri provedbi sinteze pripremljene su tri otopine koloidnog srebra uz molarne omjere 1:4, 1:10, i 1:16 trinatrijevog citrata dihidrata u odnosu na  $\text{AgNO}_3$ . U tablici 4 prikazani su omjeri dodanog trinatrijevog citrata dihidrata i izmjerene pH vrijednosti dobivenih koloidnih otopina.

**Tablica 4.** *Relativna koncentracija trinatrijevog citrata dihidrata*

<b>AgNO<sub>3</sub>/ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>×2H<sub>2</sub>O (molarni omjer)</b>	<b>1:4</b>	<b>1:10</b>	<b>1:16</b>
AgNO <sub>3</sub> / mol	0,0010	0,0010	0,0010
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ×2H <sub>2</sub> O/ mol	0,0040	0,0100	0,0160
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ×2H <sub>2</sub> O/ g	1,1764	2,9411	4,7056

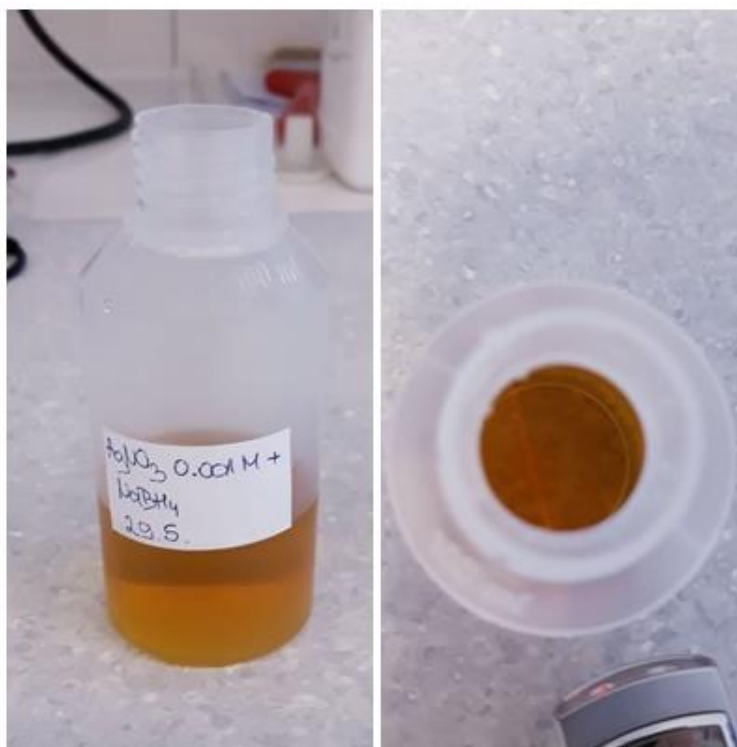
### **2.2.2. Sinteza koloidnog srebra askorbinskom kiselinom**

Postupak dobivanja koloidnog srebra uz pomoć askorbinske kiseline (0,020 M i 0,040 M) kao redukcijskog sredstva provodi se kao i postupak s citratom. U odmjernu tikvicu od 250 mL dodaje se 0,001 M AgNO<sub>3</sub> i 100 mL destilirane vode. Otopina se zatim miješa 10 minuta pri sobnoj temperaturi, a nakon toga se dodaje askorbinska kiselina kao redukcijsko sredstvo i otopina se miješa još 6 minuta. Na ovaj način se pripreme dvije otopine uzoraka koloidnog srebra, a preostale dvije otopine uzoraka se pripreve uz grijanje. Otopina 0,001 M AgNO<sub>3</sub> se miješa 10 minuta na magnetskoj miješalici, a nakon toga se grije do 50 °C i dodaje se askorbinska kiselina, te se grijanje nastavlja još 6 minuta, a nakon toga se miješa i hladi do sobne temperature. Pripremljene su otopine uzoraka pri sobnoj temperaturi i pri 50 °C koloidnog srebra s koncentracijama askorbinske kiseline 0,020 M i 0,040 M.

### 2.3. PROCJENA KONCENTRACIJE KOLOIDNOG SREBRA NA OSNOVI TYNDALLOVOG EFEKTA

Dobivene otopine koloida prenesu se u plastične bočice od 100 mL, a pomoću lasera provjeri se intenzitet Tyndallovog efekta, odnosno vrši se kvalitativna analiza. Ako je zraka laserskog svjetla vidljiva unutar otopine, dobiveno je koloidno srebro. Što je veća koncentracija koloidnog srebra, intenzitet Tyndallovog efekta je jače izražen.

Koloidno srebro dobiveno pomoću natrijevog borohidrida ima izražen Tyndallov efekt što se može vidjeti na *slici 7*.

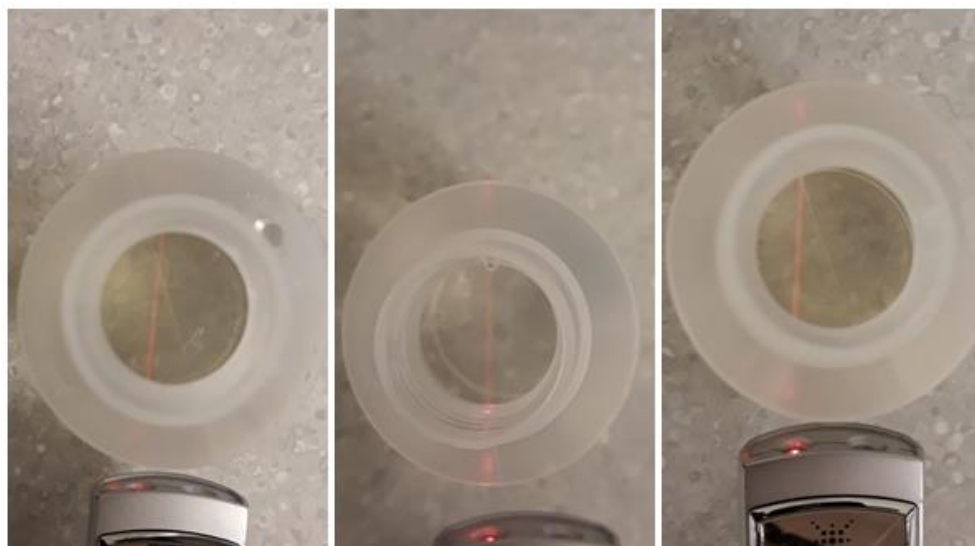


**Slika 7.** Tyndallov efekt uzorak koloidnog srebra dobivenog pomoću natrijevog borohidrida

Cilj ovog rada je elektrokemijski sintetizirati koloidno srebro, tzv. zelenim postupkom, zbog čega se kao redukcijsko sredstvo koristi trinatrijev citrat dihidrat i askorbinska kiselina. Postupak zelene sinteze proveden je uz dodatak reducensa, a dobiveni uzorci s prikazom Tyndallovog efekta prikazani su na *slikama 8-13*.



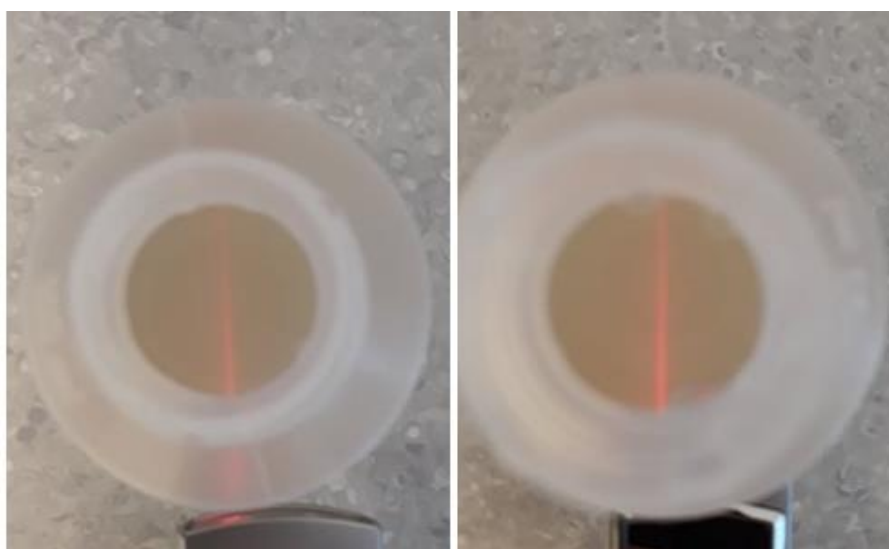
**Slika 8.** Uzorci koloidnog srebra dobivenog zelenim postupkom pomoću trinatrijevog citrata dihidrata, poredani s lijeva na desno počevši s najnižom koncentracijom, pri 95 °C



**Slika 9.** Provjera pojave Tyndallovog efekta u sintetiziranom uzorku koloidnog srebra pomoću trinatrijevog citrata dihidrata pri 95 °C, pogled odozgo

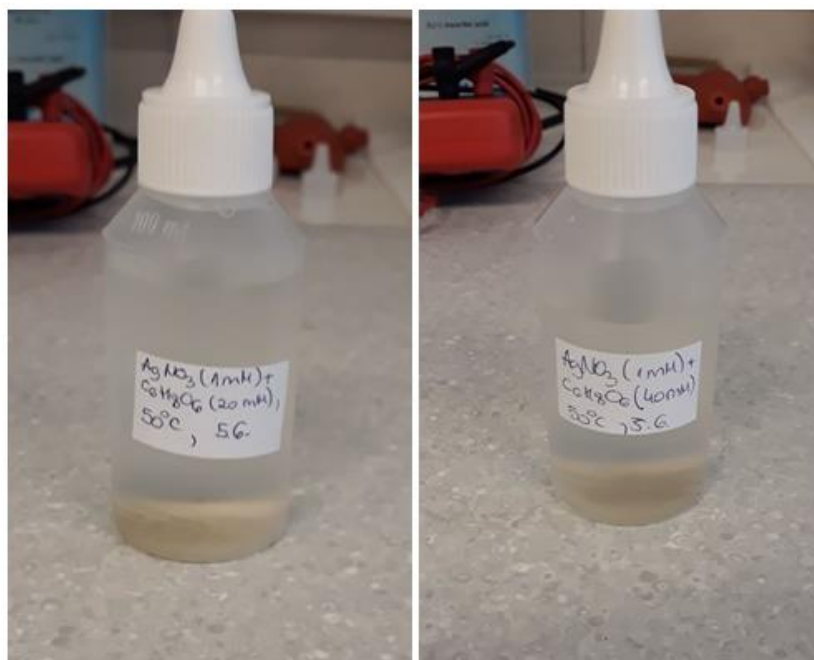


**Slika 10.** *Uzorci koloidnog srebra dobivenog zelenim postupkom s askorbinskom kiselinom, sintezom pri sobnoj temperaturi*



**Slika 11.** *Provjera pojave Tyndallovog efekta u sintetiziranom uzorku koloidnog srebra pomoću askorbinskom kiselinom pri sobnoj temperaturi, pogled odozgo*





**Slika 12.** Uzorci koloidnog srebra dobivenog zelenim postupkom s askorbinskom kiselinom, sintezom pri 50 °C



**Slika 13.** Provjera pojave Tyndallovog efekta u sintetiziranom uzorku koloidnog srebra pomoću askorbinske kiseline pri 50 °C, pogled odozgo

## 2.4. APARATURA ZA ANALIZU NASTALIH KOLOIDA

Apsorbancija nastalih koloida odredi se pomoću UV-Vis spektrofotometra Analytik Jena SPECORD® 200 Plus Edition 2010, (*slika 14*), u području valnih duljina od 300 do 600 nm. Uzorak se prenese u kvarenu kivetu duljine optičkog puta od 1 cm. Prvo se provede slijepa proba te se zatim vrši analiza sintetiziranih uzoraka.



**Slika 14.** UV-Vis spektrofotometar

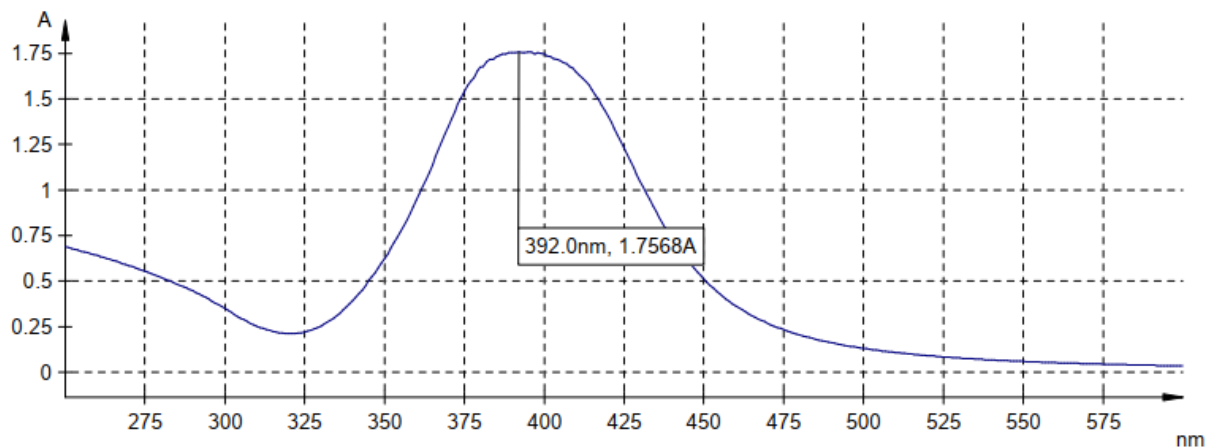
Pomoću pH-metra, proizvođača SCHOTT, modela pH/LF 12, s pripadajućom elektrodom (*slika 15*) odredi se pH vrijednost dobivenih koloidnih otopina.



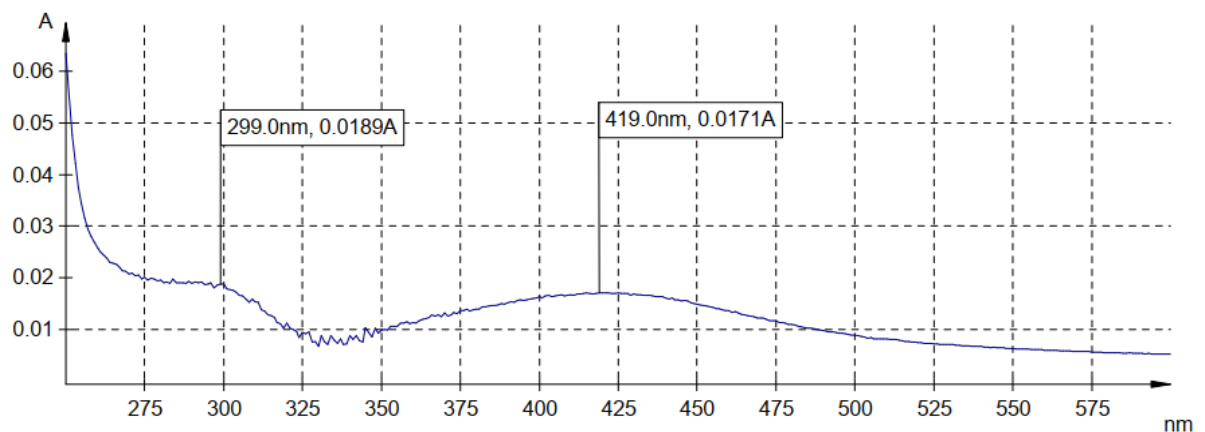
**Slika 15.** pH-metar

### 3. REZULTATI I RASPRAVA

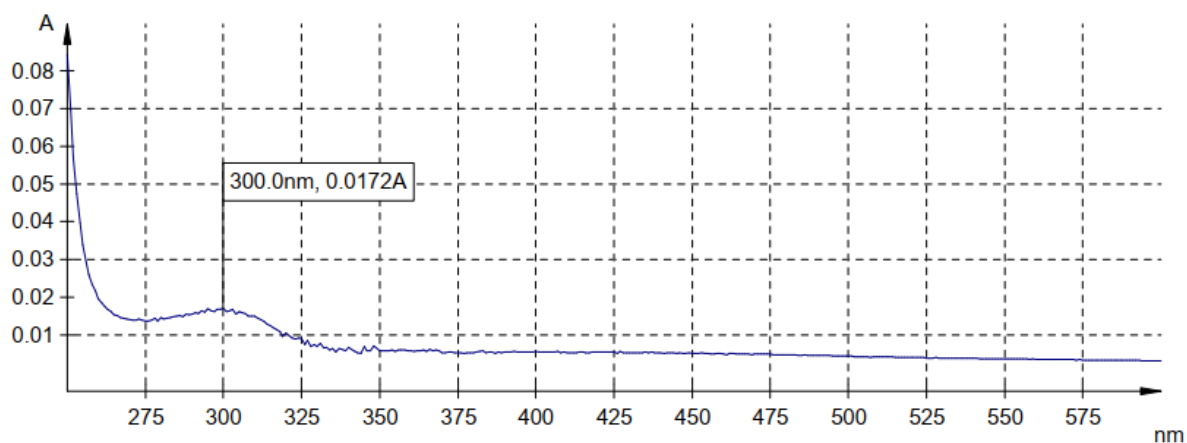
Određivana je apsorbancija UV-Vis spektrofotometrom u valnom području od 300 do 600 nm. Nanočestice srebra dobivene kemijskim taloženjem uz dodatak reducensa (natrijevog borohidrida, trinatrijevog citrata dihidrata ili askorbinske kiseline) podvrgnute su analizi, a rezultati mjerenja prikazani su grafički na slikama 16-23 .



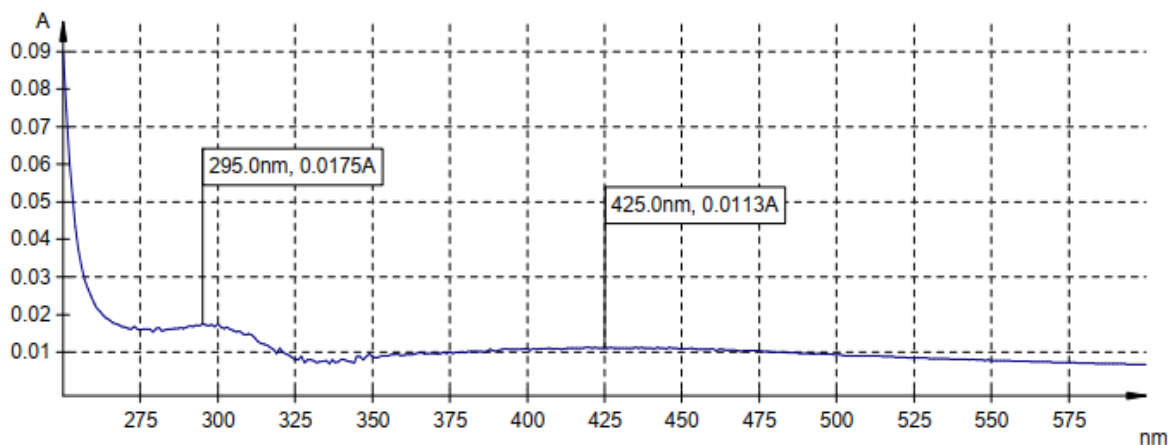
**Slika 16.** *Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0,002 M natrijevog borohidrida sintezom pri sobnoj temperaturi*



**Slika 17.** *Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0.004 M trinatrijevog citrata dihidrata pri 95 °C*

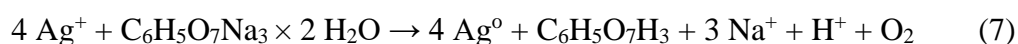


**Slika 18.** *Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0.010 M trinatrijevog citrata dihidrata pri 95 °C*



**Slika 19.** *Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0.016 M trinatrijevog citrata dihidrata pri 95 °C*

Za zelenu sintezu koloidnog srebra primijenjen je trinatrijev citrat dihidrat koji je netoksičan i ne predstavlja nikakvu opasnost za ljudski organizam. Trinatrijev citrat dihidrat reducira  $\text{Ag}^+$  ione na sljedeći način, prema reakciji (7):



Koloid srebra koji je dobiven pomoću natrijevog borohidrida (*slika 16*) služi kao standardni uzorak, pokazuje vrlo intenzivan Tyndallov efekt, što znači da je došlo do nastanka nanočestica srebra.

Dolazi do nastanka specifičnog pika pri 392 nm (*slika 16*), pri čemu maksimum apsorbancije iznosi 1.7568.

Otopine dobivene pomoću trinatrijevog citrata dihidrata nisu obojene, te pokazuju neznatan Tyndallov efekt, dok je standardna otopina imala tamno žuto do smeđe obojenje. Uzorci dobiveni sintezom s trinatrijevim citratom dihidratom (*slike 17-19*) pokazuju da pri najmanjoj koncentraciji trinatrijeva citrata dihidrata od 0,004 M, maksimum apsorbancije iznosi 0,0171 pri 419 nm, dok pri koncentraciji 0,010 M maksimum apsorbancije je pri 300 nm i iznosi 0,0172. Na apsorpcijskom spektru koloida koji je dobiven sintezom pri najvećoj koncentraciji trinatrijeva citrata dihidrata, 0,016 M, javljaju se dva specifična pika. Prvi pik se javlja pri 295 nm, gdje je maksimalna apsorbancija 0,0175, što prvenstveno odgovara uporabi redukcijskog sredstva trinatrijeva citrata dihidrata. Drugi specifični pik je pri 425 nm, pri kojem maksimum apsorbancije iznosi 0,0113. Iz grafičkih prikaza je vidljivo da krivulje gube svoj maksimum između 390-420 nm povećanjem koncentracije redukcijskog sredstva, što je karakteristično za koloidno srebro. To potvrđuje da ne nastaje koloidno srebro ili nastaje u vrlo maloj količini. To je ujedno i potvrda slabog Tyndallovog efekta za te koloide.

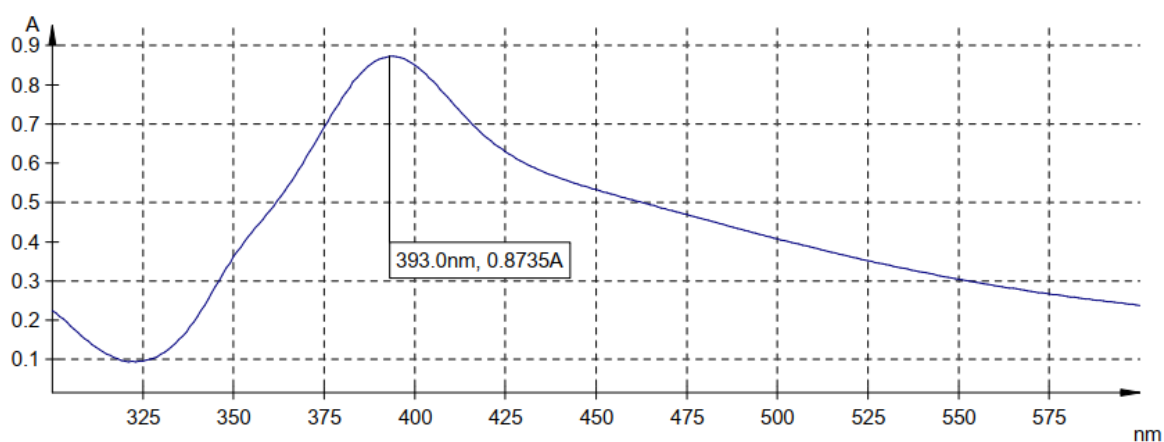
Dobivenim koloidima izmjerena je pH vrijednost pomoću pH-metra, a rezultati su prikazani u tablici 5.

**Tablica 5.** pH vrijednost dobivenih koloidnih otopina pri različitim koncentracijama

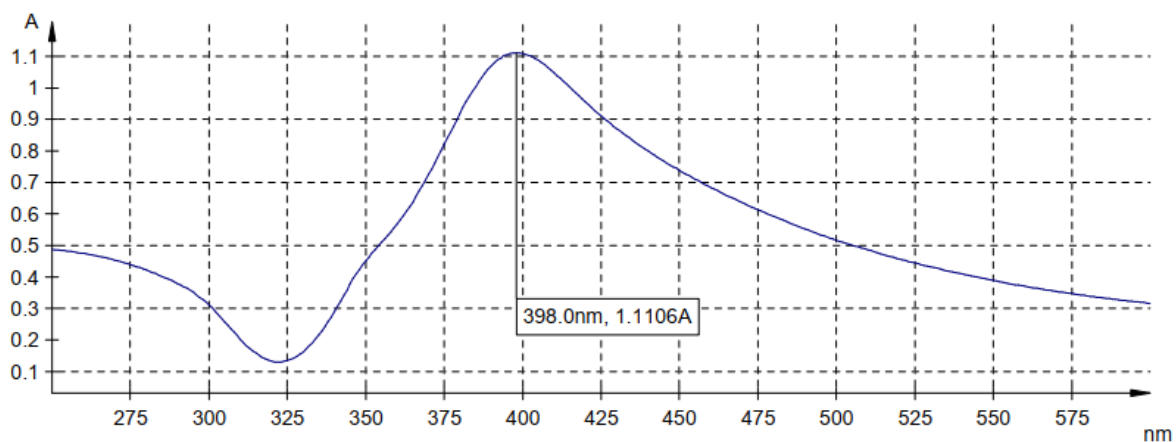
<b>Reducens</b>	<b>pH vrijednost</b>
0,002 M NaBH <sub>4</sub>	9,20
0,004 M C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ×2H <sub>2</sub> O	7,7
0,010 M C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ×2H <sub>2</sub> O	7,96
0,0160 M C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub> ×2H <sub>2</sub> O	8,20

Visoka pH vrijednost uzoraka indicira da provedba sinteze nije do kraja završena, odnosno da dobivene otopine sadrže veliki udio ionskog srebra. Dobiveni apsorpcijski spektri to i potvrđuju. Ako postoji koloidno srebro, na apsorpcijskom spektru javlja se

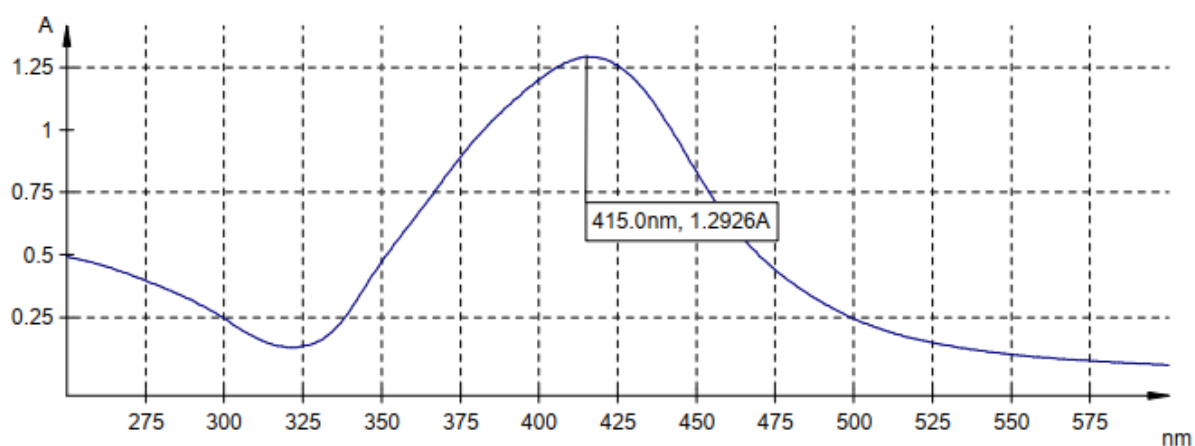
specifični pik s maksimumom u području valnih duljina od 300 do 500 nm. Mjerenja provedena UV-Vis spektrofotometrom (*slike 17-19*) potvrđuju nastanak koloidnog srebra, ali je njegova količina zanemariva. Može se zaključiti da u ovim koncentracijama i pri ovim temperaturama trinatrijev citrat dihidrat nije najpogodnije redukcijsko sredstvo. Dobiveni uzorci podvrgnuti su mjerenju UV-Vis spektrofotometrom nakon jednog dana od provedbe sinteze, te u tako kratkom vremenu nije bilo moguće da dođe do formiranja koloidnog srebra, odnosno sinteza nije dovršena do kraja.



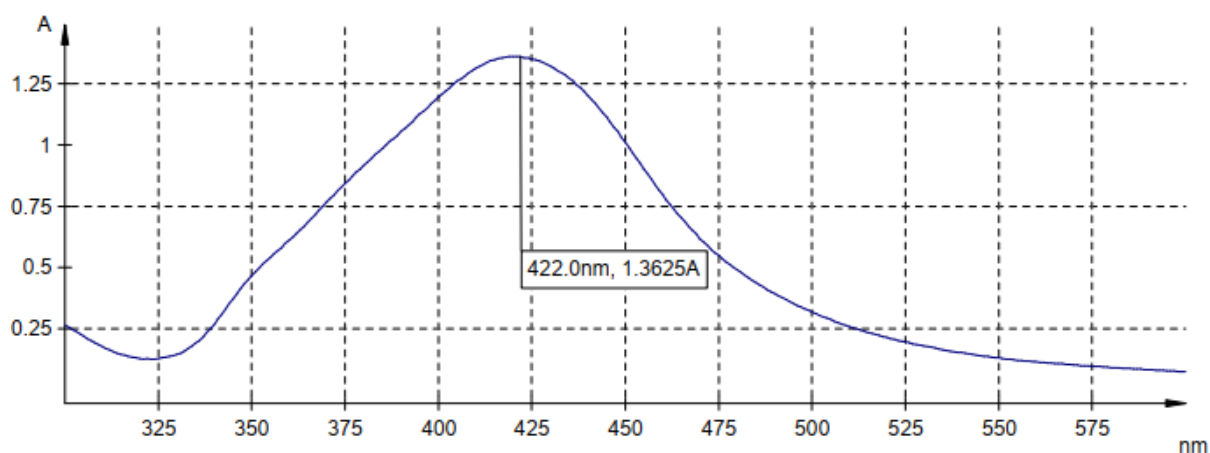
**Slika 20.** *Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0,020 M askorbinske kiseline, pri sobnoj temperaturi*



**Slika 21.** *Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0,040 M askorbinske kiseline, pri sobnoj temperaturi*



**Slika 22.** *Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0.020 M askorbinske kiseline uz grijanje pri 50°C*



**Slika 23.** *Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0.040 M askorbinske kiseline uz grijanje pri 50°C*

Mjerenja provedena UV-Vis spektrofotometrom redukcijom s askorbinskom kiselinom potvrđuju nastanak koloidnog srebra. Na apsorpcijskom spektru javlja se specifični pik s maksimumom u području valnih duljina oko 420 nm. Analizom spektrograma PWHM metodom može se procijeniti veličina nastalih koloidnih čestica.

Dosadašnja ispitivanja<sup>44</sup> ukazuju da koloide srebra karakteriziraju pikovi UV-Vis spektrograma u području valnih duljina od 410 do 450 nm te je ustanovljeno da postoji veza između širine apsorpcijskog pika na 50% intenziteta i veličine čestica. (tablica 6).

**Tablica 6.** Procjena veličine nanočestica prema PWHM<sup>44</sup>

Veličina nanočestica, nm	$\lambda_{\max}$ , nm	PWHM, nm*
10-14	395-405	50-70
35-50	420	100-170
60-80	438	140-150

\* širina pika na polovici apsorpcijskog maksimuma

Veličina nastalih čestica za sve dobivene koloide srebra procijenjena je PWHM metodom. Metoda se temelji na mjerenju širine pika na polovici apsorpcijskog maksimuma. Rezultati analize spektrograma pojedinih koloida PWHM metodom dati su u tablici 7.

**Tablica 7.** Širina pika i vrijednost apsorpcijskog maksimuma za standardni uzorak i koloidne otopine dobivene sintezom sa askorbinskom kiselinom

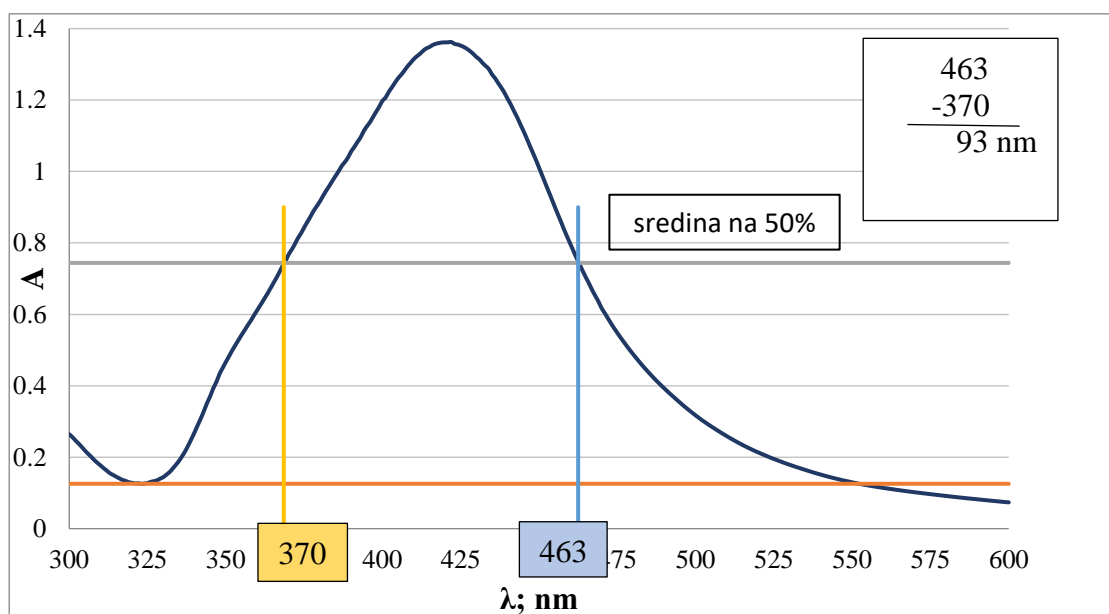
Reducens	$\lambda_{\max}$ , nm	PWHM, nm
NaBH <sub>4</sub> (standard)	392	73
0,020 M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	393	70
0,040 M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	398	87
0,020 M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> , pri 50°C	415	91
0,040 M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> , pri 50°C	422	93



Koloidno srebro sintetizirano pomoću natrijevog borohidrida ima nešto manju širinu pika na polovici apsorpcijskog maksimuma (73 nm), a procijenjena veličina nastalih koloida PWHM metodom iznosi oko 14 nm.

Može se uočiti da se povećanjem koncentracije askorbinske kiseline, te povećanjem temperature, povećava apsorpcijski maksimum i širina pika. Koloid dobiven pomoću 0,040 M askorbinske kiseline, pri 50 °C pokazuje najveći apsorpcijski maksimum od 422 nm, a najmanji apsorpcijski maksimum od 393 nm ostvaruje koloid srebra pripremljen redukcijom pomoću 0,020 M askorbinske kiseline, pri sobnoj temperaturi.

Na slici 24. prikazan je način na koji se odredi PWHM vrijednosti.



**Slika 24.** . Prikaz očitavanja PWHM, nm, za uzorak dobiven pomoću 0,040 M askorbinske kiseline, pri 50 °C

Sve dobivene krivulje imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne apsorpcije u području od 390 do 425 nm. Kod koloida dobivenog pomoću natrijevog borohidrida, standardnog uzorka (slika 16.) maksimalna apsorpcija iznosi 1,7568 pri 392 nm.

Usporedbom spektrograma, može se uočiti da krivulje uzoraka dobivenih pomoću 0,020 i 0,040 M askorbinske kiseline, pri sobnoj temperaturi imaju nešto blaži

pad. Pri 600 nm, apsorbanacija ima vrijednost veću od 0,2 što ukazuje da je u dobivenim standardnim uzorcima, zaostala količina ionskog srebra.

Apsorpcijski spektri koloida dobivenih zelenim postupkom uz pomoć askorbinske kiseline kao redukcijskog sredstva imaju gotovo isti grafički oblik te dolazi do preklapanja pri pojedinim valnim područjima. Spektrogrami koloida koji su dobiveni s 0,020 i 0,040 M askorbinske kiseline pri sobnoj temperaturi imaju maksimalne apsorbanacije od 0,8735 pri 393 nm, 1,1106 pri 398 nm. S povećanjem koncentracije askorbinske kiseline povećava se i maksimalna apsorbanacija, što je rezultat veće količine koloidnog srebra u otopini.

Do povećanja apsorbanacije dolazi i kod koloida koji su dobiveni pri istim koncentracijama askorbinske kiseline, ali uz povećanje temperature. Koloidi koji su dobiveni s 0,020 M i 0,040 M askorbinske kiseline pri 50 °C imaju maksimalne apsorbanacije od 1,2926 pri 415 nm, 1,3625 pri 422 nm.

Cilj ovog rada bio je sintetizirati koloidno srebro zelenim postupkom, što se na kraju i postiglo pri sintezi s askorbinskom kiselinom kao reducensom. Prema procjeni, veličine dobivenih nanočestica srebra su od 14 do 35 nm. Za određivanje točne veličine i oblika koloidnih čestica srebra potrebno je napraviti daljnje analize (npr. TEM snimke).

Sinteza koloidnog srebra s trinatrijevim citratom dihidratom, kao reducensom nije uspjela jer se u tako kratkom vremenu dobila minimalna količina koloidnog srebra. Otopine koloida pri ovim koncentracijama trebale bi stajati do 10 dana da bi došlo do nastanka odgovarajućih koloidnih čestica. Kako se u ovom radu vrši usporedba između dva redukcijska sredstva onda se mora raditi u istom vremenskom periodu.

## 4. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Dobivenom standardnom uzorku s natrijevim borohidridom kao reducensom, procijenjena veličina dobivenih koloidnih čestica bila je oko 14 nm.
- Primjenom trinatrijevog citrata dihidrata kao redukcijskog sredstva zelenom sintezom dobila se mala količina koloidnog srebra jer sinteza nije bila do kraja završena.
- Na temelju dobivenih apsorpcijskih pikova pri sintezi s trinatrijevim citratom dihidratom, vidljivo je da ne dolazi do nastanka specifičnog pika.
- Pri ovim uvjetima (koncentracijama, temperaturama i duljini trajanja sinteze) trinatrijev citrat dihidrat nije najpogodnije redukcijsko sredstvo za sintezu koloidnog srebra. Sve otopine koje su dobivene uz dodatak prirodnog reducensa imaju slabije izražen Tyndallov intenzitet u odnosu na standardnu otopinu.
- Dobiveni spektrogrami s askorbinskom kiselinom kao reducensom, imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne apsorpcije u području od 390 do 425 nm.
- Povećanjem koncentracije askorbinske kiseline i povećanjem temperature, povećava se apsorpcijski maksimum.
- Koloid dobiven pomoću 0,040 M askorbinske kiseline, pri 50 °C pokazuje najveći apsorpcijski maksimum od 422 nm, a najmanji apsorpcijski maksimum od 393 nm ostvaruje koloid srebra pripremljen redukcijom pomoću 0,020 M askorbinske kiseline pri sobnoj temperaturi.
- Koloidno srebro sintetizirano pomoću askorbinske kiseline ima širinu pika u rasponu od 70 do 95 nm što odgovara procijenjenoj veličini čestica od 14 do 35 nm.

## 5. LITERATURA

1. P. Dabić, D. Barbir, *Novi anorganski materijali, Laboratorijske vježbe*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
2. A. Šileikaite, J. Puišo, I. Prosyčevs, S. Tamulevičius, *Investigation of Silver Nanoparticles Formations Kinetics During Reduction of Silver Nitrate with Sodium Citrate*, *Material science (Medžiagotyra)*, 15 (2009), 21-27.
3. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, II dio - Kemijski elementi i njihovi spojevi*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
4. URL: <https://www.britannica.com/science/silver> (5.9.2019).
5. URL: <http://www.koval.hr/blogezy/minerali/minerali/srebro.html> (16.1.2020)
6. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, 9. izd.*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
7. URL: <http://pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ag/spojevi.html>(5.9.2019).
8. A. Habuš, D. Stričević, S. Liber, *Opća kemija 2*, Profil, Zagreb, 2007.
9. URL: <https://www.bolha.com/rudnine-kamnine-minerali/minerali-kristali-srebro-samorodno-oglas-130809> (16.1.2020)
10. C. K. Gupta, *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*. Materials Group, Mumbai, India, (2003), 562-587.
11. J Percy., *The Metallurgy of Lead: Including Desilverization and Cupellation*, London, UK (1870), 148-155.
12. URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=57588> (16.1.2020.)

13. URL: <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=239> (16.1.2020.)

14. H. Bar, D. K. Bhui, G. P. Sahoo, P. Sarkar, S. Pyne, A. Misra, *Green synthesis of silver nanoparticles using seed extract of Jatropha curcas*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 348,(2009) ,212–216.

15. S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals*, Nature 420,(2002), 800–803.

16. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels*, Science 281. (1998), 2013–2016.

17. V. R. Remya, V. K. Abitha, P. S. Rajput, A. V. Rane and A. Dutta, *Silver nanoparticles green synthesis: A mini review*, Mumbai, Indija,(2016), 168

18. K. Khan, T. Gupta, B. Dangi, N. Jain and G. Sharma, Department of Biotechnology, *Green Synthesis Of Silver Nanoparticles And Their Antimicrobial Activity*, a review Mohanlal Sukhadia University, Udaipur (Raj.),India, (2018), 825-827.

19. N. L. Kildeby, O. Z. Andersen, R. E. Røge, T. Larsen, R. Petersen, J. F. Riis, *Silver Nanoparticles*, Aalborg university, Faculty of Physics and Nanotechnology, Aalborg, (2005), 13.

20. A. Petica, S. Gavrilu, M. Lungu, N. Buruntea, C. Panzaru, *Colloidal silver solutions with antimicrobial properties*, Materials science and engineering B, 152 (2008), 22-27.

21. M. Singh, S. Singh, S. Prasad, I. S. Gambhir, *Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 3 (2008), 115-122.

22. S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, B. Zolfag, *Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods*, Research in Pharmaceutical Sciences, 6 (2014), 385-406.

23. A. H. Abd Kelkawi, A. A. Kajani, A. K. Bordbar, *Green synthesis of silver nanoparticles using Mentha pulegium and investigation of their antibacterial, antifungal and anticancer activity*, IET Nanobiotechnology, 11 (2017) ,370- 376.
24. A. Bezić, *Priprava koloidnog srebra kemijskom redukcijom pomoću NaBH<sub>4</sub> i prirodnim reducensima*, završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015.
25. S. M. Meshram, S. R. Bonde, I. R. Gupta, A. K. Gade, M. K. Rai, *Green synthesis of silver nanoparticles using white sugar*, IET Nanobiotechnology, 7 (2013) ,28-32.
26. Y. Murali Mohan, K. Mohana Raju, K. Sambasivudu, S. Singh, B. Sreedhar, *Preparation of acacia-stabilized silver nanoparticles. A Green Approach*, Journal of Applied Polymer Science, 165 (2007), 3375–3381.
27. J. A. Hema, R. Malaka, N. P. Muthukumarasamy, A. Sambandam, A. Sambandam, M. Sevanan, *Green synthesis of silver nanoparticles using Zea mays and exploration of its biological applications*, IET Nanobiotechnology, 10 (2016), 288–294.
28. P. N. Bhat, S. Nivedita, S. Roya, *Use of sericin of Bombyx mori in the synthesis of silver nanoparticles, their characterization and application*, Indian Journal of Fibre & Textile Research, 36 (2011) ,168-171.
29. P. Cheviron, F. Gouanvé, E. Espuche, *Green synthesis of colloid silver nanoparticles and resulting biodegradable starch/silver nanocomposites*, Carbohydrate Polymers, 108 (2014), 291-298.
30. C. C. Y. Tai, Y.-H. Wang, H.-S. Liu, *A green process for preparing silver nanoparticles using spinning disk reactor*, AIChE Journal, 54 (2008), 344-591.
31. URL:<https://www.centarzdavlja.hr/zdrav-zivot/zdravlje-opcenito/sto-je-koloidnsrebro/> (5.9.2019).
32. URL:[https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/scientific\\_committees/consumer\\_safety/doc/sccs\\_o\\_219.pdf](https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/scientific_committees/consumer_safety/doc/sccs_o_219.pdf) (5.9.2019).
33. R. J. Gibbs, Silver Colloids, Do they work?, Silver Colloids, (1999),3-6.

34. J. Y. Song, and B. S. Kim, *Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts*. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, (2009) 32(1), 79-84.
35. G. Singhal, R. Bhavesh, K. Kasariya, A. R. Sharma, and R. P. Singh, *Biosynthesis of silver nanoparticles using Ocimum sanctum (Tulsi) leaf extract and screening its antimicrobial activity*. *Journal of Nanoparticle Research*, (2001) 13(7), 2981-2988.
36. K. Roy, C. K. Sarkar, and C. K. Ghosh, *Plant-mediated synthesis of silver nanoparticles using parsley (Petroselinum crispum) leaf extract: spectral analysis of the particles and antibacterial study*. *Applied Nanoscience*, (2015) 5(8), 945-951.
37. L. Christensen, S. Vivekanandhan, M. Misra, and A. K. Mohanty, *Biosynthesis of silver nanoparticles using murraya koenigii (curry leaf): an investigation on the effect of broth concentration in reduction mechanism and particle size*. *Advanced Materials Letters*, (2011) 2(6), 429-434.
38. R. Sathyavathi, M. B. Krishna, S. V. Rao, R. Saritha, and D. N. Rao, *Biosynthesis of silver nanoparticles using Coriandrum sativum leaf extract and their application in nonlinear optics*. *Advanced science letters*, (2010) 3(2), 138-143.
39. M. Z. H. Khan, F. K. Tareq, M. A. Hossen, M. N. A. M. Roki, *Green Synthesis And Characterization Of Silver Nanoparticles Using Coriandrum Savium Leaf Extract*, *Banglades*, (2010), 159-160.
40. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-citrate> (5.9.2019).
41. URL: <https://www.webmd.com/vitamins/ai/ingredientmono-1001/vitamin-c-ascorbicacid> (5.9.2019).
42. F. S. Key, G. Maass, *Determining the properties of Colloidal Silver*, *Colloidal Silver*, 2001., 2-8.
43. F. S. Key, G. Maass, *Ions, Atoms and Charged Particles*, *Silver Colloids*, 2011., 6
44. L. Mulfinger, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz, *Synthesis and Study of Silver Nanoparticles*, *Juniata College*, 84 (2007) 322-325.