

# Zelena sinteza koloidnog srebra kemijskom redukcijom pomoću cvjetnog meda

---

Arar, Klara

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

*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:167:788914>

*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 KEMIJSKOM REDUKCIJOM**  
**POMOĆU CVJETNOG MEDA**

**ZAVRŠNI RAD**

**KLARA ARAR**

**Matični broj: 1313**

**Split, srpanj 2023.**

**SVEUČILIŠTE U SPLITU**  
**KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**  
**PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE**  
**KEMIJSKO INŽENJERSTVO**

**ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA KEMIJSKOM REDUKCIJOM**  
**POMOĆU CVJETNOG MEDA**

**ZAVRŠNI RAD**

**KLARA ARAR**

**Matični broj: 1313**

**Split, srpanj 2023.**

**UNIVERSITY OF SPLIT**  
**FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**  
**UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**  
**CHEMICAL ENGINEERING**

**GREEN SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER BY CHEMICAL REDUCTION  
USING FLOWER HONEY**

**BACHELOR THESIS**

**KLARA ARAR**

**Parent number: 1313**

**Split, July 2023.**



## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski sveučilišni studij kemijske tehnologije, smjer: Kemijsko inženjerstvo

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

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

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

**Pomoć pri izradi:**

### ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA KEMIJSKOM REDUKCIJOM POMOĆU CVJETNOG MEDA

Klara Arar, 1313

**Sažetak:** U ovom radu proučavana je sinteza nanočestica srebra pomoću cvjetnog meda pri pH vrijednosti 6, 7, 8, 9 i 10. Kao izvor srebra korišten je srebrov nitrat koncentracije  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ , a pH vrijednost je namješšana otopinom natrijeva hidroksida. Prvi dokaz nastanka koloidnog srebra bilo je određivanje intenziteta Tyndallovog efekta u svakom uzorku uslijed propuštanja laserske zrake kroz koloide. UV-Vis spektrofotometrom u području valnih duljina 300-600 nm i TEM (Transmisijski elektronski mikroskop) analizom izvršena je karakterizacija uzoraka nastalog koloidnog srebra. UV-Vis spektroskopijom dobiveni su oštri apsorpcijski maksimumi pri valnim duljinama 420-450 nm čime je dokazano nastajanje nanočestica srebra. Pomoću PWHM metode procjenjena je veličina nanočestica srebra za sve uzorke i iznosila je od 10-65 nm. TEM analizom potvrđeno je dobivanje sferičnih nanočestica srebra s prosječnom veličinom čestica od 17-39 nm.

**Ključne riječi:** koloidno srebro, zelena sinteza, cvjetni med, TEM, UV-Vis spektrofotometrija

**Rad sadrži:** 30 stranice, 25 slika, 1 tablica, 22 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav Povjerenika 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 (pdf format) obliku pohranjen** u knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića, 35.

## BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Undergraduate Study of Chemical Technology, Study Orientation: Chemical Engineering**

**Scientific area:** Technical Sciences

**Scientific field:** Chemical Engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 25, on March 25th 2022.

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

**Technical assistance:**

### **GREEN SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER BY CHEMICAL REDUCTION USING FLOWER HONEY**

Klara Arar, 1313

**Abstract:** In this work, the synthesis of silver nanoparticles with flower honey at pH values of 6, 7, 8, 9 and 10 was studied. Silver nitrate with a concentration of  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$  was used as the silver source, and the pH was adjusted with sodium hydroxide solution. The first evidence of colloidal silver formation was the determination of the intensity of the Tyndall effect in each sample as a result of the passage of a laser beam through the colloids. Using a UV-Vis spectrophotometer in the wavelength range of 300-600 nm and a TEM (transmission electron microscope) analysis, the samples of colloidal silver formed were characterized. UV-Vis spectroscopy showed the appearance of sharp absorption maxima at wavelengths of 420-450 nm, proving the formation of silver nanoparticles. Using the PWHM method, the size of silver nanoparticles was estimated for all samples and ranged from 10 to 65 nm. The TEM analysis confirmed that they were spherical silver nanoparticles with an average particle size of 17-39 nm.

**Keywords:** colloidal silver, green synthesis, flower honey, TEM, UV-Vis spectrometry

**Thesis contains:** 30 pages, 25 figures, 1 table, 22 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

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

**Defence date:**

**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 izv. prof. dr. sc. Damira Barbira.*



*Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Damiru Barbiru na uloženom trudu i vremenu pri izradi ovog završnog rada.*

*Prijateljima i kolegama također jedno veliko hvala za sve lijepe uspomene tijekom studiranja. Bez vas bi sve bilo puno teže!*

*A posebno hvala zaslužuje moja obitelj koja mi je omogućila sve potrebno da bi postigla ovaj uspjeh. Nikada neću zanemariti podršku, ljubav i vjeru u mene koje mi pružate. Hvala i volim vas!*

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Provesti zelenu sintezu koloidnog srebra kemijskom redukcijom  $\text{AgNO}_3$  pomoću domaćeg cvjetnog meda.
- Tijekom sinteze podesiti pH vrijednost otopinama koloidnog srebra od 6, 7, 8, 9 i 10.
- U dobivenim koloidima odrediti apsorbanciju UV–Vis spektrofotometrom u valnom području od 300 do 600 nm.
- Izvršiti karakterizaciju koloidnog srebra pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa.
- Odrediti veličinu i oblik čestica koloidnog srebra.
- Procijeniti utjecaj pH na veličinu i oblik čestica srebra.

## SAŽETAK

U ovom radu proučavana je sinteza nanočestica srebra pomoću cvjetnog meda pri pH vrijednosti 6, 7, 8, 9 i 10. Kao izvor srebra korišten je srebrov nitrat koncentracije  $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ , a pH vrijednost je namješšana otopinom natrijeva hidroksida. Prvi dokaz nastanka koloidnog srebra bilo je određivanje intenziteta Tyndallova efekta u svakom uzorku uslijed propuštanja laserske zrake kroz koloide. UV-Vis spektrofotometrom u području valnih duljina 300-600 nm i TEM (Transmisijski elektronski mikroskop) analizom izvršena je karakterizacija uzoraka nastalog koloidnog srebra. UV-Vis spektroskopijom dobiveni su oštri apsorpcijski maksimumi pri valnim duljinama 420-450 nm čime je dokazano nastajanje nanočestica srebra. Pomoću PWHM metode procjenjena je veličina nanočestica srebra za sve uzorke i iznosila je od 10-65 nm. TEM analizom potvrđeno je dobivanje sferičnih nanočestica srebra s prosječnom veličinom čestica od 17-39 nm.

**Ključne riječi:** koloidno srebro, zelena sinteza, cvjetni med, TEM, UV-Vis spektrofotometrija

## **SUMMARY**

In this work, the synthesis of silver nanoparticles with flower honey at pH values of 6, 7, 8, 9 and 10 was studied. Silver nitrate with a concentration of  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$  was used as the silver source, and the pH was adjusted with sodium hydroxide solution. The first evidence of colloidal silver formation was the determination of the intensity of the Tyndall effect in each sample as a result of the passage of a laser beam through the colloids. Using a UV-Vis spectrophotometer in the wavelength range of 300-600 nm and a TEM (transmission electron microscope) analysis, the samples of colloidal silver formed were characterized. UV-Vis spectroscopy showed the appearance of sharp absorption maxima at wavelengths of 420-450 nm, proving the formation of silver nanoparticles. Using the PWHM method, the size of silver nanoparticles was estimated for all samples and ranged from 10 to 65 nm. The TEM analysis confirmed that they were spherical silver nanoparticles with an average particle size of 17-39 nm.

**Keywords:** colloidal silver, green synthesis, flower honey, TEM, UV-Vis spectrometry

## SADRŽAJ

UVOD .....	1
<b>1. OPĆI DIO .....</b>	<b>2</b>
1.1. SREBRO .....	2
1.1.1. Dobivanje srebra .....	2
1.1.2. Upotreba srebra .....	3
1.2. DISPERZNI I KOLOIDNI SUSTAVI .....	4
1.2.1. Disperzni sustavi .....	4
1.2.2. Koloidni sustavi .....	5
1.3. KOLOIDNO SREBRO .....	8
1.4. METODE DOBIVANJA KOLOIDNOG SREBRA .....	9
1.4.1. Fizikalne metode .....	10
1.4.2. Kemijske metode .....	10
1.4.3. Biološke metode .....	11
1.5. KARAKTERIZACIJA SREBRA .....	12
<b>2. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>14</b>
2.1. KEMIKALIJE I UREĐAJI .....	14
2.2. PRIPRAVA OTOPINA I SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA .....	15
2.3. APARATURA ZA KARAKTERIZACIJU KOLOIDNOG SREBRA .....	18
2.3.1. Transmisijski elektronski mikroskop .....	18
2.3.2. UV – Vis spektrofotometar .....	19
<b>3. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>20</b>
3.1. PROCJENA INTENZITETA TYNDALLOVA EFEKTA .....	20
3.2. UV-VIS I VELIČINA ČESTICA .....	22
<b>4. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>28</b>
<b>5. LITERATURA .....</b>	<b>29</b>

## UVOD

U nalazištima carskih grobova Ura i predmetima starog Egipta pronalaze se dokazi da je ljudima srebro poznato i preko 3000 godina, dok od 8. stoljeća datira njegovo korištenje u medicinske svrhe. Nazivali su ga mjesečevim metalom, a od vremena rimskog i egipatskog carstva koristio se za očuvanje pitke vode (ponajviše od mikroba).<sup>1</sup> Kroz 20. stoljeće se smanjila upotreba srebra za proizvodnju antibiotika, no pojavom tzv. superbakterija ponovno se povećao interes za proučavanjem srebra i njegovog antibiotskog djelovanja.

Koloidno srebro predstavlja vodenu disperziju krutih nanočestica srebra reda veličine 1-100 nm. Smatra se da djeluje kao prirodni antibiotik i jača imunološki sustav. Može ubiti razne vrste virusa, bakterija i mikroorganizama što ga čini učinkovitim kod mnogih medicinskih stanja (npr. akne, atletsko stopalo, gljivične infekcije, dijabetes i dr.).<sup>2,3</sup>

Postoji niz metoda dobivanja koloida koje stvaraju koloidne čestice različitih veličina i oblika (fizikalne, kemijske i biološke metode). Najčešća metoda dobivanja koloidnog srebra je kemijska redukcija srebrovih soli u otopini uz prisustvo stabilizatora pomoću nekog reducensa. Zbog potencijalno opasnih metoda sinteze koje su ujedno i skupe (ultraljubičasto zračenje, litografija, tehnike fotokemijske redukcije, itd.), a čiji su proizvodi neprihvatljivi za korištenje u medicinske svrhe, sve se češće primjenjuju ekološki prihvatljive metode dobivanja koloidnog srebra. Metode koje uključuju biljke, mikroorganizme ili enzime nude se kao jednostavne i učinkovite zamjene u kemijskoj i fizikalnoj sintezi. Primjenom zelene sinteze ne koriste se toksične tvari, a proces je dosta brz, pristupačan i jeftin što ga čini sve više popularnim.

U ovom radu proučavat će se zelena sinteza koloidnog srebra kemijskom redukcijom srebrovog nitrata pomoću cvjetnog meda. Izvršiti će se karakterizacija koloidnog srebra. Odrediti će se veličina i oblik čestica te će se procijeniti utjecaj pH vrijednosti na navedeno.

# 1. OPĆI DIO

## 1.1. SREBRO

Srebro je plemeniti metal koji ima široku primjenu u različitim područjima kao što su industrija, elektronika, proizvodnja nakita i medicina. Oznaka mu je Ag, atomski ili redni broj 47, a atomska masa 107,8682. Promatrajući ga kao elementarnu tvar, srebro je mekani i sjajni bijeli metal, neobično kovak i rastezljiv. Pripada 11. skupini periodnog sustava elemenata, odnosno skupini bakra (IB). Karakteristika elemenata te skupine (zlato, bakar, srebro,...) je velika otpornost na koroziju. Najviše je spojeva sa stupnjem oksidacije srebra +1, dok su oni sa stupnjem oksidacije +2 i +3 malobrojni te se teško dobivaju. Srebro ima dva stabilna izotopa i 28 radioizotopa (najstabilniji je  $^{108}\text{Ag}$  s vremenom poluraspada od 130 godina). Najbolje od svih metala provodi elektricitet i toplinu.<sup>4,5</sup> Na slici 1. prikazano je elementarno srebro.



*Slika 1. Elementarno srebro<sup>6</sup>*

### 1.1.1. Dobivanje srebra

Srebro se u jako maloj koncentraciji pojavljuje u prirodi (oko 10 ppm). Uglavnom se nalazi u sklopu bakrenih i olovnih ruda koje predstavljaju glavne izvore za dobivanje srebra (otprilike 4/5 proizvodnje srebra u svijetu). Ponegdje se srebro može pronaći i u elementarnom obliku, a ponegdje u obliku srebrnog sulfida (argentita), no to su jako rijetki izvori srebra.

Najveće količine srebra tehnički se dobivaju iz rude mokrim ili suhim načinom. Suhi način je taljenje, a mokri cijanizacija.

Kada su u pitanju olovne rude, srebro se ekstrahira s cinkom, a zatim se cink ukloni destilacijom. Nastali produkt sadrži otprilike 10% srebra (obogaćeno olovo) te je zbog toga potrebno izvršiti pročišćavanje mješavine. Zrak koji se provodi preko taline oksidira olovo u olovov(II) oksid te se neprestano uklanja s površine nastali sloj PbO dok se ne uoči sjajni sloj srebra. Tako nastalo srebro sadrži 98% srebra uz zlato (Au) i platinske metale kao primjese.

Kod ruda bakra, nakon rafinacije, u anodnom mulju zaostaje srebro, dok se mulj dalje čisti elektrolitskim postupkom uz elektrolit  $\text{AgNO}_3$ .

Cijanidni postupak se koristi za dobivanje srebra iz njegovih ruda. Ruda se prvo fino usitni, zatim se zrak propuhuje kroz rudinu suspenziju u razrijeđenoj vodenoj otopini NaCN čime nastaje stabilni cijanidni kompleks  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ . Nakon toga se upotrebljavaju jaka redukcijska sredstva (npr. aluminij ili cink u lužnatom mediju) da bi se moglo iz otopine cijanidnog kompleksa dobiti srebro.

Postoje i sekundarne sirovine za dobivanje srebra kao što su: demonetizirani srebrni novac, stari nakit, otpadni elektronski uređaji, galvanske prevlake srebra, ukrasni predmeti i posuđe, itd. Danas oporaba otpadnog srebra omogućava velike količine srebra.

Za dobivanje 99,6 do 99,9% srebra (vrlo čisto srebro) potrebno je elektrokemijskim postupkom rafinirati sirovo srebro. Srebrov nitrat se koristi kao elektrolit u tim postupcima.<sup>7,8</sup>

### **1.1.2. Upotreba srebra**

Srebro se prije najviše upotrebljavalo za izradu nakita, pribora za jelo, ukrasnih predmeta, kovanog novca, posuđa te za izradu ogledala. Koristi se i za posrebrivanje manje plemenitih metala ili legura, no više se koriste njegove slitine (ponajviše one s bakrom, niklom i cinkom). Legure su otpornije na trošenje, čvršće i jeftinije u odnosu na srebro u elementarnom obliku te se zbog toga koriste u izradi kovanica, pribora za jelo i nakita.



U periodu II. svjetskog rata primjena srebra, njegovih legura, kao i spojeva počela se širiti u industriji. Danas se smatra pravim industrijskim metalom. Zbog dobrih svojstava (visoka električna provodnost, niska kontaktna otpornost, svojstvo zavarivanja, itd.) srebro i njegove legure imaju široku primjenu u elektrotehnici i elektronici (materijal za izradu električnih kontakata i vodiča, u električnim kontaktima, konektorima, prekidačima i raznim elektroničkim komponentama). Srebro ima široku primjenu (izrada posuda, cijevi, armatura, spremnika) u proizvodnji u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji zbog svog antibakterijskog djelovanja. Kod izrade nakita često se legira s drugim metalima poput bakra kako bi se povećala izdržljivost i tvrdoća. U medicini se srebro (zbog antimikrobnih svojstava) koristi za prevenciju infekcija i liječenje rana. Važno je napomenuti da srebro može imati potencijalne nuspojave i alergijske reakcije kod pojedinaca stoga je važno slijediti upute proizvođača te koristiti srebro i srebrove proizvode na siguran način.

Srebro se također koristi i za dobivanje srebrovih soli. Najvažnija srebrova sol je srebrov nitrat koji se koristi za galvansko posrebrivanje, u medicini te kao reagens u kemijskoj analizi (npr. argentometriji).

Primjenu srebra, njegovih legura i spojeva može se pronaći i u fotografskoj tehnici zbog svojstva halogenida srebra da se, pod utjecajem svjetlosti, reduciraju do metala. Velike svjetske količine srebra se koriste za izradu velikog broja vrsta fotografskog materijala. Ima visoku reflektivnost za vidljivu svjetlost, što ga čini korisnim u proizvodnji ogledala, fotografija i optičkih instrumenata. Legure srebra se u obliku tzv. tvrdih lemova koriste za lemljenje ugljičnih i legiranih čelika, slitina plemenitih metala, nikla, titana i bakra te njihovih slitina te spajanje niza teškotaljivih metala, a u nekim slučajevima čak i spajanje keramike.<sup>7,8,9</sup>

## **1.2. DISPERZNI I KOLOIDNI SUSTAVI**

### **1.2.1. Disperzni sustavi**

Disperzni sustavi smjese su dviju ili više tvari u kojima jedna tvar predstavlja disperznu fazu, a druga disperzno sredstvo. Disperzna faza je raspršena (dispergirana) u disperzno sredstvo. Disperzna faza i disperzno sredstvo mogu biti u sva tri agregatna stanja (kruto, plinovito,

tekuće). Ako je voda disperzno sredstvo, a disperzna faza neka druga čvrsta tvar usitnjena i raspršena u njoj, onda takav sustav nazivamo vodenom disperzijom.

Veličina čestica disperzne faze utječe na svojstva disperznog sustava. Prema veličini raspršenih čestica razlikuje se nekoliko vrsta disperznih sustava:

- suspenzije (grubo disperzni sustavi) – Heterogene smjese u kojima su čestice disperzne faze veće od 200 nm. S obzirom da takve čestice brzo sedimentiraju, moguće ih je odvojiti filtracijom ili dekantacijom.
- solovi (koloidno disperzni sustavi) – Veličina čestica disperzne faze kreće se od 1 do 200 nm. Čestice lebde u otopini. Naizgled bistre otopine, ali je prisutan Tyndallov efekt (koloidne čestice rasipaju zraku svjetlosti u svim smjerovima i tako je čine vidljivom).
- prave otopine (molekulske disperzni sustavi) – Čestice disperzne faze su manje od 1nm (raspršene do razine molekula ili iona). Mogu se odijeliti ultrafiltracijom kroz ultra filtre s veličinom pora oko  $10^{-6}$ cm.

Prema obliku čestica disperzne faze, disperzni sustavi mogu se podijeliti na nekoliko tipova:

- korpuskularno disperzni sustavi – Čestice su sfernog oblika.
- laminarno disperzni sustavi – Čestice su u obliku lamela i tankih listića.
- fibrilarno disperzni sustavi – Čestice su u obliku štapića i vlakana.

Omjer zbroja površina čestica disperzne faze i zbroja njihovih volumena predstavlja stupanj disperzije.

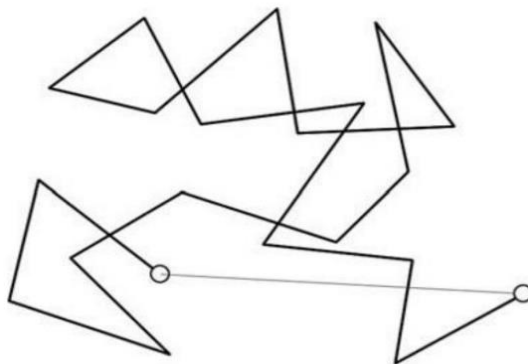
Stupanj disperzije i dimenzije čestica su obrnuto proporcionalni što znači da sitnije čestice imaju viši stupanj disperzije. Što je veći stupanj disperzije veća je i ukupna površina disperzne faze, a time je veća i površinska energija.

### **1.2.2. Koloidni sustavi**

Koloidi su podvrsta disperznih sustava u kojima je veličina čestica između 1 i 200 nm, iako ponekad koloidna svojstva mogu imati i čestice s promjerom do 50  $\mu$ m ili male čestice do 0,5 nm. Relativno su stabilni zbog toga što su čestice disperzne faze dispergirane u obliku koloidnih

micela, a to su nakupine malih molekula ili iona koje imaju koloidne dimenzije. Koagulacija se ne događa zbog odbijanja micela (imaju ionski ili hidratni sloj na površini).

Koloidne čestice ne mogu se odijeliti niti filtracijom niti sedimentacijom. Nisu uočljive optičkim mikroskopom jer su to jako male čestice. Za njih je karakteristično Brownovo gibanje (prikazano na slici 2.). Takvo gibanje je neprestano kaotično, a nastaje kao posljedica sudara čestica sa stijenkom, međusobnih sudara čestica s drugim molekulama ili atomima u disperznom sredstvu.



*Slika 2. Shematski prikaz Brownovog gibanja<sup>10</sup>*

Koloidni sustavi se prema veličini čestica dijele na monodisperzne (čestice jednake veličine) i polidisperzne (čestice različitih veličina). Prema obliku čestica dijele se na globularne (sferne), dvodimenzionalne (filmove) te jednodimenzionalne (igličaste). Kada se promatra ponašanje koloidnih čestica u disperznom sredstvu, razlikuju se liofobni, liofilni i asociirani koloidi. Kod liofobnih koloida se ne uočava afinitet disperzne faze prema disperznom sredstvu, dok je kod liofilnih koloida taj afinitet veoma izražen. Ako se radi o vodi kao disperznom sredstvu, tada disperzna faza može biti hidrofilna ili hidrofobna. Asociirani koloidni sustavi imaju afinitet prema polarnim ili nepolarnim otapalima.

Koloidne sustave s obzirom na agregatna stanja disperzne faze i disperznog sustava dijelimo na:

- čvrste pjene – plin dispergiran u krutini
- pjene – plin dispergiran u kapljevini
- čvrste emulzije – kapljevina dispergirana u krutini

- emulzije – kapljevina dispergirana u kapljevini
- tekući aerosoli – kapljevina dispergirana u plinu
- čvrste suspenzije – krutina dispergirana u krutini
- solovi – krutina dispergirana u kapljevini
- čvrsti aerosoli – krutina dispergirana u plinu
- gelovi – dispergirane koloidne tvari u koaguliranom obliku.

Na svojstva i stabilnost koloidnog sustava bitno utječe sposobnost koloida da adsorbira ione, atome ili molekule iz disperznog sredstva. Svojstva koloidnog sustava također ovise i o veličini dispergiranih čestica te o karakteru površine koja dolazi u kontakt s disperznim sredstvom.

Disperzija svjetlosti je karakteristično optičko svojstvo koloidnih sustava. Čestice koloidnog sustava, zbog ogiba i refleksije, raspršuju zraku svjetlosti tvoreći svjetlosni snop, a takva pojava poznata je i pod nazivom Tyndallov efekt (slika 3). Frekvencija svjetlosti i gustoća dispergiranih čestica utječu na količinu raspršenja. Trag svjetla nije vidljiv u pravim otopinama te se zbog toga nazivaju "optički praznim otopinama".



Slika 3. Tyndallov efekt za pravu otopinu i koloidni sustav<sup>11</sup>

Zbog svoje građe i adsorpcijskih svojstava koloidne čestice pokazuju i određena električna svojstva. U vodi se ponašaju kao električki nabijene čestice što je posljedica neravnomjerne statističke raspodjele na njihovoj površini te se odbijaju u vodi i zbog toga ne dolazi do njihove flokulacije. Najveći izvor kinetičke stabilnosti koloida je električni dvosloj koji se stvara oko

koloidne čestice. Električni naboj na granici faza se razdvaja kao posljedica asimetričnog djelovanja međumolekulskih sila.

Za dobivanje koloidnih sustava postoje dvije vrste metoda: disperzijska i kondenzacijska metoda. Korištenje disperzijskih metoda kreće od krute faze, taloga ili grubo disperznih suspenzija. Mljevenjem u koloidnom mlinu usitnjavaju se u vrlo fini disperzni prah. U prisustvu neznatnih količina peptizatora, grubo disperzne faze i talozi prelaze koloidno u otopinu. Korištenjem stabilizatora sprječava se ponovno stvaranje krupnijih čestica. Korištenje kondenzacijskih metoda zasniva se na grupiranju sitnijih čestica u krupnije, ali im i dalje dimenzije spadaju u područje koloidnih sustava. Radi se s dva otapala po principu da se otopljena tvar u jednom otapalu dovodi drugom otapalu u kojem je ta tvar netopljiva te dolazi do miješanja otapala. Dolazi do taloženja netopljivog produkta. Koloide je također moguće tvoriti reakcijama hidrolize, oksidacije, dvostruke izmjene i metodom električnog raspršivanja.<sup>12</sup>

### **1.3. KOLOIDNO SREBRO**

Nanotehnologija, jedno od najnovijih područja istraživanja u modernoj znanosti, donosi velike pomake u razvoju novih materijala i proučavanju njihovih svojstava, posebno kada je riječ o metalnim nanočesticama.

Srebro se ističe kao jedan od plemenitih metala koji je privukao ogromnu pozornost zbog svojih specifičnih karakteristika i zbog obećavajućih mogućnosti primjene u mnogim područjima kao što su kataliza, elektronika, antimikrobna zaštita, biomedicina, itd. Stvara dosta stabilne koloidne otopine u vodi, kao i veći dio plemenitih metala.

Koloidno srebro u sebi sadrži 2 oblika srebra: ioni srebra (75-99%) i čestice srebra (1-25%). Da bi pokazivala koloidni karakter, otopina ne može sadržavati samo ione srebra, dok idealnu koloidnu otopinu predstavlja otopina samo s česticama srebra. Veličina čestica i njihova raspodjela najviše utječu na kvalitetu koloidnog srebra.

Čestice većine komercijalnih koloida srebra imaju veličinu od 10 do 50 nm (što odgovara specifičnoj površini srebra 50-250 m<sup>2</sup>/g). U suspenziji nanočestice srebra daju boju koja varira između žute i smeđe, za razliku od srebra s većim česticama.

Nanočestice srebra imaju jako široku primjenu u različitim aspektima života:

- liječenje akni, dermatitisa, Inhibicija HIV-1
- molekularni pregled stanica raka
- antimikrobno djelovanje
- hidrogel za zamatanje rana
- premazivanje liječničke odjeće, kirurške mreže za rekonstrukciju zdjelice, zatvarača maske za disanje, zglobnih implanata, ortopedске čarape

Smatra se da koloidno srebro jača imunološki sustav i da djeluje kao prirodni antibiotik i zbog toga se ne smatra štetnim za ljude, biljke ili životinje ako se konzumira u dozvoljenim količinama u dozvoljenom vremenskom periodu. Srebrne čestice djeluju na način da ometaju stanični metabolizam bakterija, uništavajući enzime i oštećujući stanične membrane što rezultira smrću bakterija i sprječava daljnji rast i razmnožavanje. Zbog tih svojstava, koloidno srebro se koristilo kao dezinfekcijsko sredstvo u medicini za liječenje rana, infekcija i opekotina.

Ako se pojavi višak pohranjenog srebra u organizmu, dolazi do pojave argirije, odnosno do pojave plavičaste nijanse na koži i noktima. Ukoliko dođe do argirije, odmah se treba ili ublažiti konzumacija na određeni period ili u potpunosti prestati s konzumacijom koloidnog srebra.<sup>13</sup>

Nanotehnologija i primjena nanočestica srebra donose obećavajuće mogućnosti u mnogim područjima, ali potrebna su daljnja istraživanja i testiranja kako bi se bolje razumjeli njihovi učinci i iskoristile njihove prednosti na siguran i učinkovit način.

#### **1.4. METODE DOBIVANJA KOLOIDNOG SREBRA**

Koloidno srebro dobiva se različitim fizikalnim, kemijskim i biološkim metodama. Neke od metoda su: kemijska redukcija, fotokemijska redukcija, fizikalni proces, itd. Kao prekursori mogu se koristiti:  $\text{AgNO}_3$ , Ag žice,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , itd. Za reducens se može koristiti: DMF (dimetilformamid), natrijev borohidrid, parafin, hidrazin, etilen glikol, X – zrake, UV – svjetlost,

itd. Stabilizatori u tim procesima mogu biti: DDA (dodekanska kiselina), surfaktin, oleilamin, natrijev citrat, itd.

#### **1.4.1. Fizikalne metode**

Jednolika raspodjela nanočestica te odsutnost onečišćenja otapala predstavljaju prednosti fizikalnih metoda u odnosu na kemijske. Kao najvažniji fizikalni postupci za dobivanje koloidnog srebra spominju se isparavanje-kondenzacija i laserska ablacija, a od ostalih su značajne još i litografija, gama iradijacija te električna iradijacija.

Za fizikalnu sintezu nanočestica srebra koristi se cijevna peć pri atmosferskom tlaku i zbog toga posjeduje određene nedostatke. Treba joj dosta vremena da postigne toplinsku stabilnost. Trošenjem velike količine energije povećava temperaturu oko izvornog materijala, a zauzima i veliku površinu. Izbjegavanje navedenih problema može se postići upotrebom manjeg keramičkog grijača za isparavanje izvornih materijala. U blizini grijače površine temperaturni gradijent je vrlo strm u odnosu na onaj u cijevnoj peći što omogućuje hlađenje pare koja isparava.

Prednost laserske ablacije u odnosu na druge fizikalne metode je odsutnost kemijskih reagensa u otopini, što znači da je metalni koloid dobiven ovom metodom čist i nekontaminiran za daljnje primjene. Valna duljina lasera, trajanje ablacije i trajanje laserskih impulsa te još pojedini parametri utječu na učinkovitost laserske ablacije i karakteristike dobivenih nanočestica.<sup>14,15,16</sup>

#### **1.4.2. Kemijske metode**

Najčešće se koloidno srebro dobiva kemijskom redukcijom srebrovog nitrata s različitim organskim te anorganskim reducensima. Kao reducens se može koristiti veliki broj tvari, spojeva i reagensa kao što su: elementarni vodik, natrijev borohidrid, natrijev citrat, eriokrom crno T, DMF i dr. U nekim slučajevima potrebno je korištenje stabilizatora koji ograničavaju rast čestica a ujedno i spriječavaju njihovu aglomeraciju i sedimentaciju.

Najlakše topljiva sol srebra je  $\text{AgNO}_3$ , odnosno srebrov nitrat, što je čini najčešće korištenom soli za proces kemijske redukcije i nastajanje koloidnog srebra. Reducensi reduciraju srebrove

ione u elementarno srebro. Nakon redukcije dolazi do aglomeracije u oligomerne klastere koji dovode do formiranja koloidnih čestica srebra.

Od ostalih kemijskih metoda, za dobivanje koloidnog srebra, koriste se još i metode gama zračenja, fotokemijske metode, metode elektronskog zračenja, sintetske biološke metode, itd.<sup>14,15,16</sup>

### **1.4.3. Biološke metode**

Potencijal biljaka kao izvor lijekova istraživani su kroz duži vremenski period. Kroz povijest izolirano je oko 8000 prirodnih antibiotika širom svijeta te su sintetizirani i istraženi. Zaključeno je da posjeduju jaku biološku aktivnost.

Razne kemijske i fizikalne metode dobivanja nanočestica se smatraju skupima i potencijalno opasnim za okoliš zbog toga što se tijekom procesa upotrebljavaju toksične i opasne kemikalije koje predstavljaju veliki rizik za okoliš. Shodno tome, počelo se s istraživanjem sigurnijih alternativa za dobivanje nanočestica. Istraživanja su pokazala da živi organizmi (bakterije, gljivice, alge, biljke, biomasa) imaju veliki potencijal za proizvodnju nanočestica metala. Mikroorganizmi se i dalje istražuju za unutar i izvanstaničnu sintezu metalnih nanočestica. Pojedini sojevi bakterija učinkovito su korišteni za sintezu nanočestica srebra, no biljke imaju veliku prednost jer su lako dostupne, a imaju i velik spektar aktivnih funkcijskih skupina koje potiču redukciju srebrovih iona.

Zadnjih nekoliko godina, sve se više pojavljuje i spominje "zelena kemija" kao ekološki prihvatljiviji pristup kojem je cilj smanjenje i uklanjanje štetnih utjecaja na okoliš koji se pojavljuju tijekom proizvodnje.

Zbog sve veće potrebe za razvijanjem ekološki učinkovitijih tehnologija pri sintezi materijala, biosinteza nanočestica privlači sve značajniju pažnju. Stoga je sve češće istraživana zelena sinteza koja kao reducense koristi prirodne spojeve kao što su med, ekstrakt mirisne metvice, bijeli šećer, šećer dobiven iz kukuruza, sericin dudovog svilca, itd. Zelena sinteza je metoda u kojoj nema potrebe za korištenjem visokih tlakova, temperatura i energija ili toksičnih materijala te u odnosu na kemijske i fizikalne metode omogućuje napredak u istraživanju nanočestica. To je čini ekološki prihvatljivom i isplativom metodom. Ove metode su komercijalno prihvatljive,



učinkovite te se priprava nanočestica postiže bez toksičnih supstanci. Različite metalne nanočestice kao što su zlato, srebro, bakar, platina, cink, nikal, titanov oksid i magnetit su sintetizirane pomoću prirodnih resursa te istraživane.

Med je također iznimno kvalitetna tvar koji se može koristiti za zelenu sintezu koloidnog srebra iako njegova primjena još nije u potpunosti istražena. Prirodni med sadrži mnoge vitamine i minerale korisne za čovjeka. Ima izvanredna ljekovita svojstva (antibakterijsko, protuupalno, analgetska, i dr.) koja su važnija nego činjenica da se med koristi i kao hrana. Također, med sadrži i mnoge sastojke koji mogu spriječiti rak zbog svojih antioksidativnih svojstava. Med se koristi kao reducens iona srebra u elementarno srebro. Kvaliteta i sastav meda s obzirom na sadržaj ugljikohidrata (glukoza, fruktoza, saharoza i maltoza) u velikoj mjeri ovise o lokaciji proizvodnje. Tako slično se po porijeklu razlikuju i razina kiselosti meda, sadržaj vode, okus i miris, konzistencija i bistrina.<sup>17,18,19</sup>

## **1.5. KARAKTERIZACIJA SREBRA**

Pojam karakterizacije srebra uključuje različite parametre koji opisuju njegova svojstva. U karakterizaciji koloidnog srebra često se koriste neke osnovne karakteristike kao što su: veličina čestica, koncentracija, stabilnost, morfologija, optička svojstva i zeta potencijal. Kombinacija različitih tehnika omogućuje detaljnu analizu koloidnog srebra i optimizaciju njegove primjene u različitim područjima. Postoje mnogobrojne metode karakterizacije i metode procjene veličine koloida kao što su: praćenje napona i jakosti struje, PWHM (Peak Width at Half Maximum) ili FWHM (Full Width at Half Maximum) metoda, DLS analiza (Dynamic Light Scattering), PCS analiza (Photon Correlation Spectroscopy), XRD analiza (X-ray diffraction), AFM analiza (Atomic-Force Microscopy), atomska emisijska spektrometrija, uz korištenje brojnih uređaja kao što su PWT mjerač (Pure Water Tester), TDS mjerač (Total Dissolved Solids), UV/Vis spektrofotometar, TEM, itd.

Kod praćenja napona i jakosti struje koristi se Faradayev zakon iz kojeg se može dobiti podatak o broju iona srebra u otopini. PWT mjerač se koristi za procjenu količine srebrovih iona mjerenjem vodljivosti, dok se TDS mjeračem mjerenjem količine otopljenih minerala u otopini određuje koncentracija srebra.

UV-Vis spektrofotometar se upotrebljava za procjenu veličine čestica srebra. Spektrogram se analizira PWHM ili FWHM metodom koje se također mogu koristiti za procjenu raspodjele čestica u otopini. Raspodjela i veličina čestica su veće što je pik širi. DLS analiza se upotrebljava za procjenu veličine čestica, dok prikaz disperzije čestica u otopini daje PCS analiza.

Atomskom emisijskom spektrometrijom određuje se stvarna koncentracija srebra u otopini. TEM, odnosno transmisijski elektronski mikroskop, koristi se za određivanje veličine i oblika čestica srebra. XRD analizom se provjerava čistoća dobivenih čestica, dok se AFM analizom dobiva pregled raspodjele veličina čestica. Navedene metode zahtjevaju skupu opremu potrebnu za provedu stoga se češće koriste metode procjene.

U pravilu napredne metode jesu točnije, pa i bolje, ali se u industriji zbog potrebe kontinuiranih mjerenja češće upotrebljavaju jeftinije metode.<sup>2,10,20</sup>

## 2. EKSPERIMENTALNI DIO

### 2.1. KEMIKALIJE I UREĐAJI

U ovom radu korištene kemikalije su:

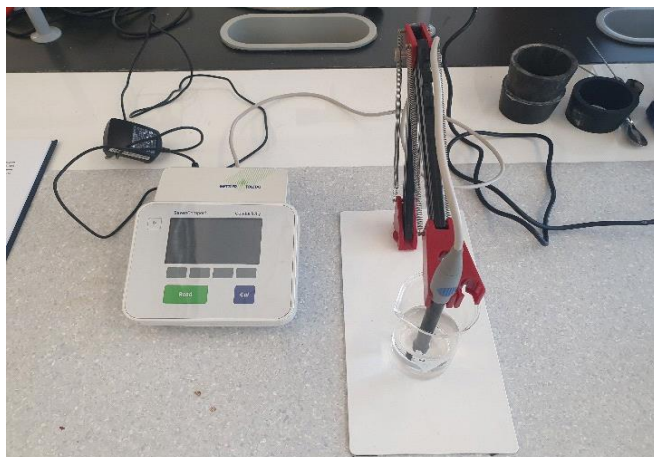
- srebrov nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) p.a. tvrtke T.T.T. (Sveta Nedjelja, Hrvatska)
- ultra čista voda, specifične električne provodnosti  $1 \mu\text{S cm}^{-1}$
- domaći cvjetni med tvrtke Apimel d.o.o (Višnjevac, Hrvatska)
- 10% - tna otopina NaOH.

Na slici 4. prikazan je med tvrtke Apimel d.o.o (Višnjevac, Hrvatska).



Slika 4. Uzorak domaćeg cvjetnog meda

Na slikama 5, 6 i 7 su prikazani analitička vaga, konduktometar za mjerenje provodnosti i pH - metar za mjerenje pH vrijednosti, uređaji korišteni u eksperimentu. Baždarenje pH – metra vršilo se pufer otopinama od  $\text{pH} = 4$  i  $\text{pH} = 7$ , a elektroda se čuva u 3 molarnoj KCl.



Slika 5. Konduktometar (Metler Toledo Seven Compact)



Slika 6. Analitička vaga, Kern, ALJ 220 - 4



Slika 7. pH – metar, Hanna, Edge

## 2.2. PRIPRAVA OTOPINA I SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA

Za provedbu sinteze koloidnog srebra pripremljene su otopine srebrova nitrata i cvjetnog meda. Izvagano je 0,0171 g srebrovog nitrata i otopljeno u 100 mL ultra čiste vode. Zatim se izvagalo 30,0527 g domaćeg meda i otopilo u 80 mL ultra čiste vode miješanjem na magnetskoj miješalici. Otopini meda izmjerena je pH vrijednost i specifična električna provodnost ( $\text{pH} = 4,53$ ,  $\sigma = 133,9 \mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Sinteza koloidnog srebra provedena je reakcijom kemijske redukcije srebrovog nitrata uz pomoć meda.

Na slici 8. prikazan je proces otapanja meda u ultra čistoj vodi uz miješanje magnetnom miješalicom.



Slika 8. Proces otapanja meda u ultra čistoj vodi

Pripremljeno je 5 otopina jednake koncentracije otopine srebrovog nitrata (20 mL) i otopine meda (15 mL). Svakoj otopini se dodala različita količina 10% - tne vodene otopine NaOH kako bi se postiglo redom pH = 6, 7, 8, 9 i 10.

Otopina 1: pH = 6 ,  $\sigma = 189,1 \mu\text{S/cm}$

Otopina 2: pH = 7,  $\sigma = 195,8 \mu\text{S/cm}$

Otopina 3: pH = 8,  $\sigma = 210 \mu\text{S/cm}$

Otopina 4: pH = 9,  $\sigma = 244 \mu\text{S/cm}$

Otopina 5: pH = 10,  $\sigma = 662 \mu\text{S/cm}$

Na slikama 9 i 10 su prikazane otopine prije i poslije namještanja pH vrijednosti dodavanjem vodene otopine NaOH.



*Slika 9. Otopine prije namještanja pH vrijednosti*



*Slika 10. Otopine poslije namještanja pH vrijednosti*

Nakon dodavanja NaOH i namještanja pH vrijednosti otopinama te provedenog testiranja Tyndallovog efekta, otopine su pohranjene na tamno i suho mjesto prije karakterizacije nanočestica srebra.

## 2.3. APARATURA ZA KARAKTERIZACIJU KOLOIDNOG SREBRA

### 2.3.1. Transmisijski elektronski mikroskop

Tijekom karakterizacije dobivenih koloida srebra korišten je transmisijski elektronski mikroskop marke JEOL JEM - 1400 Flash (Japan) te je prikazan na slici 11. Koristi se za određivanje oblika i veličine čestica nastalih koloida. TEM se koristi u širokom rasponu područja, kao što su biologija, nanotehnologija, polimeri i napredni materijali. Kako bi zadovoljio te potrebe, novi elektronski mikroskop od 120 kV "JEM-1400 Flash" opremljen je sCMOS kamerom visoke osjetljivosti, sustavom za montažu ultraširokog područja i funkcijom povezivanja slike OM (optički mikroskop). "Matataki Flash", JEOL-ova inovativna sCMOS kamera visoke osjetljivosti posjeduje visoku brzinu kadrova. Ova snažna značajka omogućuje stjecanje oštih TEM slika. Kombinirana upotreba s "Matataki Flash" sCMOS kamerom omogućuje automatsko stjecanje panoramskih slika bez ograničenja broja piksela.



*Slika 11. Transmisijski elektronski mikroskop marke JEOL JEM - 1400 Flash (Japan)<sup>21</sup>*

### 2.3.2. UV – Vis spektrofotometar

Uređaj prikazan na slici 12. se zove UV–Vis spektrofotometar a koristi se za određivanje apsorbancije nastalih koloida uz korištenje Agilent ksenonske lampe kao izvor svjetlosti. Mjerenja se obavljaju bez fotodegradacije uzoraka. Radi se s različitim tekućim i krutim uzorcima. Softver uređaja može se prilagoditi različitim zahtjevima analize. Za preciznija mjerenja u djeliću sekunde uređaj koristi senzor na osnovi optičkih vlakana. Visoko rezolucijski rezultati garantiraju precizna mjerenja malih volumena i važnih uzoraka. Područje mjerenja za manje od tri sekunde nalazi se u rasponu od 190 do 1100 nm.



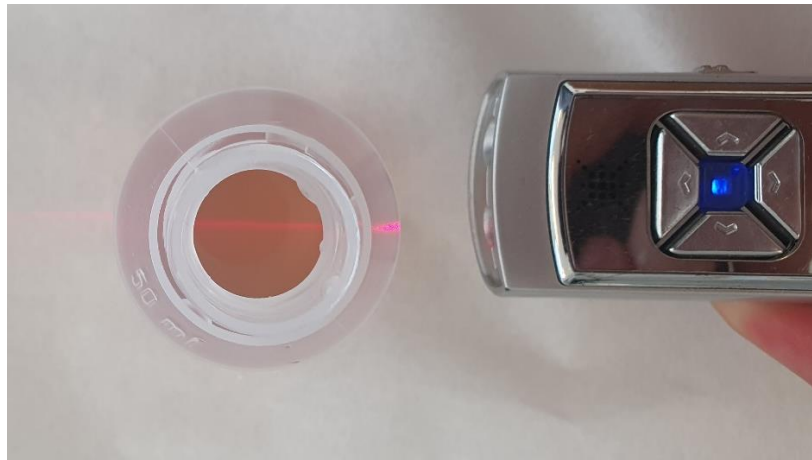
*Slika 12. UV-Vis spektrofotometar Agilent Cary 60 UV-Vis Spectrophotometer (SAD)*



### 3. REZULTATI I RASPRAVA

#### 3.1. PROCJENA INTENZITETA TYNDALLOVA EFEKTA

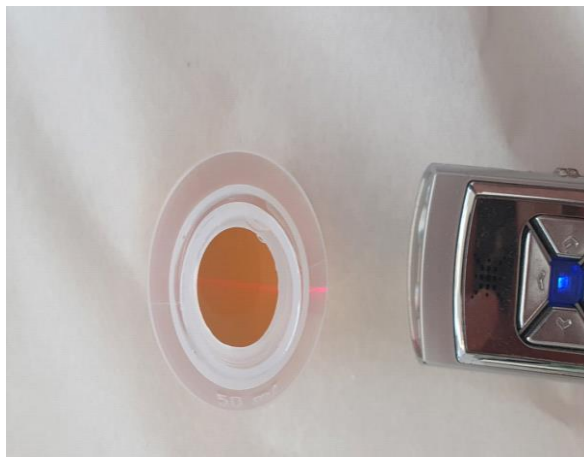
Prije pohranjivanja otopina na suho i tamno mjesto, provelo se testiranje Tyndallovog efekta, kao što je prikazano na slikama 13, 14, 15, 16 i 17.



*Slika 13. Tyndallov efekt za otopinu pH = 6*



*Slika 14. Tyndallov efekt za otopinu pH = 7*



*Slika 15. Tyndallov efekt za otopinu pH = 8*



*Slika 16. Tyndallov efekt za otopinu pH = 9*



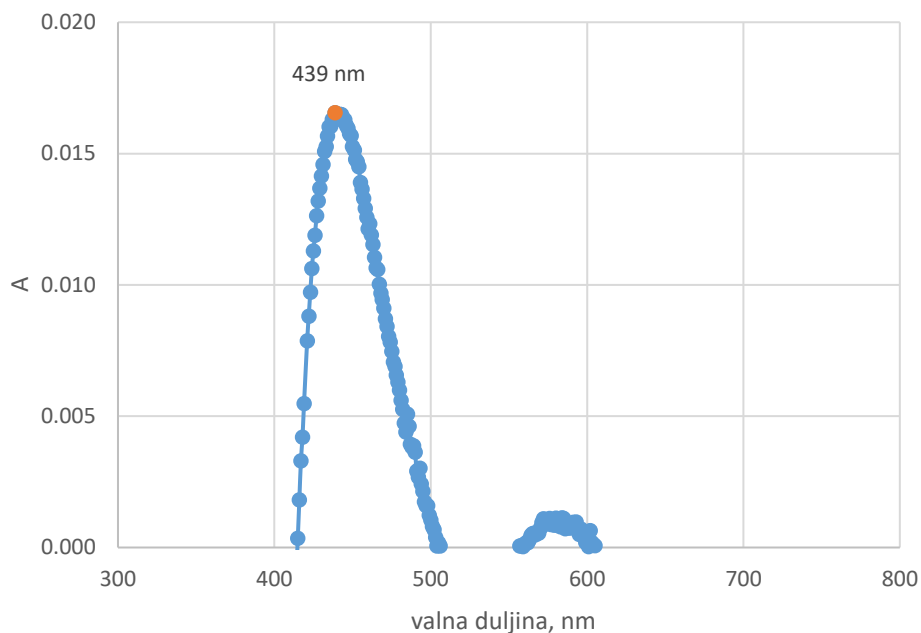
*Slika 17. Tyndallov efekt za otopinu pH = 10*

U prve četiri otopine uočava se Tyndallov efekt, dok se u posljednjoj otopini ( pH = 10) ne uočava što znači da u njoj nije nastala određena količina koloidnih čestica koje bi pokazivale efekt. Različiti intenziteti laserske zrake upućuju na različite veličine čestica srebra u otopinama.

### 3.2. UV-VIS I VELIČINA ČESTICA

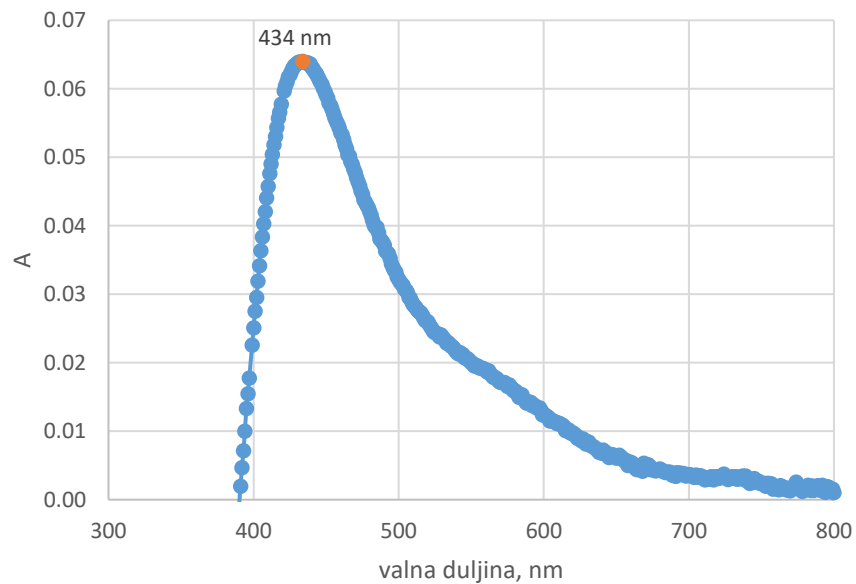
Određivala se apsorbancija dobivenih koloida u valnom području od 300 do 600 nm. Za određivanje se koristio UV-Vis spektrofotometar. Transmisijski elektronski mikroskop je bio upotrijebljen za procjenu veličine čestica koloida.

Rezultati UV-Vis spektroskopije pokazali su pojavu apsorpcijskih spektara s oštrim vrhovima kod svih uzoraka (slike 18 - 22). Apsorpcijski maksimumi uočeni su pri valnim duljinama 422 – 453 nm za uzorke sintetizirane pri pH vrijednostima 6, 7, 8, 9 i 10. Intenziteti apsorbancije za prva tri uzorka su vrlo maleni i iznose oko 0,05, dok je za preostala dva uzorka između 4 i 5. Iz ovog se može zaključiti da lužnata sredina pogoduje većoj koncentraciji koloidnog srebra sintetiziranog pomoću cvjetnog meda.

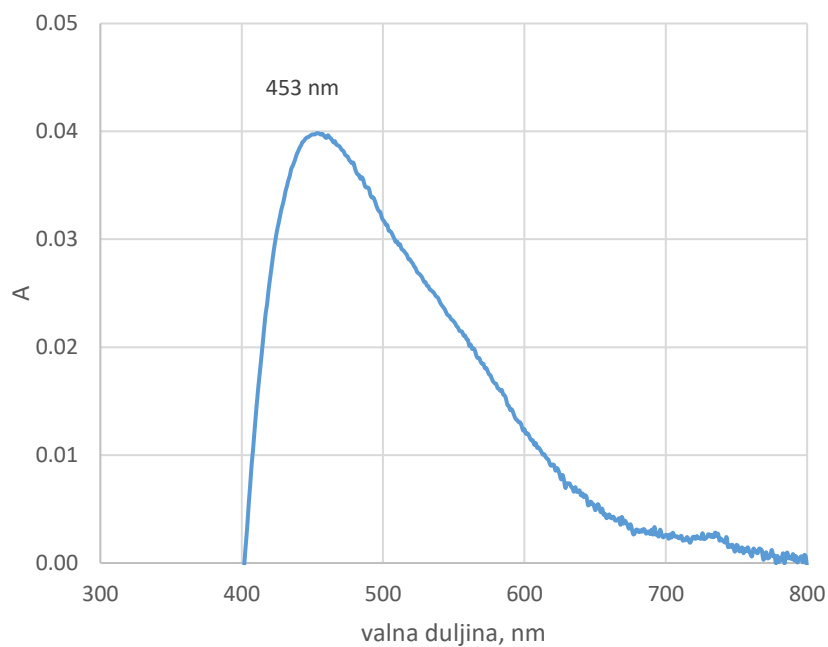


Slika 18. Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobiven pri pH = 6

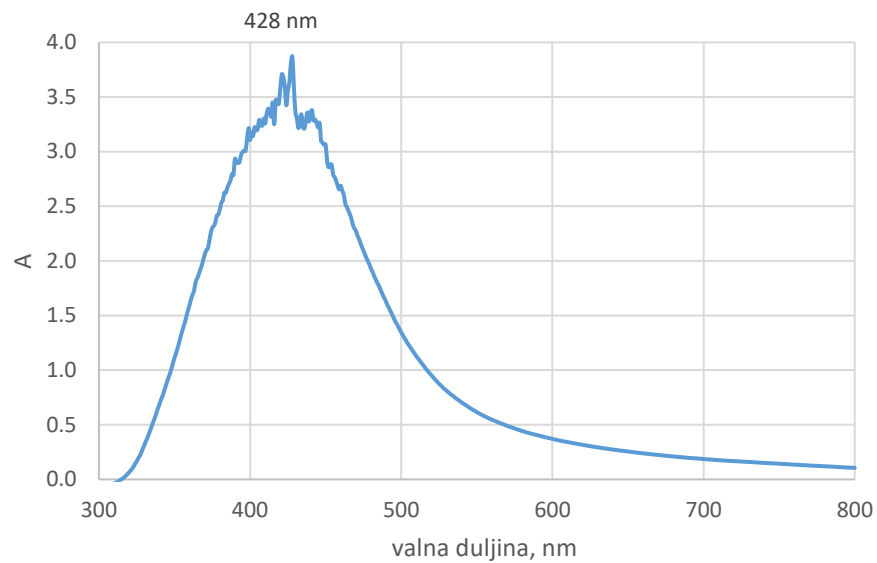
Isto tako uočeno je pomicanje apsorpcijskih maksimuma prema nižim vrijednostima valnih duljina povišenjem pH vrijednosti tijekom sinteze.



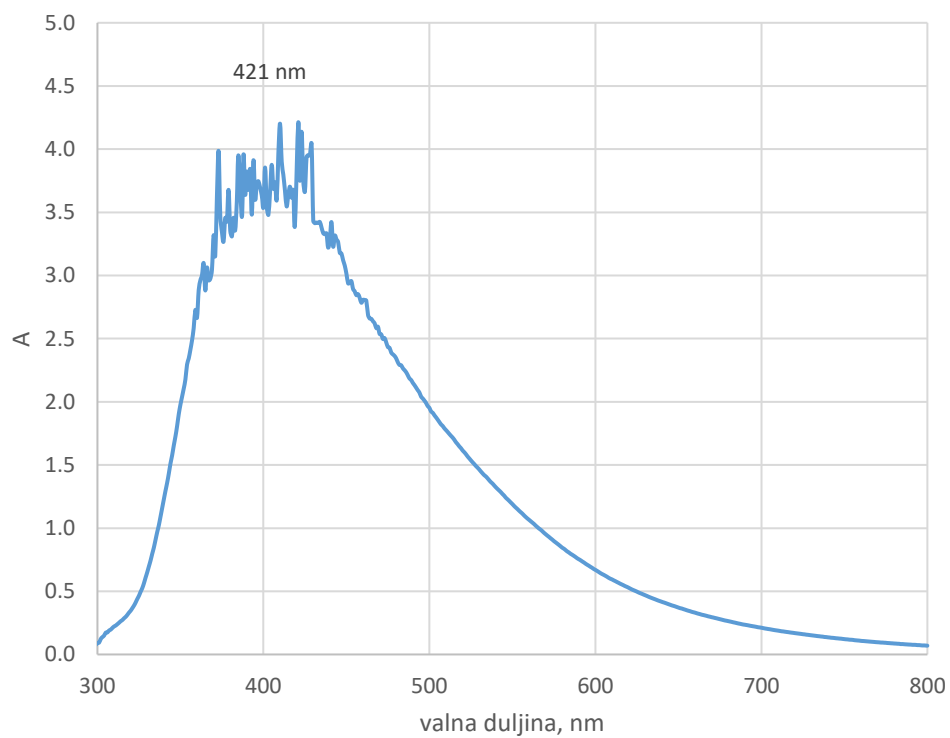
Slika 19. Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobiven pri pH = 7



Slika 20. Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobiven pri pH = 8



Slika 21. Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobiven pri pH = 9



Slika 22. Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobiven pri pH = 10

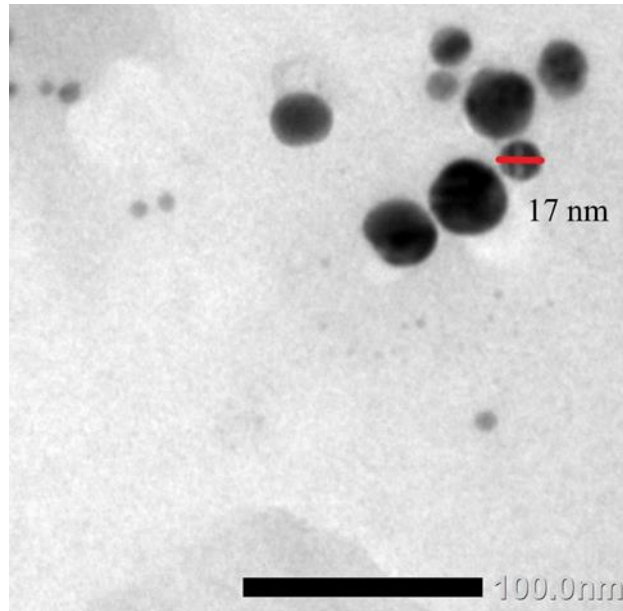
Male čestice srebra do 50 nm imaju oštri pik apsorpcije blizu 400 nm, dok veće čestice (100–200 nm) daju širi vrh s apsorpcijskim maksimumima koji se pomiče prema manjim valnim duljinama. Osim veličine i oblika čestica, koncentracija čestica ima utjecaj na boju i pojavu apsorpcijskih maksimuma. Naime, boja uzoraka tijekom eksperimenta kretala se od svijetložute za uzorak sintetiziran pri pH = 6, narančaste boje za uzorke sintetizirane pri pH = 7 i pH = 8, smeđe boje pri pH = 9 i crne za uzorak pri pH = 10 (slika 10).

Veličina čestica srebra procijenjena je PWHM metodom. Izmjerene širine pikova na polovici apsorpcijskog maksimuma dane su u tablici 1. PWHM metoda procjene veličine čestica srebra zasniva se na znanstvenom radu S. D. Solomona i suradnika<sup>22</sup> koji su tijekom istraživanja transmisijskim elektronskim mikroskopom pokazali da je pri apsorpcijskom maksimumu oko 400 nm, veličina koloidnih čestica srebra 10-14 nm pri širini pika od 50 do 70 nm.

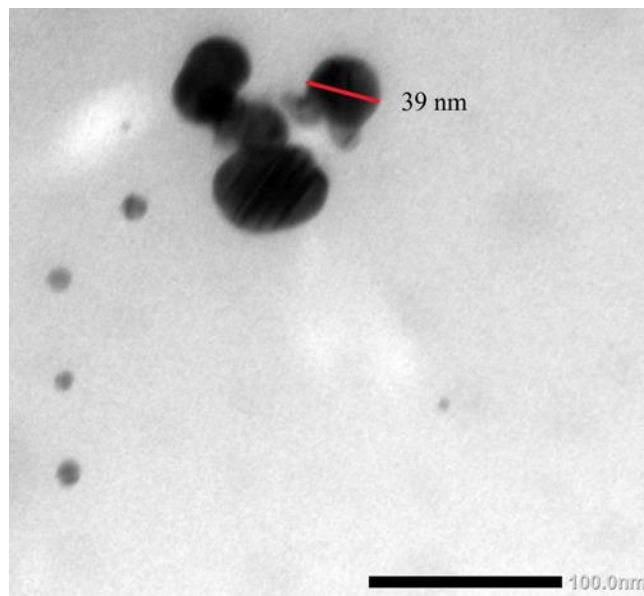
Tablica 1. Širina pika na polovici apsorpcijskog maksimuma

Uzorak	Širina pika, nm	Apsorpcijski maksimum, nm	Procijenjena veličina srebra, nm
1 (pH = 6)	48	439	10
2	95	434	35
3	138	453	60
4	114	428	50
5 (pH = 10)	143	421	65

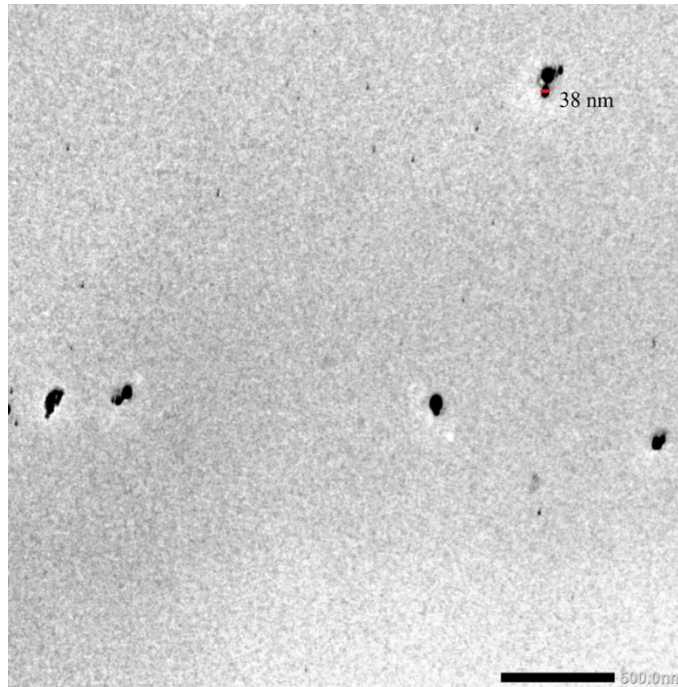
Oblik i izgled čestica srebra ispitan je primjenom TEM-a. Uzorci su pripremljeni stavljanjem kapi uzorka na bakrenu rešetku obloženu Formvar polimerom. Uzorak je osušen na zraku pri sobnoj temperaturi. Na slikama 23-25 može se uočiti da su sve ispitivane nanočestice srebra sferičnog oblika.



*Slika 23. TEM slika koloidnog srebra pri pH = 6*



*Slika 24. TEM slika koloidnog srebra pri pH = 8*



*Slika 25. TEM slika koloidnog srebra pri pH = 9*

Prosječna veličina nanočestica srebra kod uzoraka koloidnog srebra sintetiziranog pri pH = 6, pH = 8 i pH = 9 bila je 17, 39 i 38 nm. Ako se usporede ove izmjerena vrijednost s procijenjenim vrijednostima dobivenim PWHM metodom, može se uočiti relativno dobro slaganje rezultata. TEM fotografije ostalih uzoraka nisu dobivene zbog poteškoća tijekom TEM analize. Naime, došlo je do puknuća nosača na kojima su se nalazili uzorci koloidnog srebra i nije bilo moguće snimiti uzorke sintetizirane pri pH = 7 i pH = 10.



## 4. ZAKLJUČAK

Na osnovi dobivenih rezultata i rasprave može se zaključiti:

- Domaći cvjetni med pogodno je redukcijsko sredstvo za sintezu koloidnog srebra.
- Svi uzorci pokazali su pojavu oštih apsorpcijskih maksimuma između 420-450 nm čime je dokazano nastajanje nanočestica srebra.
- Pomoću PWHM metode procjenjena je veličina nanočestica srebra za sve uzorke i bila je u rasponu od 10-65 nm.
- TEM analizom potvrđeno je dobivanje sferičnih nanočestica srebra s prosječnom veličinom čestica od 17-39 nm.

## 5. LITERATURA

1. *A. Habuš, D. Stričević, S. Liber*, Opća kemija 2, Profil, Zagreb, 2007.
2. *P. Dabić, D. Barbir*, Laboratorijske vježbe: Novi anorganski materijali, interna skripta, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.
3. URL: <https://www.vasezdravlje.com/bolesti-i-stanja/nova-era-primjene-srebra-u-medicini> (18.07.2022.).
4. *D. Nöthig Hus, M. Herak*, Opća kemija 2, 1. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1998.
5. National Center for Biotechnology Information, URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23954> (17.07.2022.).
6. URL: <https://www.eurolab.net/images/element-analizleri-gumus-%28ag%29.jpg> (17.07.2022.).
7. URL: <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ag/index.html> (17.07.2022.).
8. URL: <https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/srebro.pdf> (17.07.2022.).
9. URL: [srebro | Hrvatska enciklopedija](#) (17.07.2022.).
10. *G. M. Kontogeorgis, K. Søren*, Introduction to applied colloid and surface chemistry, John Wiley & Sons, Chichester, 2016.
11. URL: [https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQcYCYleOo8u5HvLeqz\\_A78HH4HkoyjkLbgq1f7ytEeTTe1-6avz9FOR6ZGijSK7L5uZK4&usqp=CAU](https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQcYCYleOo8u5HvLeqz_A78HH4HkoyjkLbgq1f7ytEeTTe1-6avz9FOR6ZGijSK7L5uZK4&usqp=CAU) (17.07.2022.).
12. *R. Brdička*, Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1969., 740-783.
13. *B. A. Radman*, Green synthesis of silver nanoparticles using the extraction of some plants leaves, Al-Baydha University Journal (BUJ), 2 (2020), str. 177 - 185.
14. *H. Korbekandi, S. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, S. Iravani*, Synthesis of silver nanoparticles: Chemical, physical and biological methods, Research in Pharmaceutical Sciences 9 (2014), str. 385-406.
15. *G. Erdal, R. Güzel*, Synthesis of silver nanoparticles, Intech Open, Rijeka, (2018)
16. *T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, M. Tsuji*, Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size, Applied Surface Science, 202 (2002), str. 80-85.

17. *H. Haiza, A. Azizan, Aizat Hazwan Mohidin, D.S.C. Halin*, Green synthesis of silver nanoparticles using local honey, *Nano Hybrids*, 4 (2013), 87-98, 2013., doi: <http://www.scientific.net/NH.4.87> .
18. *N. M. El-Deeb, I. M El-Sherbiny, M. R El-Aassar, El. E Hafez*, Novel trend in colon cancer therapy using silver nanoparticles synthesized by honey bee, *J Nanomed Nanotechnol*, ISSN: 2157-7439 JNMNT, 6 (2015.), str. 1 - 6, doi: <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7439.1000265>.
19. *I. B. Obot, S. A. Umoren, A. S. Johnson*, Sunlight-mediated synthesis of silver nanoparticles using honey and its promising anticorrosion potentials for mild steel in acidic environments, *J. Mater. Environ. Sci.* 4(6) (2013) 1013-1018, ISSN : 2028-2508.
20. *A. Šileikaitė, J. Puišo, I. Prosyčėvas, S. Tamulevičius*, Investigation of Silver Nanoparticles Formation Kinetics During Reduction of Silver Nitrate with Sodium Citrate, *Material Science (Medžiagotyra)*, 15 (2009) 21-27.
21. URL: [JEM-1400Flash Electron Microscope | Products | JEOL Ltd.](#) (04.07.2023.)
22. *S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz*, Synthesis and study of colloidal silver, *JCE*, 84 (2007) 322-325.