

# Zelena sinteza koloidnog srebra pomoću meda i karuba gume

---

Šarić, Doris

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

*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:167:198047>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-25**

*Repository / Repozitorij:*

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



UNIVERSITY OF SPLIT



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

**ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA POMOĆU MEDA  
I KARUBA GUME**

**ZAVRŠNI RAD**

**DORIS ŠARIĆ**

**Matični broj: 960**

**Split, listopad 2016.**



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

**ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA POMOĆU MEDA  
I KARUBA GUME**

**ZAVRŠNI RAD**

**DORIS ŠARIĆ**

**Matični broj: 960**

**Split, listopad 2016.**



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

**GREEN SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER WITH  
HONEY AND CAROB GUM**  
**BACHELOR THESIS**

**DORIS ŠARIĆ**

**Parent number: 960**

**Split, October 2016.**

## TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

**Sveučilište u Splitu**

**Kemijsko-tehnološki fakultet**

**Preddiplomski studij kemijske tehnologije**

**Znanstveno područje:** Tehničke znanosti

**Znanstveno polje:** Kemijsko inženjerstvo

**Tema rada** je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta održanoj dana 09. prosinca 2015.

**Mentor:** prof. dr. sc. Pero Dabić

**Pomoć pri izradi:**

### ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA POMOĆU MEDA I KARUBA GUME

Doris Šarić, broj indeksa 960

**Sažetak:** Radi moguće primijene koloidnog srebra u medicini kao učinkovitog antibakterijskog sredstva iznalaze se metode pripreme koloidnog srebra prirodnim reducensima, neškodljivim za zdravlje ljudi, a koji često i sami imaju pozitivni zdravstveni učinak. U radu je ispitivana priprema koloidnog srebra redukcijom iona srebra iz otopine pomoću natrijeva borohidrida,  $\text{NaBH}_4$ . Na ovaj način dobiveni koloid srebra poslužio je kao standardni uzorak za usporedbu s pripremljenim koloidima pomoću meda i uz dodatak karuba gume. Za "zelenu" sintezu koloidnog srebra primijenjen je med od klena s područja Međimurja, a kao zaštitno sredstvo, koje zaustavlja rast koloida srebra korištena je karuba guma, ekstrahirana iz sjemenki rogača. Pripremljeni koloidi srebra ispitani su na intenzitet Tyndallovog efekta propuštanjem laserske zrake te UV-Vis spektrofotometrom u području od 300-600 nm. Dobiveni spektrogrami ukazuju na postojanje karakterističnog pika kod svih koloida, ali s različitim intenzitetom i na različitim valnim duljinama svjetlosti ovisno o koncentraciji primijenjenog reducensa.

**Ključne riječi:** Zelena sinteza, koloidno srebro, sjemenke rogača, med

**Rad sadrži:** 46 stranica, 44 slike, 2 tablice, 17 literaturnih referenci

**Jezik izvornika:** hrvatski

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1) Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor- predsjednik

2) Doc. dr. sc. Damir Barbir - član

3) Prof. dr. sc. Pero Dabić – član – mentor

Datum obrane: 27. listopada 2016.

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

## BASIC DOCUMENTATION CARD

### BACHELOR THESIS

**University of Split**

**Faculty of Chemistry and Technology Split**

**Undergraduate Study of Chemical Technology**

**Scientific area:** Technical science

**Scientific field:** Chemical engineering

**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 04 (09. December 2015)

**Mentor:** Pero Dabić, PhD, full prof.

**Technical assistance:**

GREEN SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER WITH HONEY AND CAROB GUM

Doris Šarić. Indeks number 960

**Abstract:** As possible applications of colloidal silver in medicine as an effective antibacterial agents, there are found lot of methods of preparation of colloidal silver with natural reducing agents, harmless for human health, which often have a positive health effect. The paper examined the efficiency of preparation of colloidal silver by reduction of silver ions from the solution with sodium borohydride,  $\text{NaBH}_4$ . With this method, the silver colloids were used as a standard sample for comparison with the colloids that are prepared by using honey and carob gum. Green synthesis of colloidal silver were applied honey of the Međimurje, and as a protective agent, was used carob gum which stops the growth of colloidal silver, extracted from the seeds of the carob. Silver colloids were tested for intensity Tyndall effect by passing the laser ray and UV-Vis spectrophotometer in the range of 300-600 nm. Received spectrograms show the existence of a characteristic peak of the colloid, but with different intensities and different wavelengths of light depending on the concentration of the applied reducing agent.

**Keywords:** green synthesis, colloidal silver, carob gum, honey

**Thesis contains:** 46 pages, 44 figures, 2 tables, 17 references

**Original in:** Croatian

**Defence committee:**

1) Miroslav Labor, Ph D, assist. prof. – chair person

2) Damir Barbir, Ph D, assist. prof. – member

3) Pero Dabić, Ph D, full prof. – supervisor

Defence date: October 27, 2016.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and

Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

## ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Ekstrahirati karuba gumu iz 100 g sjemenki rogača.
2. Provesti sintezu koloidnog srebra kemijskom redukcijom iz otopine srebrova nitrata uz  $\text{NaBH}_4$  pri 20 °C.
3. Provesti sintezu koloidnog srebra redukcijom iona srebra pomoću meda. Pripravljenim koloidima dodati 5% karuba gume.
4. Procijeniti intenzitete Tyndallovog efekta u dobivenim koloidima te odrediti absorbanciju UV-Vis spektrofotometrom u području valnih duljina od 300-600 nm.
5. Obradom rezultata spektrofotometrije procijeniti veličinu koloidnih čestica.

## SAŽETAK

Radi moguće primjene koloidnog srebra u medicini kao učinkovitog antibakterijskog sredstva iznalaze se metode pripreme koloidnog srebra prirodnim reducensima, neškodljivim za zdravlje ljudi, a koji često i sami imaju pozitivni zdravstveni učinak.

U radu je ispitivana priprava koloidnog srebra redukcijom iona srebra iz otopine pomoću natrijeva borohidrida,  $\text{NaBH}_4$ . Na ovaj način dobiveni koloid srebra poslužio je kao standardni uzorak za usporedbu s pripremljenim koloidima pomoću meda i uz dodatak karuba gume.

Za "zelenu" sintezu koloidnog srebra primijenjen je med od klena s područja Međimurja, a kao zaštitno sredstvo, koje zaustavlja rast koloida srebra korištena je karuba guma, ekstrahirana iz sjemenki rogača.

Pripremljeni koloidi srebra ispitani su na intenzitet Tyndallovog efekta propuštanjem laserske zrake te UV-Vis spektrofotometrom u području od 300-600 nm. Dobiveni spektrogrami ukazuju na postojanje karakterističnog pika kod svih koloida, ali s različitim intenzitetom i na različitim valnim duljinama svjetlosti ovisno o koncentraciji primijenjenog reducensa.

## SUMMARY

As possible applications of colloidal silver in medicine as an effective antibacterial agents, there are found lot of methods of preparation of colloidal silver with natural reducing agents, harmless for human health, which often have a positive health effect.

The paper examined the efficiency of preparation of colloidal silver by reduction of silver ions from the solution with sodium borohydride,  $\text{NaBH}_4$ . With this method, the silver colloids were used as a standard sample for comparison with the colloids that are prepared by using honey and carob gum.

Green synthesis of colloidal silver were applied honey of the Medimurje, and as a protective agent, was used carob gum which stops the growth of colloidal silver, extracted from the seeds of the carob.

Silver colloids were tested for intensity Tyndall effect by passing the laser ray and UV-Vis spectrophotometer in the range of 300-600 nm. Received spectrograms show the existence of a characteristic peak of the colloid, but with different intensities and different wavelengths of light depending on the concentration of the applied reducing agent.



# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. OPĆI DIO .....	3
1.1. KOLOIDNO-DISPERZNI SUSTAVI.....	4
1.2. METALNO SREBRO.....	6
1.3. KOLOIDNO SREBRO .....	7
1.4. METODE DOBIVANJA KOLOIDNOG SREBRA .....	8
1.4.1. Elektrokemijske metode.....	8
1.4.2. Metode kemijske redukcije.....	10
1.4.2.1. Sinteza koloidnog srebra prirodnim reducensima .....	11
1.5. OGRANIČAVANJE RASTA KOLOIDNIH ČESTICA SREBRA I STABILIZACIJA DOBIVENIH KOLOIDA.....	12
1.5.1. Karuba guma – ekstrakcija i svojstva.....	14
1.6. IDENTIFIKACIJA I KONCENTRACIJA KOLOIDNOG SREBRA.....	15
1.7. KVALITATIVNI TESTOVI.....	16
1.8. KVANTITATIVNA ANALIZA.....	17
1.9. PRIMJENA KOLOIDNOG SREBRA.....	18
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
2.1. CILJ RADA.....	21
2.2. MJERE SIGURNOSTI.....	21
2.3. PRIMIJENJENE KEMIKALIJE I MATERIJALI.....	21
2.4. PRIPRAVA OTOPINA.....	22
2.4.1. Priprava 0,001 M i 0,1 M otopine AgNO <sub>3</sub> .....	22

2.4.2. Priprava 0,002 M otopine NaBH <sub>4</sub> .....	22
2.4.3. Postupak ekstrakcije karuba gume iz sjemenki rogača.....	23
2.4.4. Priprava otopine meda.....	26
2.5. APARATURA ZA DOBIVANJE KOLOIDNOG SREBRA.....	26
2.6. PROVEDBA EKSPERIMENTA.....	27
2.7. PROCJENA KONCENTRACIJE KOLOIDNOG SREBRA NA OSNOVI TYNDALLOVOG EFEKTA.....	30
2.8. SPEKTROFOTOMETRIJSKA MJERENJA.....	31
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	32
4. ZAKLJUČCI.....	43
5. LITERATURA.....	45

## **UVOD**

Srebro, plemeniti metal mjesečevog sjaja koji krasí nakit, predmete različítih ukrasnih i uporabnih vrsta, poznat je preko 3000 godina, što dokazuju nalazišta carskih grobova Ura, predmeti starog Egipta, te kasnije Grčka i Rim. Alkemičari staroga doba srebro su nazivali mjesečev metal.

Srebro kao metal ima zanimljiva fizička svojstva; najsvjetliji je od svih metala, ulašteno i izgláčano ima vrlo dobra reflektirajuća svojstva zbog kojih se koristi u optici, te za izradu ogledala. Srebro je poslije zlata najkvniji i najelastičniji metal, što mu daje velike mogućnosti pri izradi različítih predmeta. Ono ne oksidira, ali tamni u dodiru sa zrakom.

U Rusiji je koloidno srebro dobilo visoku ocjenu liječnika, zbog čega su ga oni široko primjenjivali u vojnoj kirurgiji na. Osim u vojnoj kirurgiji također se primjenjivao u liječenju različítih infekcijskih bolesti: tifusa, upale pluća, upala sinusa, srednjeg uha, sepse i drugih tegoba.

U radu je ispitivana priprava koloidnog srebra redukcijom iona srebra iz otopine pomoću meda i karuba gume koja je poslužila kao stabilizator koloidnog srebra. Uzorci pripremljeni "zelenom" sintezom uspoređeni su sa standardnim uzorkom koloidnog srebra pripremljenim pomoću  $\text{NaBH}_4$ .

## **1. OPÍDIO**

## 1.1. KOLOIDNO - DISPERZNI SUSTAVI

Disperzni sustavi<sup>1</sup> predstavljaju sustave u kojima se razlikuju dva osnovna dijela tog sustava i to:

- disperzna faza i
- disperzno sredstvo.

Disperzni sustavi u kojima je disperzno sredstvo voda, a disperzna faza neka druga čvrsta tvar usitnjena i u njoj raspršena predstavlja vodenu disperziju.

Koloidi su disperzni sustavi dviju ili više faza u kojima najmanje jedna faza ima dimenzije čestica između 1 nm i 1 $\mu$ m. Upravo ove dimenzije čestica, više od same prirode čestica, karakteriziraju ove sustave kao koloidne sustave.

*Tablica 1. Podjela disperznih sustava prema stupnju disperzije<sup>2</sup>*

SUSTAV	VELIČINA ČESTICA DISPERZNE FAZE
grubo-disperzni (heterogena smjesa)	> 100 nm
koloidno-disperzni	1 – 100 nm
molekularno-disperzni (prave otopine)	< 100 nm

Koloidne čestice se ne mogu odijeliti filtriranjem niti sedimentacijom. Zbog malih dimenzija i male mase koloidne čestice se ne talože, već lebde u otopini, tvoreći koloidnu otopinu. Takva je otopina naizgled bistra, ali za razliku od prave otopine pokazuje Tyndallov efekt.<sup>1</sup>

Stupanj disperzije je odnos zbroja površina čestica disperzne faze prema zbroju njihovog volumena (jednadžba 1). Sitnije čestice imaju veći stupanj disperzije tj. stupanj disperzije je obrnutno proporcionalan dimenziji čestica.

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

Prema građi koloidnih čestica koloidno-disperzni sustavi dijele se na:

- disperzne,
- asocijacijske i
- makromolekulske koloide.

Nastajanje i svojstva disperznih koloida:

- nastaju usitnjavanjem osnovne tvari
- imaju veliku površinsku energiju, te su nestabilni i teže koaguliraju
- mogu se stabilizirati adsorpcijom stabilizatora ili iona iz otopine
- liofobni su (hidrofobni) i
- osjetljivi su na dodatak elektrolita, jer se skida sloj naboja, te se tako koaguliraju i talože.

Asocijacijski koloidi su:

- liofilni (hidrofilni) i
- u razrijeđenim otopinama nemaju koloidna svojstva, tek povećanjem koncentracije asociiraju se u "micele" (površinske aktivne tvari).

Makromolekularni koloidi su:

- liofilni (hidrofilni)
- stabilniji zbog molekula otapala
- nastaju otapanjem makromolekulnih tvari
- neosjetljivi na dodatak malih količina elektrolita i
- veće količine elektrolita ih talože – isoljavaju.

Posebna svojstva koloida:

- Optička - Tyndallov efekt - svjetlost se rasipa u svim smjerovima na površini "velikih" koloidnih čestica.
- Dijaliza - koloidne čestice ne mogu proći kroz celofan ili životinjski mjehur; može se ubrzati protokom vode ili električnim poljem. Tako se proteini očiste od nisko molekulnih tvari.
- Električna - u polarnom otapalu koloidne čestice dobiju naboj. Oko nabijene koloidne čestice stvara se električni dvostruki sloj, dok se na

granici fiksnog dijela dvostrukog sloja javlja elektrokinetički ili zeta potencijal.

- Elektroforeza - gibanje nabijene koloidne čestice u električnom polju. Brzina gibanja ovisi o veličini, obliku, naboju i pH vrijednosti medija.
- Adsorpcija - spontano nakupljanje jedne tvari na površini druge. Zbog velike površine, koloidne čestice adsorbiraju druge tvari. Adsorpcija je selektivna, brza, spontana i praćena padom entropije, najčešće egzotermna. Može biti fizička ili kemijska.

## 1.2. METALNO SREBRO

Srebro se nalazi u IB grupi i petoj periodi Periodnog sustava elemenata.

Prirodno srebro se sastoji od dva stabilna izotopa:  $^{107}\text{Ag}$  s 51,839 % i  $^{104}\text{Ag}$  s 48,162 %. To je bijeli, sjajni metal, koji je u sasvim čistom stanju mekan i rastezljiv. Tali se pri 960,8 °C, a ključa na 2193 °C. Dobar je vodič topline i električne struje. U elektrokemijskom redu metala nalazi se na desnoj strani od vodika, jer spada u red metala neznatne reaktivnosti (plemeniti metal). Ono je na zraku postojano kako pri sobnoj temperaturi tako i pri zagrijavanju, izuzev prema sumporu i sumporovom vodiku.

Tamna prevlaka koja se stvara na predmetima od srebra potječe od  $\text{Ag}_2\text{S}$ , nastalog djelovanjem  $\text{H}_2\text{S}$  iz zraka na srebro:



Srebro se otapa u otopini cijanida u prisustvu kisika ili peroksida, te u razblaženoj dušičnoj kiselini.

Elementarno srebro ima sve odlike izrazitog metala, te se ono obično uzima kao etalon za mnoge usporedbe, a posebno za izgled, boju i sjaj.

Srebro je relativno mekan i plastičan metal i upravo zato se dobro kuje. Može se kovati i izvlačiti u veoma tanke folije i niti promjera mikrometra, pa i do providnosti. Nešto je mekše od zlata, a s bakrom i zlatom spada u metale koji se koriste za izradu kovanog novca. U spojevima se javlja u +1, +2 i +3 oksidacijskim stanjima.

Često se nalazi kao elementarno, čisto ili legirano s drugim plemenitim metalima u komadima koji mogu imati znatnu masu. Najveći komad samorodnog srebra dosad nađen na



Zemlji ima masu 135 t. Najviše se dobiva iz njegovih ruda: argentita -  $\text{Ag}_2\text{S}$ , stromajerita -  $\text{Cu}_2\text{S} \times \text{Ag}_2\text{S}$ , pirargirita -  $\text{Sb}_2\text{S}_3 \times 3\text{Ag}_2\text{S}$  i kerargirita -  $\text{AgCl}$ .

Rude srebra nalaze se često s olovnim i bakrenim rudama, naročito s  $\text{PbS}$ , odnosno  $\text{CuFeS}_2$ , pa se preradom ovih ruda iz njih najviše i dobiva srebro (oko 4/5 svjetske proizvodnje).

Za praktične svrhe srebro se ne upotrebljava čisto, jer je dosta mekano, već se obično legira s manjom ili većom količinom bakra. Njegove legure se primjenjuju za izradu raznih predmeta; nakita, posuđa, ukrasa, srebrnog novca itd. Legure koje se upotrebljavaju za izradu predmeta obično sadrže 80 % Ag i 20 % Cu, a legure od kojih se pravi srebrni novac 90 % Ag i 10 % Cu.

Koristi se i za izradu opreme ili dijelova opreme u elektronici i kemijskoj industriji. Zbog izvanredne toplinske i elektroprovodnosti nezamjenjivo je za specijalne namjene. Može se koristiti za zavarivanje i lemljenje, bilo čisto ili u obliku legura.

Veoma je cijenjeno i u nuklearnoj tehnici, mada se zbog visoke cijene izbjegava njegova uporaba. U nekim materijalima koji se koriste u nuklearnoj tehnici, može biti i nepoželjno, te se mora uklanjati. Cijenjeno je i u medicini zbog njegovih baktericidnih svojstva. Soli srebra koriste se u galvanotehnici za posrebrivanje predmeta radi zaštite i ukrašavanja, te za izradu električnih kontakata. Neke soli srebra su eksplozivne, pa se zbog toga mogu koristiti u pirotehnici. Spojevi srebra se, također, koriste za bojenje tkanina i kože.<sup>3</sup>

### 1.3. KOLOIDNO SREBRO

Koloidno srebro dolazi od grčke riječi kolla, što znači "ljepljivo". To je tekuća suspenzija mikroskopskih čestica srebra, koja je dovoljno mala da prođe kroz membrane stanica i apsorbira se u tijelu.<sup>4</sup>

Izraz koloidno srebro prvi je put upotrijebio Thomas Graham u 19. st. Koloidno srebro je komercijalno dostupna otopina, kod koje su mnoga potraživanja zasnovana na njegovom ljekovitom djelovanju.<sup>5</sup>

Naime, 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 zbog toga učinkovita u pomaganju kod mnogih medicinskih stanja uključujući akne, atletsko stopalo, lišajeve, gljivične infekcije, dijabetes. Ako se uzme prekomjerna količina koloidnog srebra, koža i nokti poprimaju plavičastu nijansu. To stanje se naziva argirija (slika 1, 2) i

može se ublažiti ako se smanji ili potpuno zaustavi unos koloidnog srebra. Argirija se najčešće uočava kod rudara u rudnicima srebra.



Slika 1. Koloidno srebro<sup>6</sup>



Slika 2. Pojava argirije<sup>6</sup>

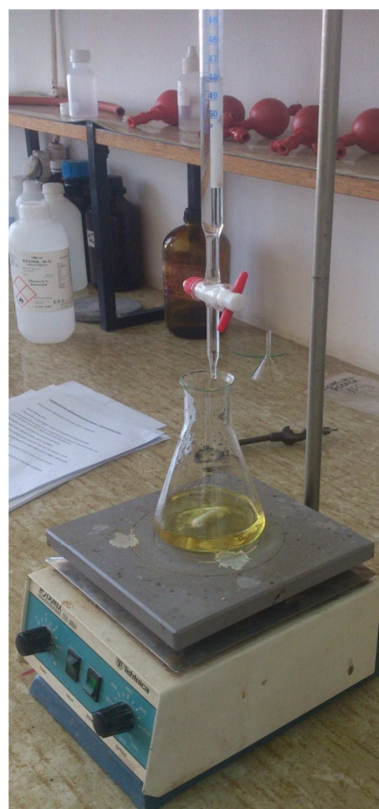
#### 1.4. METODE DOBIVANJA KOLOIDNOG SREBRA

Dva su osnovna načina elektrokemijskog dobivanja koloidnog srebra LVDC (eng. low voltage direct current - niski napon istosmjerne struje) i HVAC (eng. high voltage alternate current - visoki napon izmjenične struje). LVDC je metoda prilagođena pripremi koloidnog srebra u laboratoriju, dok se HVAC metoda koristi u slučajevima kada se proizvode znatno veće količine koloidnog srebra.

Naime, koloidno srebro može se dobiti i metodom kemijske redukcije iz otopine srebrova nitrata,  $\text{AgNO}_3$ , uz dodatak redukcijskog sredstva u suvišku, natrijevog borohidrida,  $\text{NaBH}_4$ .

##### 1.4.1. Elektrokemijske metode

LVDC je jedna od elektrokemijskih metoda dobivanja koloidnog srebra *istosmjernom strujom*. Za elementarnu konfiguraciju kojom se može proizvesti srebro zadovoljavajuće kvalitete dovoljan je istosmjerni napon od 20 – 30 V, dvije srebrne elektrode, žice čistoće 99,99 % srebra promjera 2 – 3 mm, staklena ili plastična čaša, destilirana voda i spojni vodovi od izvora istosmjerne struje do elektroda.



*Slika 3. Aparatura za dobivanje koloidnog srebra*

Proces se vodi do pojave žute maglice između elektroda (za to će, ovisno o raznim faktorima, biti potrebno oko trideset do šezdeset minuta) i nakon još deset minuta proces se prekida. Elektrode se ostavljaju u otopini još deset minuta nakon prekidanja procesa, koju je zatim potrebno pohraniti na neko mračno mjesto. Na ovaj način dobiva se koloidno srebro određene kvalitete (slika 3). Naime, za dobivanje kvalitetnog koloidnog srebra potrebno je pored automatskog održavanja gustoće struje u ćeliji vršiti i provjeru koncentracije i veličine nastalih čestica. Kvaliteta koloidnog srebra uvijek ovisi o čistoći srebrenih elektroda, reaktora, destilirane vode te o manje utjecajnim faktorima kao što su svjetlost i kvaliteta zraka u prostoriji.

Gustoća struje je najvažnija mjerna veličina pri proizvodnji koloidnog srebra, a kontrolira se mjerenjem jakosti struje. Ovo je jedan od osnovnih parametara koji je neophodan da se proces dobivanja koloidnog srebra uspješno provede. Cilj elektrolize je postizanje koncentracije od 3 do 5 ppm-a srebra okruženog samo česticama vode. Stoga je vrlo bitna uporaba destilirane vode. Na elektrodama se javlja razlika potencijala, napon, koji u nedostatku nekog drugog prijenosnika naboja u vodi svojim potencijalom izbija iz metalne

rešetke srebra čestice i ione srebra. Poželjno je da su dobivene čestice srebra što je moguće manje (1 – 40 nm). Za postizanje ovih veličina čestica ne smije se dopustiti da po jedinici površine elektrode dolazi prevelika jakost struje, jer bi se tada stvorila dovoljno jaka sila da se u otopinu izbiju cijeli komadići elektrode, što nije poželjno. Što je niža gustoća struje reakcija će biti kontroliranija, ali i dugotrajnija. Tako dobiveno koloidno srebro će imati veću terapijsku vrijednost i višestruke zdravstvene učinke.

Naime, radi same kontrole nastajanja koloidnog srebra poželjno je provjeravati jakosti Tyndallovog efekta. Osvjetljivanjem otopine laserskom zrakom (slika 4), ako u njoj postoje koloidne čestice, javlja se vidljivo obojena svjetlosna zraka.<sup>7</sup>

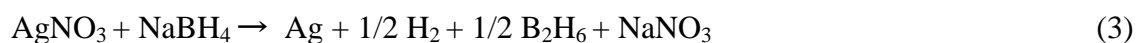


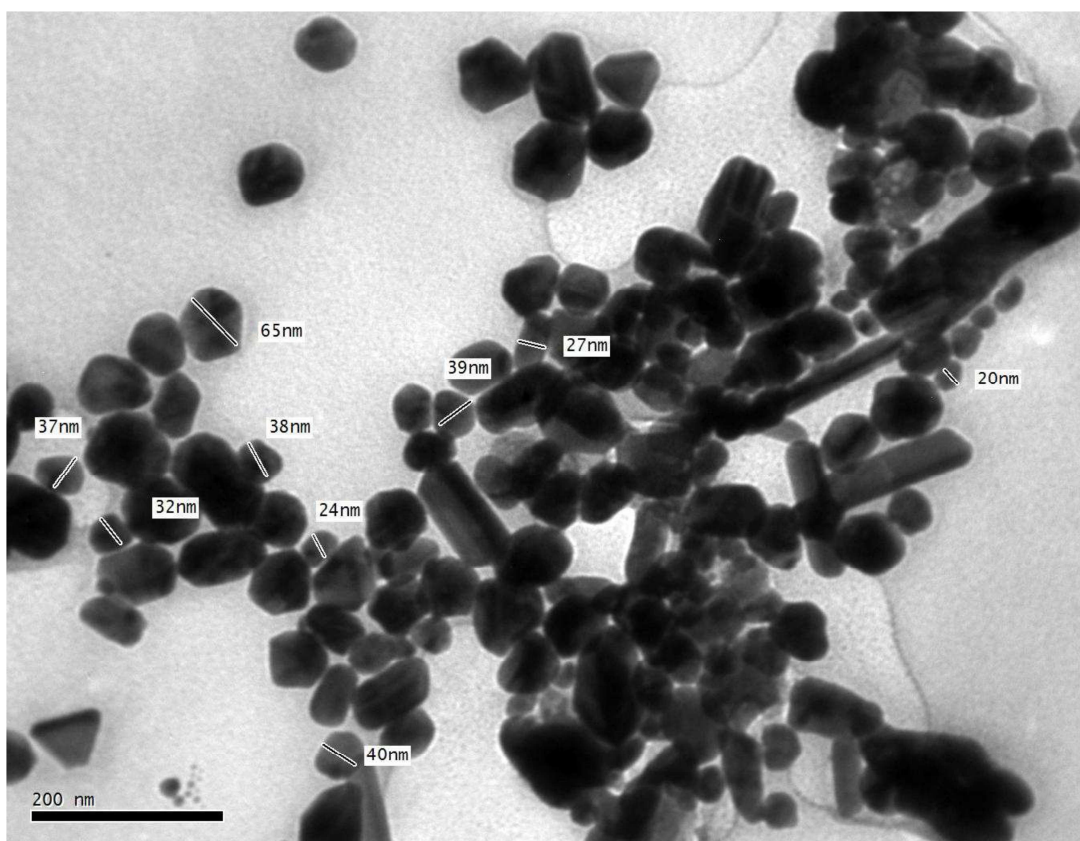
*Slika 4. Tyndallov efekt pri prolasku laserske zrake kroz koloidne*

HVAC tj. metoda visokog izmjeničnog napona. Na ovaj način, pomoću visokog izmjeničnog napona dobivaju se veće količine koloidnog srebra, obično u industrijskim pogonima. Izmjenični naponi mogu doseći vrijednosti i do nekoliko stotina volti.

#### **1.4.2. Metode kemijske redukcije**

Koloidno srebro dobiva se iz otopine srebrova nitrata,  $\text{AgNO}_3$  uz dodatak redukcijskog sredstva u suvišku, natrij borohidrida,  $\text{NaBH}_4$  prema reakciji





*Slika 5. Izgled koloidnih čestica, TEM snimak<sup>8</sup>*

Ova metoda omogućava dobivanje nanočestica, koje imaju promjer oko 10 – 14 nm. Slika 5 dobivena transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM), pokazuje razne oblike srebrenih nanočestica od okruglih do štapićastih. Veličina nanočestica varira od 20 – 65 nm. Mjerna traka je duljine 200 nm.

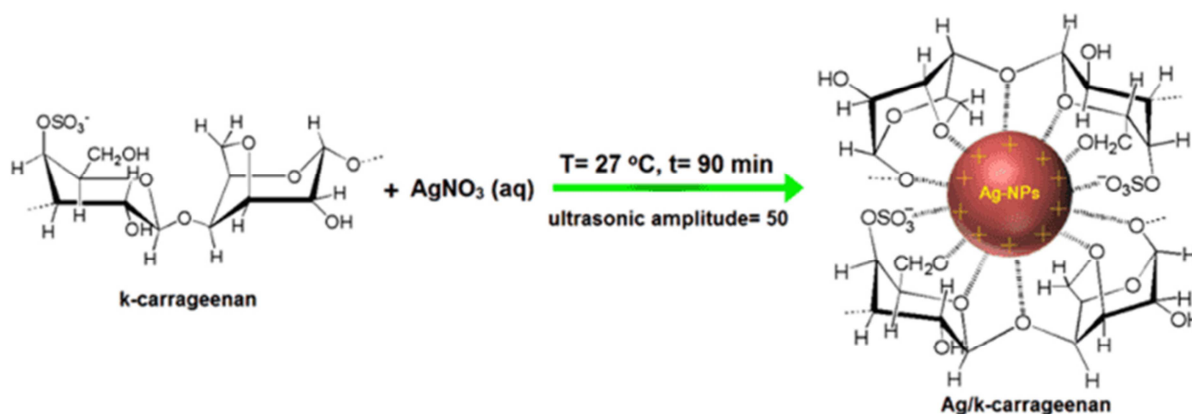
#### **1.4.2.1. Sinteza koloidnog srebra prirodnim reducensima**

Od davnina plemeniti metali su dio našeg svakodnevnog života. Plemeniti metali primjenjuju se za pročišćavanje vode od kontaminacija bakterijama, jer koloidne čestice srebra mogu lako prodrijeti kroz membrane živih stanica. Također, za poticanje biosinteze čestica srebra i zlata, upotrebljava se list korijandera, kane te neke jestive gljive. Postoje



mnogobrojna izvješća o sintezi metalnih čestica upotrebom mikroorganizama i biljnog materijala u svrhu nanotržišta.

Za zelenu sintezu (slika 6) primjenjuju se prirodne tvari koje sadrže reduktivne šećere ili askorbinsku kiselinu. Reducirajući šećeri imaju slobodnu aldehidnu skupinu (reducens) ili keto-skupinu koja može izomerizirati u slobodni aldehyd. Sredstva za zaustavljanje rasta koloida su prirodne smole. Čest izvor “zelenih“ šećera je med. Prirodni med sadrži mnoge minerale i vitamine korisne za čovjeka, može se koristiti i u medicinske svrhe zbog svojih antibakterijskih i protuupalnih svojstava. Osim antibakterijskog djelovanja med posjeduje i snažnu oksidativnu sposobnost za regulaciju proizvodnje slobodnih radikala štiteći stanične komponente od njihovog štetnog utjecaja. Postoje različite vrste prirodnih medova, koji skupljaju pčele, većinom su to poliflorni medovi, a rjeđe monoflorni. Često spominjan med pod nazivom Manuka med, koji se dobiva od Manuka stabla *Leptospermum scoparium*, koje raste kao grm ili malo stablo u cijelom Novom Zelandu i istočnoj Australiji. Manuka med sadrži visoku količinu fenolnih spojeva, koji imaju visoku sposobnost reduciranja slobodnih radikala. Zbog njegovih bioloških svojstava često je korišten i kao “zlatni standard”.<sup>9</sup>



Slika 6. Zelena sinteza koloidnog srebra<sup>6</sup>

## 1.5. OGRANIČAVANJE RASTA KOLOIDNIH ČESTICA SREBRA I STABILIZACIJA DOBIVENIH KOLOIDA

Proizvodnja finog srebra u prahu je zanimljiva posebno zbog toga što se može koristiti u razne svrhe u kojima nanočestice imaju ključnu ulogu, kao električne i toplinske vodljive paste, elektro-kontaktne legure, kemijski katalizatori i drugi.

Mnoge metode kao što su kemijska i fotokemijska redukcija se trenutno koriste u pripremi finih čestica srebra.

Za dobivanje koloidnih čestica srebra preferira se korištenje "mokre" kemijske redukcije zbog prednosti kontrole veličine i oblika samih čestica. Zaštitna sredstva, stabilizatori i sredstva za raspršivanje su obično površinski aktivne tvari: poli(vinil-pirolid) (PVP), poli(vinil-acetat) (PVA), trietanolamin, natrijev dodecil sulfat (SDS) i guma arabika.<sup>9</sup>

Karuba guma se dobiva iz sjemenki rogača (slika 7), to je polisaharid načinjen od šećera galaktoze, također sadrži i malu količinu proteina 0,8%. Brašno sjemenki rogača nalazi se u mnogim sastojcima koji se koriste u prehrani. Najveći proizvođači karuba gume su Sudan i Nigerija. Svjetska proizvodnja se procjenjuje na oko 315 000 tona godišnje ovisno o sorti, regiji te poljoprivrednoj klasi.

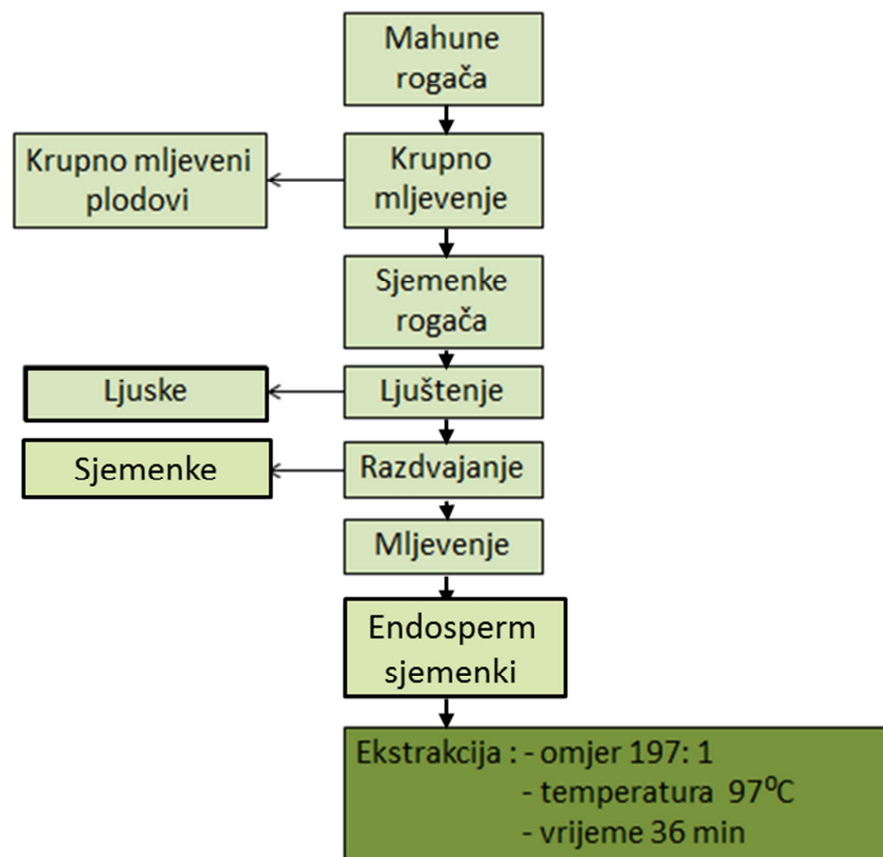


*Slika 7. Izgled mahuna, sjemenki i brašna rogača<sup>10</sup>*

Osim u prehrambene svrhe karuba guma se koristi i kao stabilizator emulzija npr. u dobivanju koloidnog srebra. Naime, važna odlika ovog biopolimera je njegova sposobnost povećanja viskoznosti otopina i pri relativno niskim koncentracijama, te stabilizacija emulzije i disperzije. S obzirom na pH vrijednost ili toplinsku obradu svojstva karuba gume ostaju nepromijenjena.<sup>11</sup>

### 1.5.1. Karuba guma – ekstrakcija i svojstva

Mahune rogača skupljaju se tijekom ljeta, kada su potpuno smeđe, to znači potpuno zrele. Iz prikupljenih mahuna odvajaju se zrna prema shemi na slici 8. Kvaliteta mahuna procjenjuje se prema sljedećim morfološkim parametrima: masi mahune, prinosu zrna i prinosu pulpe.



Slika 8. Idejna shema ekstrakcije karuba gume iz sjemenki rogača

Sjemenke rogača se ljušte termalnim mehaničkim postupkom, nakon čega slijedi mljevenje. Prah sirovog rogača se obradi lužinom prije postupka ekstrakcije. Ekstrahiranje se obavlja destiliranom vodom, (omjer vode u odnosu na sjemenke iznosi 197 : 1), temperatura kupelji iznosi 97 °C. Otopina i krute tvari se razdvajaju centrifugiranjem. Sjemenke rogača se istalože izopropanolom. Bijeli vlaknasti talog koji se formira taloženjem skuplja se filtracijom te ispire



dva puta s izopropanolom i acetonom. Nakon sušenja u vakuumu pri temperaturi 30 °C, talog se melje u fini prah.<sup>11</sup>

## 1.6. IDENTIFIKACIJA I KONCENTRACIJA KOLOIDNOG SREBRA

Cilj elektrolize je doći do koncentracije od 3 do 5 ppm-a srebra okruženog samo česticama vode, što je i razlog obaveznog korištenja destilirane vode. Uslijed napona na elektrodama između njih se javlja električno polje, koje izbija ione i čestice srebra iz metalne rešetke u otopinu. U ovom procesu potrebno je dobiti što manje moguće čestice srebra (0,001-0,040 μm). Da bi se to postiglo mora se zadovoljiti gustoća struje. Naime, prevelika gustoća struje stvara jako električno polje, koje može dovesti do izbacivanja većih komadića srebra u otopinu. Dakle, proces je dosta osjetljiv i treba ga kontrolirano provoditi. Što je niža struja, proces je lakše kontrolirati, ali je potrebno više vremena za postizanje potrebne koncentracije koloidnog srebra koje ima valjanu terapijsku vrijednost.

Male čestice posve eliminiraju opasnost od nakupljanja srebra u dermalnim tkivima te time eliminiraju i opasnost od argirije, bolesti uzrokovane taloženjem srebra u tkivu. Male čestice se mogu na lagan način apsorbirati u organizam preko membrane ispod jezika i na taj način zaobići probavni sustav i direktno se apsorbirati u krv. Također, ako je srebro vrlo kvalitetno, moguća je i njegova direktna primjena na plućnom tkivu bez upotrebe nazalnog uzimanja. Manje čestice srebra imaju veću specifičnu površinu, te ostvaruju bolji kontakt s mikrobima.

Za dobivanje koloidnog srebra bitno je održavati potrebnu gustoću struje. Dakle nužno je znati ili bar približno procijeniti površinu elektroda. Što su elektrode veće, tj. što imaju veću površinu, to se može narinuti jača struja, te se u kraćem vremenu može proizvesti veća količina koloidnog srebra uz istu gustoću struje.

Dozvoljena, tj. preporučena gustoća struje je od 0,10 do 0,15 mA/cm<sup>2</sup> na elektrodama. Dakle, za elektrodu gdje je površina cca 10 cm<sup>2</sup> maksimalna jakost struje, da bi proces bio kontroliran, ne bi trebala iznositi više od 1,5 mA.<sup>12</sup>

## 1.7. KVALITATIVNI TESTOVI

Kvalitativni testovi vrše se pomoću laserske zrake promatranjem Tyndallovog efekta i TDS – testa (eng. Total Dissolved Solids), tj. određivanje ukupne količine otopljenih krutina.

Tyndallov efekt se zasniva na efektu loma svjetlosti u koloidnim sustavima, npr. suspenzijama ili emulzijama. Efekt se koristi da bi se brzo i jednostavno mogle razlikovati različite vrste otopina, npr. čiste otopine, koloidne otopine ili suspenzije. Tipičan primjer Tyndallovog efekta su automobilska svjetla u magli. Manje valne duljine se bolje lome. Kod uznapredovale elektrolize može se uočiti Tyndallov efekt, što je znak nastajanja koloidnih čestica u otopini. U pretežno ionskoj otopini srebra Tyndallov efekt je jedva primjetan. Ukoliko je laserska zraka intenzivna i jako crvene boje, to je znak da su koloidne čestice u većini u odnosu na ionsko srebro.

TDS mjerači služe za mjerenje ukupne količine otopljenih krutina direktno u ppm-ima. Za ovu metodu može poslužiti instrument koji se zove PWT metar (eng. Pure Water Tester, slika 9), tj. tester vodljivosti koji služi za ispitivanje čiste vode. PWT metar se inače koristi za mjerenje količine iona u vodi, ali daje zadovoljavajuće rezultate i kod mjerenja količine srebra.



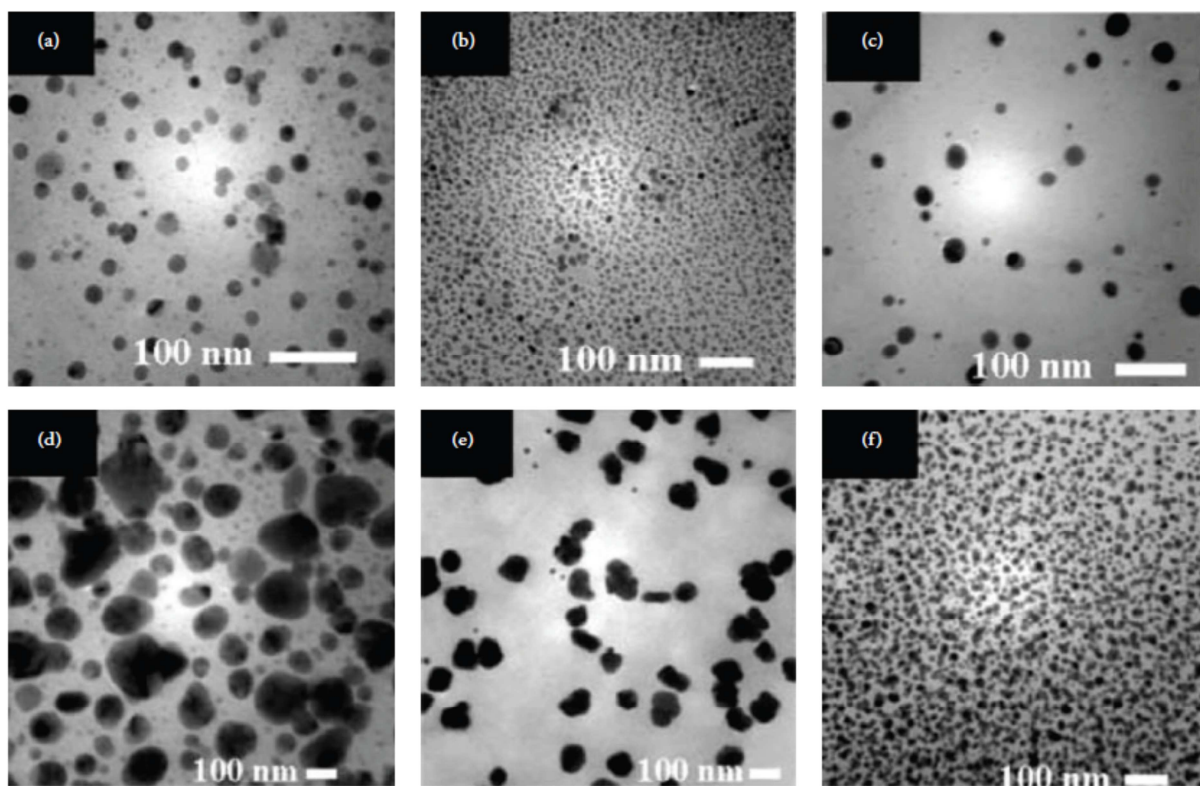
*Slika 9. PWT metar*

Treba napomenuti da se radi samo o aproksimaciji. Budući da je posve točna analiza koncentracije koloidnog srebra dugotrajna i skupa. Mjerenja zasnovana na određivanju TDS vrijednosti su brza i jeftina te daju za malu cijenu zadovoljavajuće podatke. Instrumenti koji rade na ovom principu obično su dizajnirani tako da mjere koncentraciju tvari koje su otopljene u vodi. Njihov princip je mjerenje konduktiviteta, tj. specifičnu električnu

provodnost otopine. Postoje i neki problemi kod ove metode. Koloid nije krutina nego suspenzija i zato je rezultat upitan.

## 1.8. KVANTITATIVNA ANALIZA

Precizno određivanje koncentracije, veličine i raspodjele čestica moguće je provesti pomoću transmisijske elektronske mikroskopije, TEM-a (eng. Transmission Electron Microscopy). Za primjenu TEM-a potrebno je na ispitnom staklu pripremiti tanki film, dobro ga osušiti, te analizom slike odrediti brojnost, veličinu i disperziju čestica (slika 10).



Slika 10. TEM slike sinteze koloidnog srebra korištenjem (a) Bigelow čaj, (b) Folgers kava, (c) Lipton čaj, (d) Lizianne čaj, (e) Sanka kava, (f) Starbucks kava.<sup>13</sup>

Nedavna istraživanja su pokazala da je moguće izvršiti sintezu koloidnog srebra pomoću ekstrakta gljive *Ganoderma neojaponicum Imazeki* kao potencijalno sredstvo protiv raka.<sup>13</sup>

Disperzija i relativna površina tih čestica su u direktnoj korelaciji s baktericidnim mogućnostima proizvoda. Za razliku od običnih mikroskopa koji usmjeravaju fotone, TEM

usmjerava struju elektrona i omogućava uočavanje razlike između kvalitetnog srebra s malim česticama i odličnom disperzijom od nekvalitetnog srebra koje aglomerira u biološki inaktivne strukture. Postoje i osporavatelji TEM-a kao valjanog načina usporedbe i mjerenja takvih otopina. Prva primjedba je da radi tehničkih razloga otopine koloida ne mogu biti statistički procijenjene na disperziju čestica i njihov broj u otopini bez minimalno 10000. Sve i da jesu, ta bi mjerenja po kritičarima te metode bila prihvatljiva samo u uvjetima kada u otopini gotovo da i nema iona. Također, tijekom elektrolize nastaje i manja količina srebrnog oksida koji se ne nalazi u tom obliku u otopini.

Može se još spomenuti i DLS metoda (eng. Dynamic Light Scattering), odnosno metoda dinamičkog rasipanja svjetlosti koja služi za procjenu veličine čestica i PCS (eng. Photon Correlation Spectroscopy) tj. spektroskopijska metoda međuovisnosti fotona koja može dati širu sliku vezanu za disperziju čestica u otopini.<sup>14</sup>

## **1.9. PRIMJENA KOLOIDNOG SREBRA**

Šira uporaba srebra u medicini počela je u 19. st. kada je nekolicina liječnika istovremeno započela s velikim uspjehom liječiti maligne bolesti kože, pospješivati zaliječenje rana i suzbijati infekcije. U to vrijeme počeo se koristiti razrijeđeni srebrov nitrat za suzbijanje infekcija očiju kod novorođenčadi. Kasnije se došlo do zaključka da je dotična otopina djelotvorna isključivo zbog prisutnosti srebrnog iona.

Na prijelazu iz 19. u 20. stoljeće, jedan od utemeljitelja moderne kirurgije, Dr. W. Halstead, započeo je praksu povijanja rana srebrnim zavojima, što je bilo uobičajeno i nakon drugog svjetskog rata gdje god su za to postojali uvjeti, sve do trenutka kad su moderni antibiotici postali širom rasprostranjeni i dostupni.

Prvo elektrokoloidno srebro proizvedeno je 1924. g. i bilo je naveliko upotrebljavano kao moćni baktericid i antiviralno sredstvo. Dr. H. Crooks je bio prvi koji je u suvremeno doba dokazao da je koloidno sredstvo izuzetno baktericidno, a s druge strane i posve bezopasno za ljudsko zdravlje.

Početakom 70.-tih godina prošloga stoljeća zanimanje za koloidno srebro je poraslo. Grupa znanstvenika iz New Yorka na Veterans Administration klinici uvodi u upotrebu srebrne derivate za liječenje do tada jako teško izlječivih kompleksnih infekcija na kostima. Kasnije se ta upotreba primjenjuje u širem kontekstu kao srebrni najlon u svrhe ortopedske

kirurgije. Nekako u isto vrijeme provedena su još tri istraživanja s istim rezultatima. Također, znanost je potvrdila dobro poznati učinak srebra na zarastanje rana.

Tijekom godina, konzistentno i jednoglasno, istraživanja diljem svijeta pokazala su ne samo da nedostatak srebra u organizmu može onemogućiti pravilno funkcioniranje imunološkog sustava, nego da srebro djeluje i na cijeli spektar patogenih organizama bez ikakvog lošeg utjecaja na ljudski organizam. Gotovo sve patogene organizme, pa i one rezistentne na antibiotike, koloidno srebro (slika 11) ubija u roku od šest minuta.



*Slika 11. Koloidno srebro<sup>15</sup>*

U biti, nije poznat niti jedan kojega srebro ne ubija u manje od šest minuta i to u koncentraciji od najviše 25 ppm. NASA ga koristi kao sustav purifikacije zraka i vode u "space shuttl-u". Većina današnjih filtera za vodu i zrak također se baziraju na toj shemi.<sup>16</sup>

## **2. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 2.1. CILJ RADA

Cilj rada je provedba "zelene" sinteze koloidnog srebra pomoću meda i karul

## 2.2. MJERE SIGURNOSTI

Pri izvođenju eksperimenta neophodno je korištenje zaštitne odjeće, zaštitnih rukavica i zaštitnih naočala, slika 12.



*Slika 12. Zaštitne naočale i zaštitne rukavice*

Nikada ne gledati direktno u laser ili ga okrenuti prema drugoj osobi, slika 13.



*Slika 13. Znak upozorenja na opasnost od laserskih zraka.*

## 2.3. PRIMIJENJENE KEMIKALIJE I MATERIJALI

Kemikalije koje se koriste za provedbu procesa:

1. Sjemenke rogača, 100 g, Šolta, Hrvatska.
2. Srebrov nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ), p.a., T.T.T. Sveta Nedelja, Hrvatska
3. Natrijev borohidrid ( $\text{NaBH}_4$ ), p.a., Chemtrec, USA

4. Destilirana voda, specifične električne provodnosti od 4  $\mu\text{S}/\text{cm}$
5. Izopropanol, Kemika, Zagreb, Hrvatska
6. Med od klena, Hrvatska
7. Karuba guma, Merck, Njemačka
8. NaOH, Gram – Mol, Zagreb, Hrvatska

## 2.4. PRIPRAVA OTOPINA

### 2.4.1. Priprava 0,001 M i 0,1 M otopine $\text{AgNO}_3$

Otopina 0,001 M  $\text{AgNO}_3$  pripravlja se na sljedeći način: 0,170 g  $\text{AgNO}_3$  doda se u odmjernu tikvicu od 1000 mL i razrijedi do oznake destiliranom vodom.

Otopina 0,1 M  $\text{AgNO}_3$  pripravlja se na sljedeći način: 0,0085 g  $\text{AgNO}_3$  doda se u odmjernu tikvicu od 50 mL i razrijedi do oznake destiliranom vodom.

$$\begin{array}{r}
 0,17 \text{ g} \quad \rightarrow \quad 1000 \text{ mL} \\
 X \quad \rightarrow \quad 50 \text{ mL} \\
 \hline
 X = \frac{50 \text{ mL} \times 0,170 \text{ g}}{1000 \text{ mL}} \\
 X = 0,0085 \text{ g AgNO}_3
 \end{array}$$

### 2.4.2. Priprava 0,002 M otopine $\text{NaBH}_4$

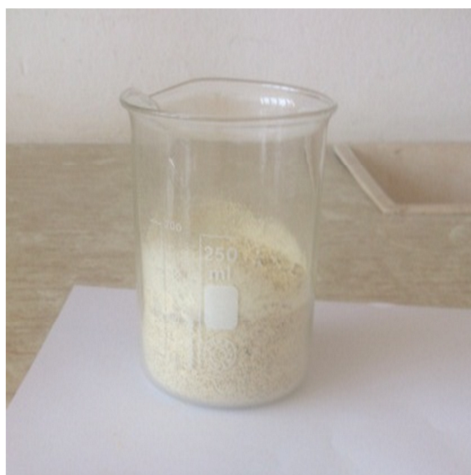
Otopina 0,002 M  $\text{NaBH}_4$  pripravlja se na sljedeći način: 0,0378 g natrijevog borohidrida doda se u odmjernu tikvicu od 500 mL i razrijedi do oznake destiliranom vodom.

$$\begin{array}{r}
 0,0378 \text{ g} \quad \rightarrow \quad 500 \text{ mL} \\
 X \quad \rightarrow \quad 100 \text{ mL} \\
 \hline
 X = \frac{0,0378 \text{ g} \times 100 \text{ mL}}{500 \text{ mL}} \\
 X = 0,00756 \text{ g NaBH}_4
 \end{array}$$



### 2.4.3. Postupak ekstrakcije karuba gume iz sjemenki rogača

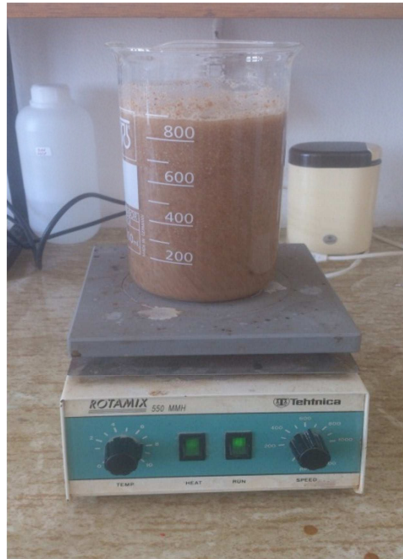
Postupak ekstrakcije karuba gume iz 100 g sjemenki rogača sastoji se od više faza kako slijedi: uklanjanje vanjske ovojnice sjemenki (topla voda i ljuštenje), mljevenje sjemenki, zagrijavanje pulpe sjemenki (30 minuta pri 80 °C), hlađenje pulpe i filtracija, obrada filtrata izopropanolom, filtracija i izdvajanje karuba gume iz filtrata te sušenje, slike 14-20.



*Slika 14. Izgled samljevane pulpe rogača*



*Slika 15. Zagrijavanje pulpe sjemenke rogača, uz dodatak 2800 mL vode, pri 80 °C, 30 minuta.*



*Slika 16. Hlađenje pulpe do sobne temperature*



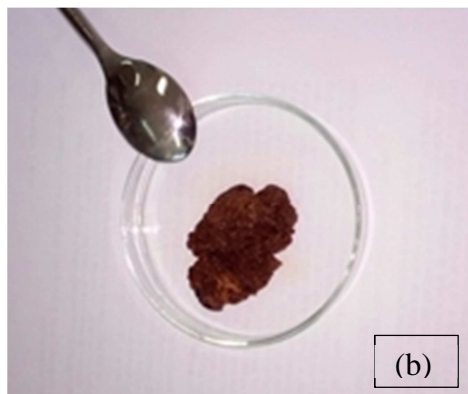
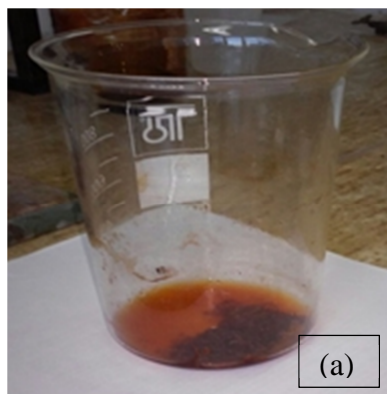
*Slika 17. Filtracija pulpe*



*Slika 18. Obrada filtrata izopropanolom s omjerom 2 : 1 u odnosu na dobiveni filtrat (duplo više izopropanola), uz miješanje 2 sata pri sobnoj temperaturi.*



*Slika 19. Dobivena karuba guma nakon filtracije kroz metalno sito*



*Slika 20. Ispiranje dobivene karuba gume dva puta izopropanolom (a), karuba guma nakon sušenja pri sobnoj temperaturi (b).*

#### 2.4.4. Priprava otopine meda

Otopina meda pripravljena je na sljedeći način: odvaže se 20 g meda i prenese u odmjernu tikvicu od 100 mL, te se doda 80 mL demineralizirane vode.

#### 2.5. APARATURA ZA DOBIVANJE KOLOIDNOG SREBRA

Potrebni pribor i aparati za dobivanje koloidnog srebra su sljedeći:

- Erlenmeyerova tikvica od 250 mL
- laboratorijska čaša od 100 mL
- pipeta, 10 mL
- bireta, 100 mL
- magnetska miješalica s mogućnošću podešavanja broja okretaja i temperature radne plohe,
- pH metar i konduktometar, Schott Handylab LF 11
- Spektrofotometar, Agiliend Cary 60, Australija

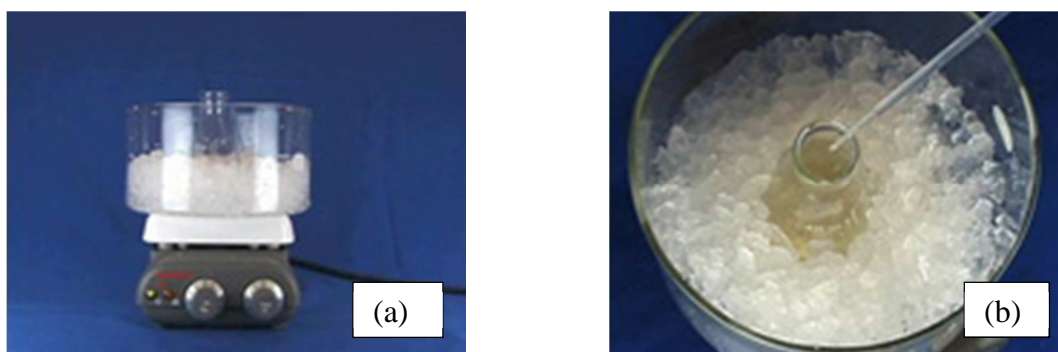


*Slika 21. Aparatura za dobivanje koloidnog srebra, sastoji se od: konduktometra, pH metra Schott Handylab LF 11, magnetska miješalica, te čaše s uzorkom.*

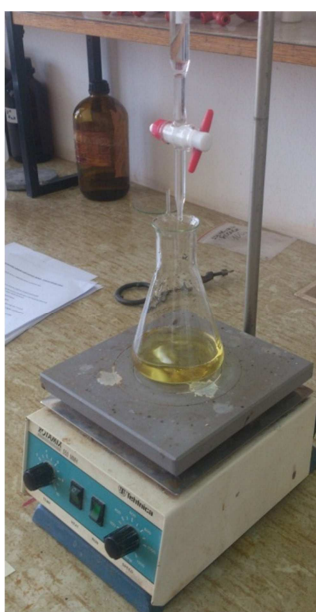
## 2.6. PROVEDBA EKSPERIMENTA

Provedba eksperimenta započinje pripravom standardnog uzorka koloidnog srebra uobičajenim reducentsom pomoću  $\text{NaBH}_4$ .

Pomoću odmjernog cilindra (menzure) prenese se 30 mL 0,002 M  $\text{NaBH}_4$  u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 mL. Tikvica se uroni u ledenu kupelj i hladi 20 minuta. Pomoću birete postavljene na stalak doda se 10 mL 0,001 M  $\text{AgNO}_3$ . Otopinu ispuštati kap po kap, jednu kap svake sekunde, dok se svih 10 mL 0,001 M  $\text{AgNO}_3$  ne prenese u tikvicu. Nakon dodanih 2 mL 0,001 M  $\text{AgNO}_3$ , otopina postaje lagano žuta. Kada se potpuno ispusti 0,001 M  $\text{AgNO}_3$  otopina postaje tamnija, srednje žuta. Ovo traje oko tri minute. Odmah nakon dodatka otopine srebrovog nitrata zaustavlja se miješanje i iz otopine uklanja magnetsko miješalo.

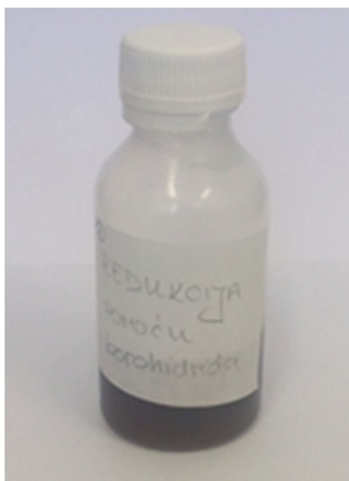


Slika 22. Ledena kupelj (a), hlađenje otopine  $\text{NaBH}_4$ , 20 minuta u ledenoj kupelji (b).



Slika 23. Dodatak 10 mL  $\text{AgNO}_3$  otopina postaje srednje žute boje.





*Slika 24. Koloidno srebro dobiveno redukcijom pomoću natrijeva borohidrida, ( $\text{NaBH}_4$ )*

Priprava koloidnog srebra "zelenom" sintezom iz  $\text{AgNO}_3$  pomoću meda provodila se uz različite uvjete. Provedene su 4 sinteze, uz promjenu pH vrijednosti od 6,5 do 8,0 (uzorci od 1 do 4).

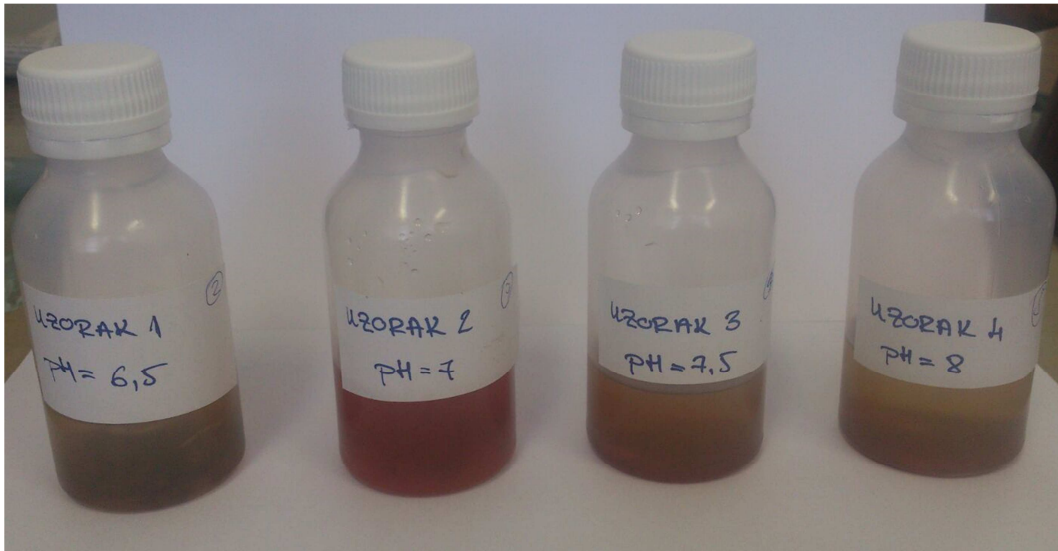
Uzorak 1- 15 mL otopine meda doda se u 20 mL vodene otopine  $\text{AgNO}_3$  (0,001 M) i intenzivno miješa 1 minutu. Za početak redukcije Ag iona, pH se podesi na 6,5 pomoću 0,01 M NaOH. Redukcija se uočava vrlo brzo jer otopina poprima zlatno-žutu boju

Uzorak 2 – 15 mL otopine meda doda se u 20 mL vodene otopine  $\text{AgNO}_3$  (0,001 M) i intenzivno miješa 1 minutu. Za početak redukcije Ag iona, pH se podesi na 7,0 pomoću 0,01 M NaOH.

Uzorak 3 – 15 mL otopine meda doda se u 20 mL vodene otopine  $\text{AgNO}_3$  (0,001 M) i intenzivno miješa 1 minutu. Za početak redukcije Ag iona, pH se podesi na 7,5 pomoću 0,01 M NaOH.

Uzorak 4- 15 mL otopine meda doda se u 20 mL vodene otopine  $\text{AgNO}_3$  (0,001 M) i intenzivno miješa 1 minutu. Za početak redukcije Ag iona, pH se podesi na 8,0 pomoću 0,01 M NaOH.

Ovako pripremljeni koloidi ostaju stabilni 5 mjeseci bez dodatka stabilizatora.



*Slika 25. Dobiveno koloidno srebro "zelenom" sintezom pomoću meda uz različite pH vrijednosti od 6,5 do 8,0.*

Provedba "zelene" sinteze koloidnog srebra uz dodatak stabilizatora - karuba gume, provedena je na uzorcima od 5 do 8. Postupak sinteze proveden je uz promjenu pH vrijednosti uzoraka, od 6,5 do 8, te uz dodatak karuba gume do 5% iznosa (oko 1,3 g) suhog uzorka.

Uzorak 5- 15 mL otopine meda doda se u 20 mL vodene otopine  $\text{AgNO}_3$  (0,001 M) i intenzivno miješa 1 minutu. Za početak redukcije Ag iona, pH se podesi na 6,5 pomoću 0,01 M NaOH. Dodati 5% karuba gume.

Uzorak 6- 15 mL otopine meda doda se u 20 mL vodene otopine  $\text{AgNO}_3$  (0,001 M) i intenzivno miješa 1 minutu. Za početak redukcije Ag iona, pH se podesi na 7,0 pomoću 0,01 M NaOH. Dodati 5% karuba gume.

Uzorak 7- 15 mL otopine meda doda se u 20 mL vodene otopine  $\text{AgNO}_3$  (0,001 M) i intenzivno miješa 1 minutu. Za početak redukcije Ag iona, pH se podesi na 7,5 pomoću 0,01 M NaOH. Dodati 5% karuba gume.

Uzorak 8- 15 mL otopine meda doda se u 20 mL vodene otopine  $\text{AgNO}_3$  (0,001 M) i intenzivno miješa 1 minutu. Za početak redukcije Ag iona, pH se podesi na 8 pomoću 0,01 M NaOH. Dodati 5% karuba gume.

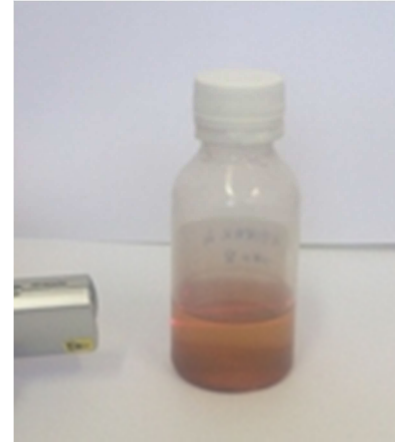


*Slika 26. Dobiveno koloidno srebro "zelenom" sintezom pomoću meda uz različite pH vrijednosti od 6,5 do 8,0 te dodatak karuba gume, w = 5%.*

## **2.7. PROCJENA KONCENTRACIJE KOLOIDNOG SREBRA NA OSNOVI TYNDALLOVOG EFEKTA**

Tyndallov efekt nastaje radi raspršivanja laserske zrake u prisutnosti koloida u otopini. Tyndallov efekt može se smatrati indikacijom pojave koloidnog srebra u otopini te što je veća koncentracija koloidnog srebra intenzitet Tyndallovog efekta je jače izražen. Kao izvor laserske zrake za provjeru Tyndallovog efekta može se koristiti uobičajeni "laser-pen" koji se koristi za prezentacije.





*Slika 27. Provjera pojave Tyndallovog efekta u sintetiziranom uzorku koloidnog srebra, pogled odzgo i sa strane.*

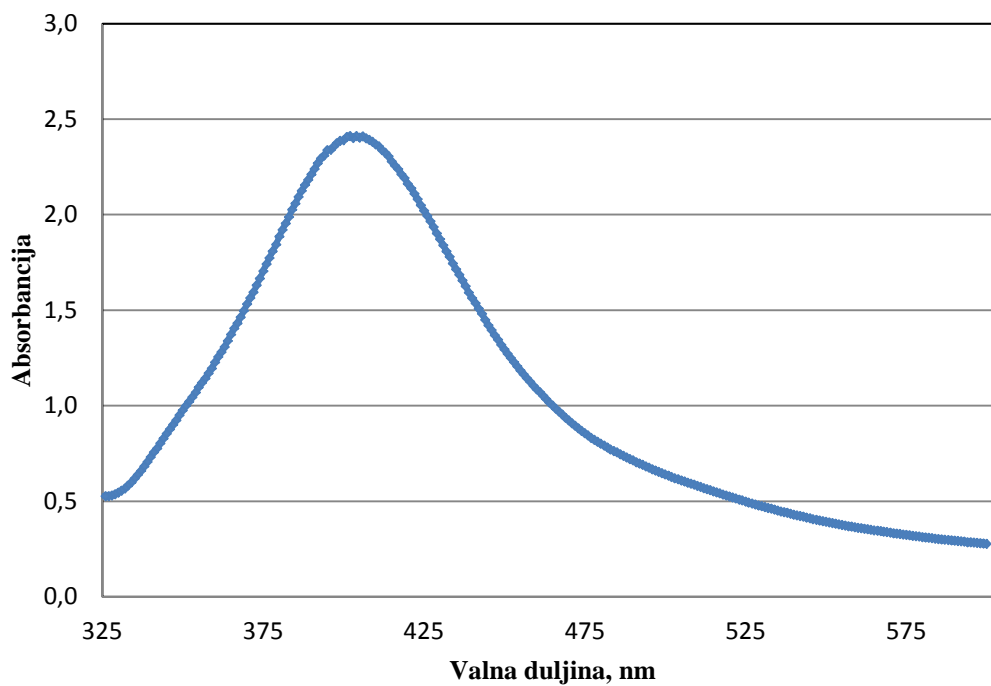
## **2.8. SPEKTROFOTOMETRIJSKA MJERENJA**

Spektrofotometrijska mjerenja, (UV-Vis) provedena su bez prethodnog razrijeđenja. Na svim uzorcima sintetiziranog koloidnog srebra provedena su spektrofotometrijska mjerenja u području valnih duljina od 300 do 600 nm, uz mjerenja apsorbancije svakih 0,1 sekundi. Za provedbu mjerenja korišten je spektrofotometar firme Agiliend Cary 60, Australija.

Prvo je određen spektar za standardni uzorak, te spektri uzoraka sintetiziranih zelenom sintezom i uz dodatak karuba gume.

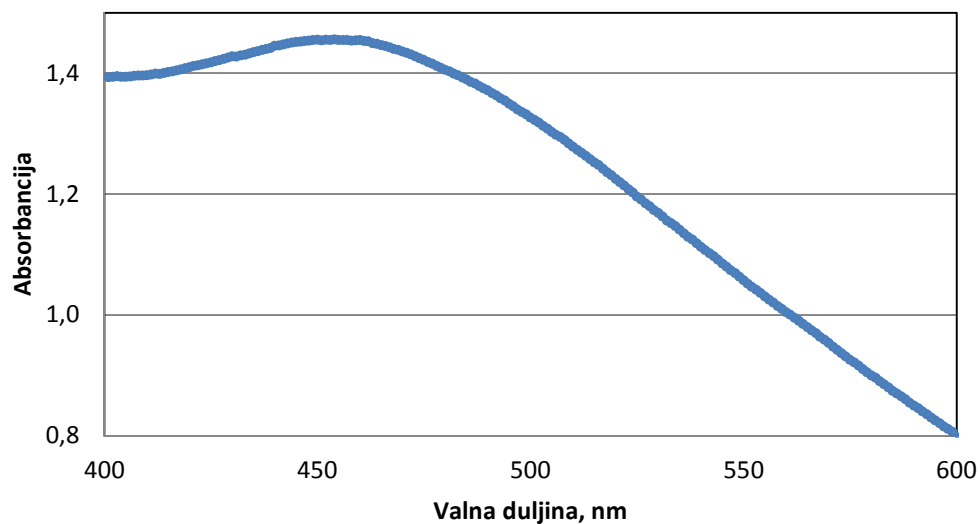
### **3. REZULTATI I RASPRAVA**

Rezultati mjerenja provedeni spektrofotometrijskom (UV-Vis) metodom dati su u vidu dijagrama, na slikama od 28 do 35.

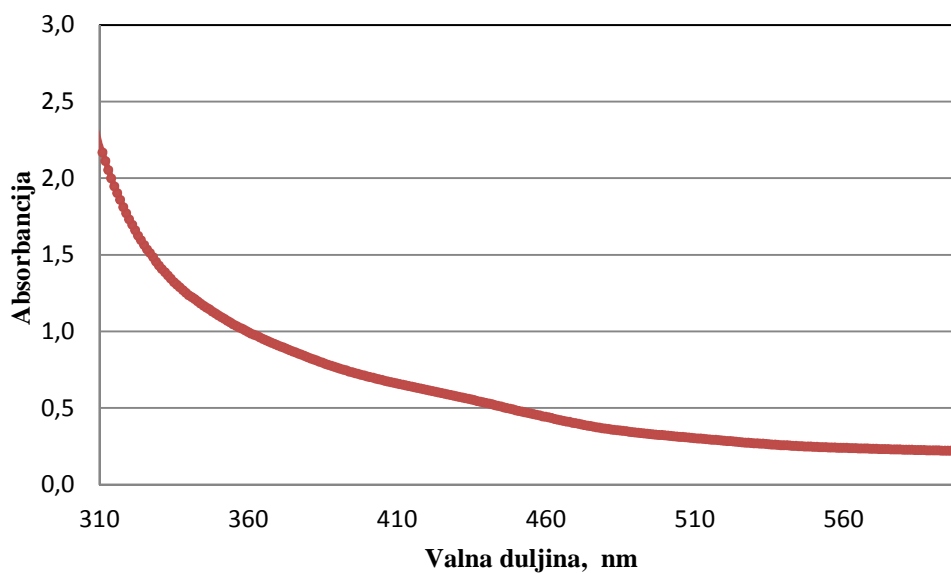


*Slika 28. UV-Vis spektrogram koloidnog srebra dobivenog redukcijom  $\text{AgNO}_3$  pomoću  $\text{NaBH}_4$ .*

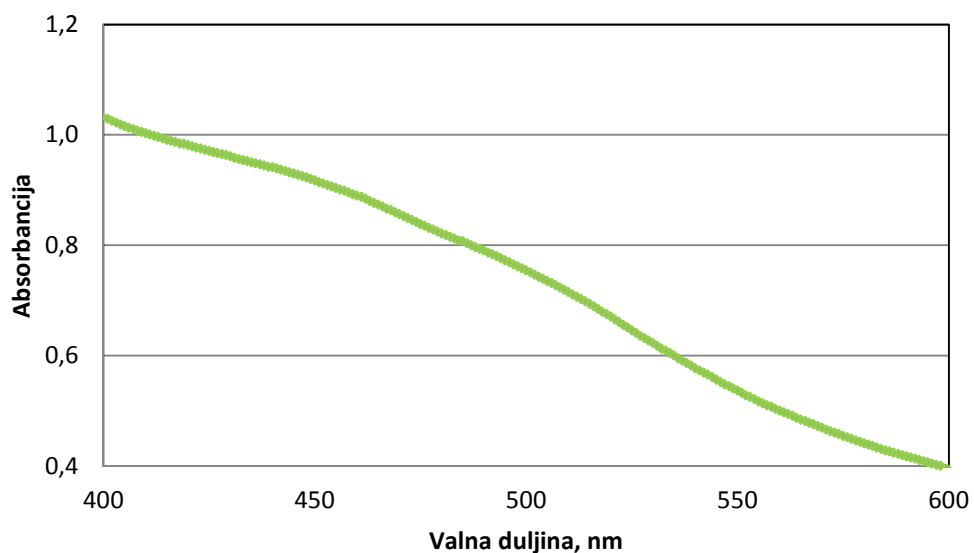
Na slikama od 29. do 32. prikazani su spektrogrami koloidnog srebra dobivenog redukcijom pomoću meda uz promjenu pH vrijednosti od 6,5 do 8,0.



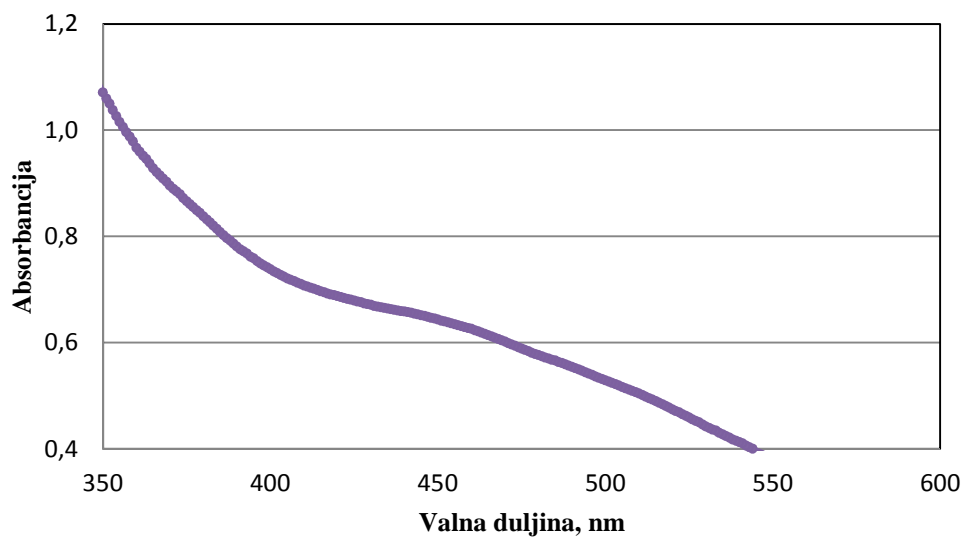
Slika 29. UV-Vis spektrogram koloidnog srebra dobivenog redukcijom pomoću meda pri pH vrijednosti 6,5.



Slika 30. UV-Vis spektrogram koloidnog srebra dobivenog redukcijom pomoću meda pri pH vrijednosti 7,0.

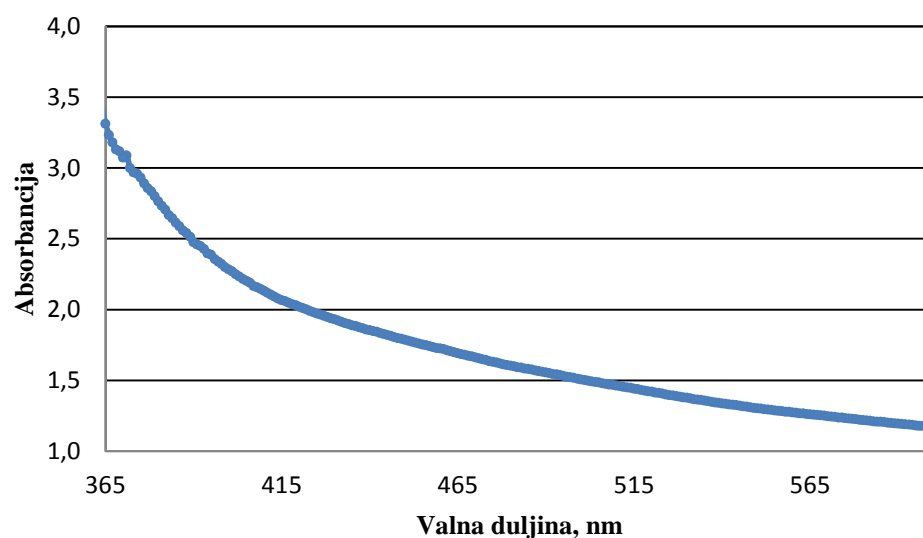


*Slika 31. UV-Vis spektrogram koloidnog srebra dobivenog redukcijom pomoću meda pri pH vrijednosti 7,5.*

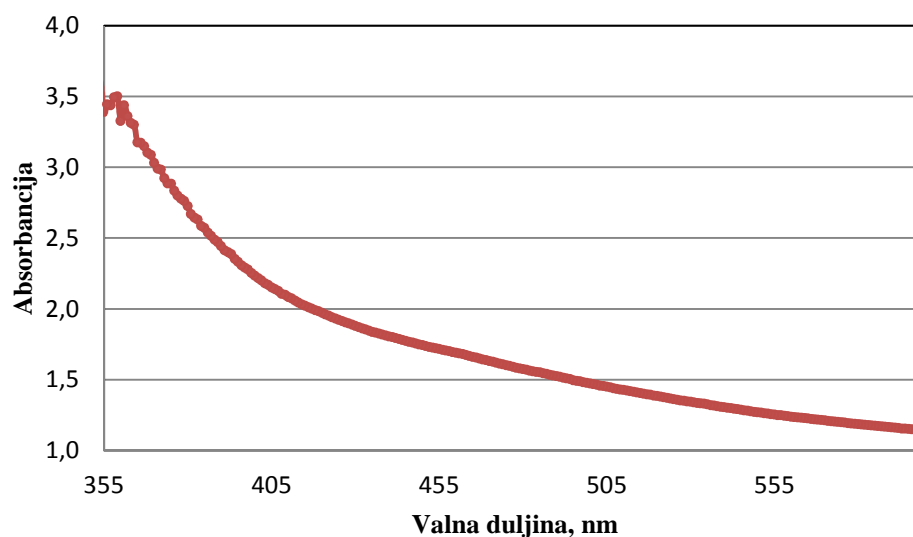


*Slika 32. UV-Vis spektrogram koloidnog srebra dobivenog redukcijom pomoću meda pri pH vrijednosti 8,0.*

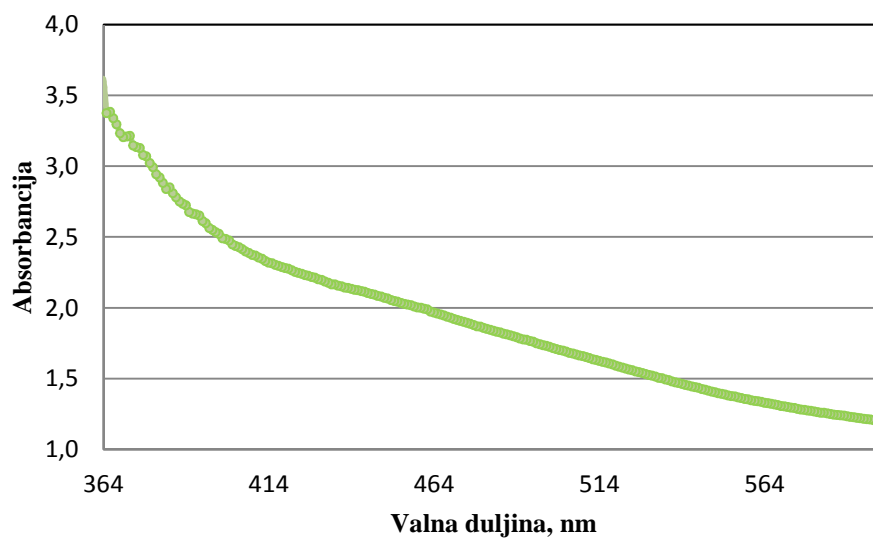
Na slikama od 33 do 36 prikazani su spektrogrami koloidnog srebra dobiveni redukcijom pomoću meda uz dodatak 5% karuba gume.



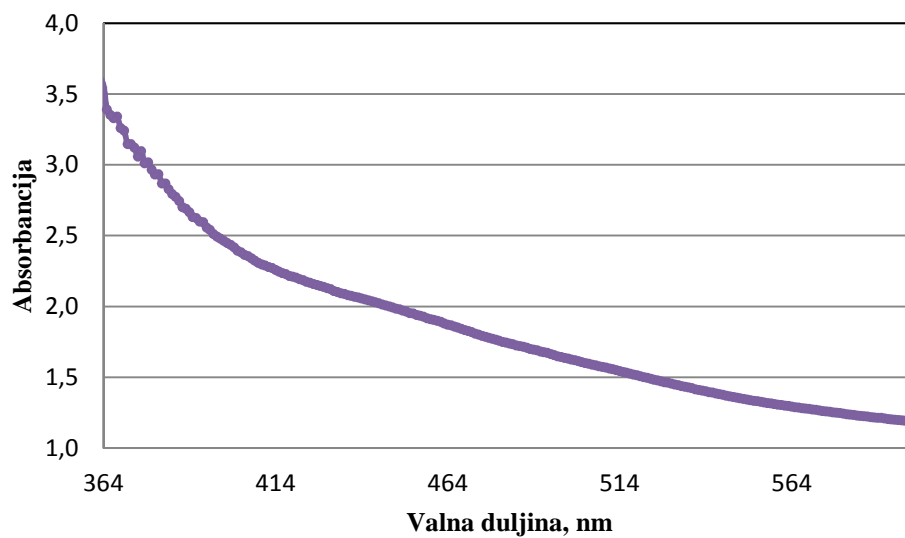
*Slika 33. UV-Vis spektrogram koloidnog srebra dobiven redukcijom pomoću meda pri pH vrijednosti 6,5 i uz dodatak 5 % karuba gume.*



*Slika 34. UV-Vis spektrogram koloidnog srebra dobiven redukcijom pomoću meda pri pH vrijednosti 7,0 i uz dodatak 5 % karuba gume.*



*Slika 34. UV-Vis spektrogram koloidnog srebra dobiven redukcijom pomoću meda pri pH vrijednosti 7,5 i uz dodatak 5% karuba gume*



*Slika 35. UV-Vis spektrogram koloidnog srebra dobivenog redukcijom pomoću meda pri pH vrijednosti 8,0 i uz dodatak 5% karuba gume.*

U radu je ispitivana priprava koloidnog srebra redukcijom iona srebra iz otopine pomoću natrijeva borohidrida,  $\text{NaBH}_4$ . Na ovaj način dobiveni koloid srebra poslužio je kao standardni uzorak za usporedbu s pripremljenim koloidima pomoću meda i uz dodatak karuba gume, kao sredstva koje stabilizira koloide srebra.

Za "zelenu" sintezu koloidnog srebra primijenjen je med od klena s područja Međimurja.

Prednost "zelene" sinteze je u tome što se koriste sredstva koja ne predstavljaju opasnost za ljudski organizam: med, pulpa sjemenki rogača, te iz nje ekstrahirana karuba guma. Mahune rogača potječu s otoka Šolte, u srednjoj Dalmaciji. Iz mahuna rogača izdvojene su sjemenke koje su obrađene već opisanim postupkom.

Sama ekstrakcija karuba gume iz sjemenki rogača nije jednostavan proces. Naime, zagrijavanjem pulpe, dobivene iz 100 g sjemenki rogača i dodatka vode  $V(\text{H}_2\text{O}) = 2800 \text{ mL}$  pri temperaturi od  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  u vremenskom periodu od 30 minuta, dolazi do ugušćivanja pulpe (*slika 36*), te se pojavljuje problem miješanja tako viskozne mase.



*Slika 36. Viskozna masa zagrijane pulpe rogača.*



Standardni uzorak koloidnog srebra pripremljen je uobičajenom redukcijom pomoću  $\text{NaBH}_4$ , (slika 24). Uzorak je poslužio za usporedbu s uzorcima dobivenim "zelenom" sintezom, uzorci od 1 do 8, (slika 25. uzorci od 1 do 4; slika 26. uzorci od 5 do 8).

Svim sintetiziranim uzorcima izvršena je provjera na pojavu Tyndallovog efekta. Tyndallov efekt za standardni uzorak koloidnog srebra dobiven redukcijom pomoću  $\text{NaBH}_4$  bio je vrlo intenzivan s jasnom laserskom zraku kroz otopinu, što se i očekivalo. Tyndallov efekt bio je također intenzivan kod svih uzoraka dobivenih "zelenom" sintezom pri svim pH vrijednostima, te uz dodatak stabilizatora. Ova činjenica je ukazala da je "zelena" sinteza koloidnog srebra uspješno provedena (slika 29).



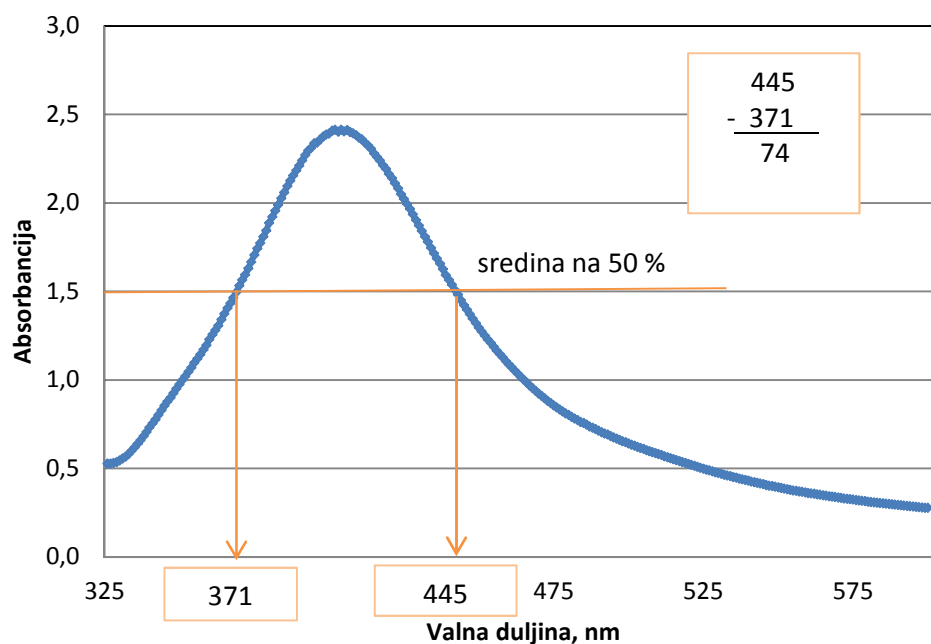
Slika 37. Tyndallov efekt kod uzorka broj 4 dobivenog "zelenom" sintezom.

Mjerenja provedena UV-Vis spektrofotometrom, (slike od 28 do 35) trebali su potvrditi postojanje koloidnog srebra. U koliko postoji koloidno srebro javlja se specifičan pik s maksimumom u području valnih duljina od 300 do 500 nm. Ovo se dobro vidi na slici 28. Autori znanstvenog članka *Synthesis and Study of Silver Nanoparticles*, L. Mulfinger i drugi, snimili su niz UV – Vis spektrograma te su načinili TEM snimke i odredili veličine koloidnih čestica. Uočili su da koloide srebra karakteriziraju pikovi u području valnih duljina 410-450 nm, označeni kao  $\lambda_{\text{max}}$ . Također ustanovili su vezu između širine apsorpcijskog pika na 50% intenziteta i veličine čestica (tablica 2 i slika 38).

Tablica 2. Procjena veličine nanočestica prema PWHM<sup>17</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

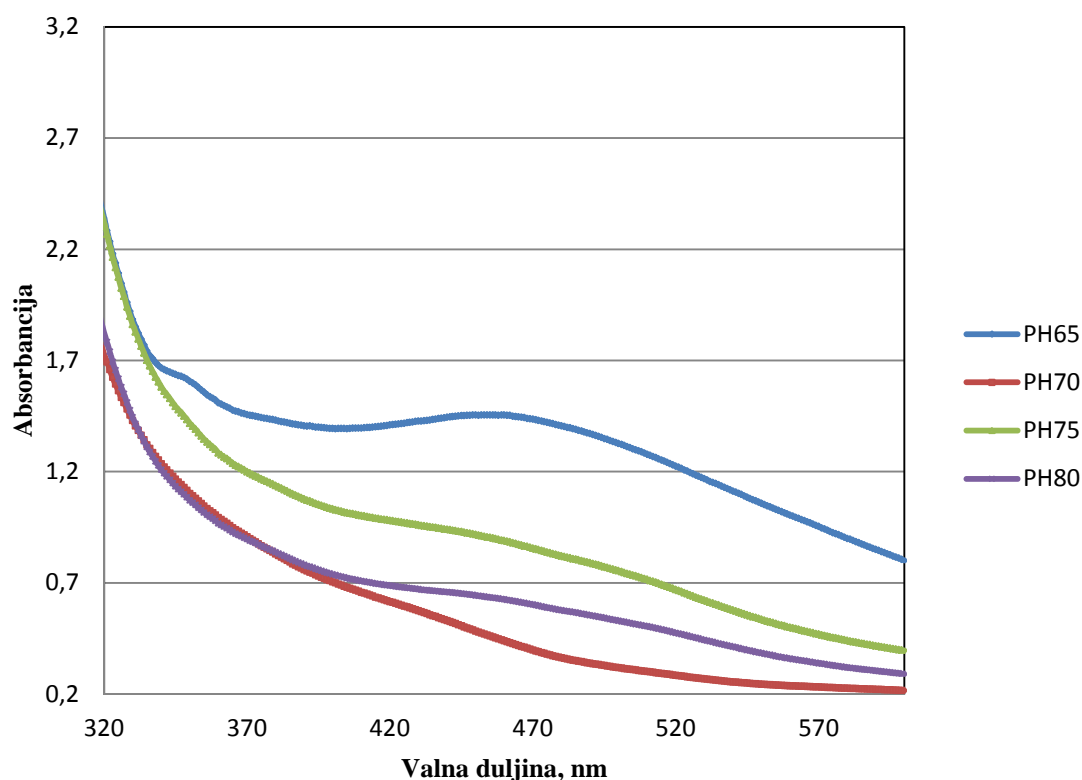
\* širina pika na polovici apsorpcijskog maksimuma



Slika 38. Prikaz očitavanja PWHM, nm, za standardni uzorak

Na osnovu ovog očitavanja širine apsorpcijskog pika, pri 50% intenzitetu za  $\text{NaBH}_4$  (slika 38) gdje PWHM iznosi 74 nm iz tablice 2. očitava se veličina koloidnih čestica srebra od 15 nm.

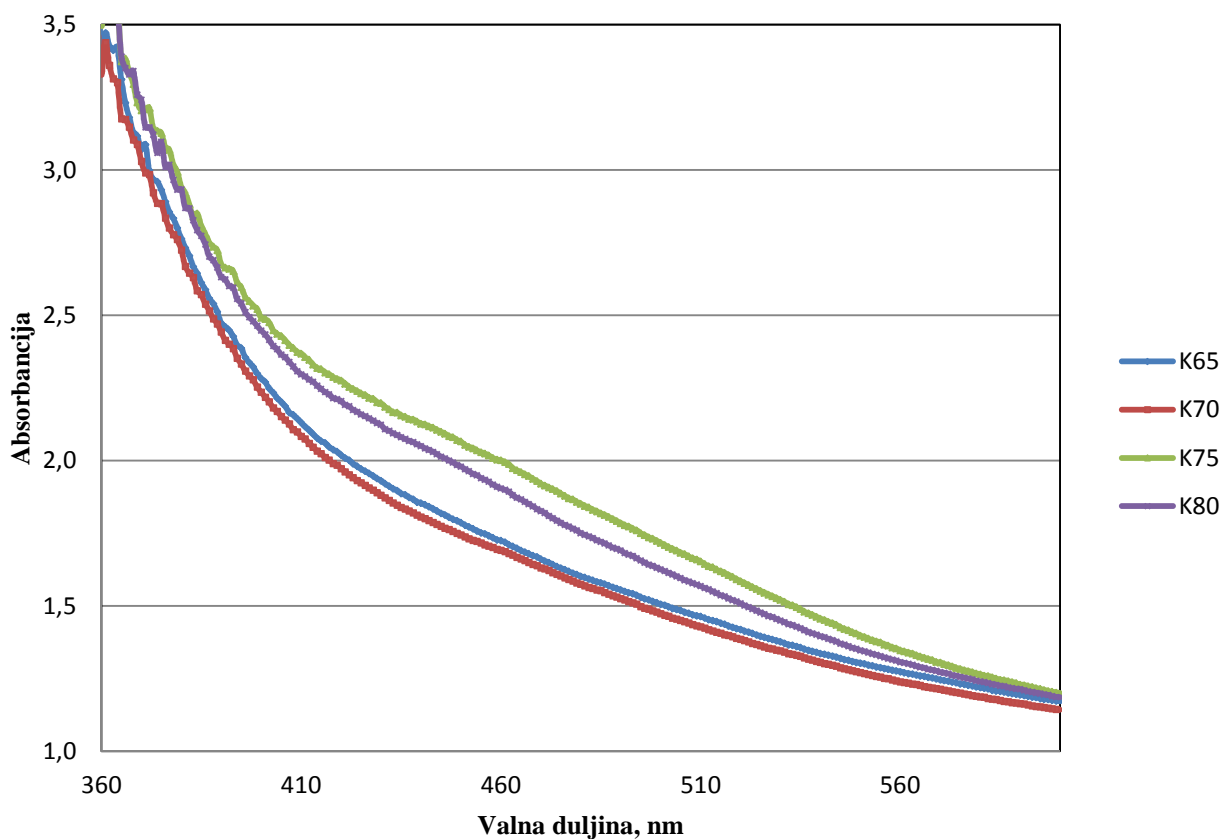
Uzorci koloidnog srebra dobiveni redukcijom pomoću meda pri različitim pH vrijednostima od 6,5 do 8,0 su prikazani na *slici 39*.



*Slika 39. Uzorci koloidnog srebra dobiveni redukcijom pomoću meda pri pH vrijednostima od 6,5 do 8,0.*

Dobiveni spektrogrami ukazuju da nema uočljivog maksimuma za sve uzorke. Uzorak sintetiziran pri pH vrijednosti 6,5 pokazuje blagi pik s maksimumom absorbancije pri 470 nm. S obzirom na promjenu pH vrijednosti, uočava se da absorbancija pada što je veća pH vrijednost, manje je izražen maksimum absorbancije.

Uzorci koloidnog srebra dobiveni redukcijom pomoću meda različitim pH vrijednostima od 6,5 do 8,0 i uz dodatak od 5% karuba gume prikazani su na *slici 40*.



*Slika 40. Uzorci koloidnog srebra dobiveni redukcijom pomoću meda i uz dodatak 5% karuba gume pri različitim pH vrijednostima od 6,5 do 8,0.*

Uz dodatak 5% karuba gume za više pH vrijednosti dobivaju se veće absorbancije, ali bez uočljivog pika.

Za sve uzorke koloidnog srebra dobivene "zelenom" sintezom vrijedi da nema jasno uočljivog pika absorbancije karakterističnog za koloide srebra. Vjerojatni razlog je za to što su koloidi dobiveni redukcijom srebra pomoću meda bili mutni, a uz dodatak karuba gume i tamno smeđe obojeni.

Za određivanje veličine i oblika koloidnih čestica srebra potrebno je napraviti TEM snimke te provesti analizu dobivenih slika.

#### **4. ZAKLJUČCI**

- Pripravljeno je koloidno srebro redukcijom iona srebra iz otopine pomoću natrijeva borohidrida,  $\text{NaBH}_4$ . Dobiveni koloid srebra poslužio je kao standardni uzorak za usporedbu s pripremljenim koloidima pomoću meda i uz dodatak karuba gume.
- Standardni uzorak koloidnog srebra bio je bistar i proziran s intenzivnim Tyndallovim efektom. UV-Vis spektrogram ovoga uzorka ima izražen maksimum absorpcije pri valnoj duljini od 400 nm. Analizom pika izračunata veličina čestica srebra je oko 15 nm.
- Svi uzorci koloidnog srebra dobiveni redukcijom pomoću meda te meda i dodatka karuba gume imali su jasno izražen Tyndallov efekt što ukazuje na uspješnost sinteze.
- Koloidi dobiveni "zelenom" sintezom nemaju jasno vidljiv maksimum absorpcije na UV-Vis spektrima te se na osnovi spektrograma ne može odrediti veličina i oblik čestica srebra.
- Za uzorke sintetizirane pomoću meda, veće pH vrijednosti smanjuju intenzivnost absorpcije, a uz dodatak karuba gume absorpcija raste s porastom pH vrijednosti.

## **5. LITERATURA**

1. S. P. Parker, Dictionary of Chemistry, McGraw-Hill, New York, 2003.
2. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler: Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
3. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
4. R. O. Becker, Colloidal Silver, MONOS - Divisione Ricerche Scientifiche e Umanistiche, San Juan Diego, 2001.
5. <http://argentumcompendium.org>, Proizvodnja koloidnog srebra, 9.11.2015.
6. <http://www.bambino.si/koloidno-srebro-je-strup.html>, 1.09.2016.
7. M. Herak, Lj. Kušec, M. Marković, A. Petreski, K. Škorić, D. Galas: Osnove fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1979.
8. A. A. El-Kheshen, S. F. Gad El-Rab, Effect of reducing and protecting agents on size of silver nanoparticles and their anti-bacterial activity, Scholars Research Library, Der Pharma Chemica, 4, (2012) 53-65.
9. H. Haiza, A. Azizan, A. H. Mohidin, D. S. C. Halin, Green synthesis of silver nanoparticles using local honey, Nano Hybrids, 4, (2013) 87-98.
10. <http://antioksidans.com/pozitiva/rogac-za-imunitet/>, 23.08.2016.
11. H. El Batal, A. Hasib, A. Ouattmane, A. Boulli, F. Dehbi, A. Jaouad, Yield and composition of carob bean gum produced from different Moroccan populations of carob (*Ceratonia siliqua* L.), J. Mater. Environ. Sci. 4, (2013), 309-314.
12. S. P. Parker, Dictionary of Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1997.
13. P. Rauwel, S. Küünal, S. Ferdov, E. Rauwel, A Review on the Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Morphologies Studied via TEM, Hindawi Publishing Corporation, Advances in Materials Science and Engineering, Article, 1 (2015) 1-9.
14. S. Claussen, Colloidal Silver Generator Operators Manual, Fort Lauderdale Area, Electrical/Electronic Manufacturing, Miami, 2012.
15. [www.goldsolinc.com](http://www.goldsolinc.com), Silver Nano Practical, 20.09.2016.
16. [www.mandrilo.com](http://www.mandrilo.com), 23.09.2016.
17. L. Mulfinger, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky and C. Boritz, Synthesis and Study of Silver Nanoparticles, Juniata College, Huntingdon, 84, (2007) 322-325.