

Elektrokemijsko dobivanje koloidnog srebra pomoću natrijevog citrata

Čačinović, Nives

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:167:154193>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-23**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ELEKTROKEMIJSKO DOBIVANJE KOLOIDNOG SREBRA
POMOĆU NATRIJEVOG CITRATA

DIPLOMSKI RAD

NIVES ČAČINOVIĆ

Matični broj: 206

Split, rujan 2019.

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

ELEKTROKEMIJSKO DOBIVANJE KOLOIDNOG SREBRA
POMOĆU NATRIJEVOG CITRATA

DIPLOMSKI RAD

NIVES ČAČINOVIĆ

Matični broj: 206

Split, rujan 2019.

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

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER
WITH SODIUM CITRATE

DIPLOMA THESIS

NIVES ČAČINOVIĆ

Parent number: 206

Split, September 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

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

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta dana 23. studenog 2018. godine.

Mentor: doc. dr. sc. Damir Barbir

Pomoć pri izradi:

ELEKTROKEMIJSKO DOBIVANJE KOLOIDNOG SREBRA POMOĆU NATRIJEVOG CITRATA

Nives Čaćinović, 206

Sažetak: Koloidno srebro posjeduje baktericidno, bakteriostatsko, antivirusno i antifungalno djelovanje protiv više od 500 mikroorganizama. Sve su češća istraživanja dobivanja koloidnog srebra zelenom sintezom, radi njegove moguće primjene u medicini kao učinkovitog antimikrobnog sredstva. Pri provedbi postupka dobivanja koloidnog srebra, važno je odabrati prihvatljivo otapalo, ekološki neškodljiv reducens i netoksičan stabilizator. U ovom radu, ispitivano je elektrokemijsko dobivanje koloidnog srebra pomoću trinatrijevog citrata dihidrata. Koloid srebra, koji je dobiven primjenom natrijevog borohidrida, služi kao standardni uzorak. Vrš se procjena intenzitet Tyndallovog efekta u dobivenim koloidima te se određuje apsorbancija UV-Vis spektrofotometrom u području valnih duljina od 300 do 600 nm. Analizom spektrograma PWHM metodom (eng. Peak Width at Half Maximum) može se procijeniti veličina nastalih nanočestica srebra. Dobiveni apsorpcijski spektri imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne apsorbancije u području od 390 do 425 nm. Procijenjena veličina čestica uzoraka dobivenih zelenom sintezom iznosi od 14 do 35 nm.

Ključne riječi: koloidno srebro, zelena sinteza, trinatrijev citrat dihidrat, Tyndallov efekt, UV-Vis spektrofotometrija

Rad sadrži: 41 stranicu, 22 slike, 5 tablica, 27 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 26. rujna 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Teslina 10 (Ruđera Boškovića 35).

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

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

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19 from November 23th 2018.

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

Technical assistance:

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER WITH SODIUM CITRATE

Nives Čačinović, 206

Abstract: Colloidal silver has bactericidal, bacteriostatic, antiviral and antifungal activity against more than 500 microorganisms. Research into the production of colloidal silver by green synthesis is becoming increasingly common for its possible application in medicine as an effective antimicrobial agent. In the process of obtaining colloidal silver, it is important to choose an acceptable solvent, an environmentally friendly reducing agent and a non-toxic stabilizer. In this paper, the electrochemical synthesis of colloidal silver using trisodium citrate dihydrate was investigated. The silver colloid, obtained by the use of sodium borohydride, serves as a standard sample. The intensity of the Tyndall effect in the colloids obtained is evaluated and the absorbance of the UV-Vis spectrophotometer is determined in the wavelength range from 300 to 600 nm. By analyzing the PWHM (Peak Width at Half Maximum) spectrogram, the size of the silver nanoparticles formed can be estimated. The absorption spectra obtained have a similar graphical form with a pronounced peak of maximum absorbance in the range of 390 to 425 nm. Estimated particle size of samples obtained by green synthesis is 14 to 35 nm.

Keywords: colloidal silver, green synthesis, trisodium citrate dihydrate, Tyndall effect, UV-Vis spectrophotometry

Thesis contains: 41 pages, 22 figures, 5 tables, 27 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: September 26th 2019.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Teslina 10 (Ruđera Boškovića 35).

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Damira Barbira, u razdoblju od svibnja do rujna 2019. godine.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na predloženoj temi, stručnoj pomoći tijekom provedbe eksperimenta i savjetima prilikom izrade diplomskog rada.

Također, veliko hvala i svim djelatnicima Kemijsko-tehnološkog fakulteta na suradnji i stečenom znanju.

I na kraju, želim se zahvaliti svojoj obitelji na strpljenju, podršci, ljubavi, povjerenju i razumijevanju.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- Provesti dobivanje koloidnog srebra primjenom generatora sa srebrnim elektrodama, žica promjera 3 mm, pri promjenljivoj i konstantnoj jakosti struje od 2,5 mA.
- Pripremiti standardni uzorak pomoću $0,0020 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaBH}_4$.
- Provesti sintezu koloidnog srebra uz različite masene udjele trinatrijevog citrata dihidrata.
- Procijeniti intenzitet Tyndallovog efekta u dobivenim koloidima te odrediti apsorbanciju UV-Vis spektrofotometrom u području valnih duljina od 300 do 600 nm.
- Obradom rezultata spektrofotometrije, procijeniti veličinu koloidnih čestica.

SAŽETAK

Koloidno srebro posjeduje baktericidno, bakteriostatsko, antivirusno i antifungalno djelovanje protiv više od 500 mikroorganizama. Sve su češća istraživanja dobivanja koloidnog srebra zelenom sintezom, radi njegove moguće primjene u medicini kao učinkovitog antimikrobnog sredstva. Pri provedbi postupka dobivanja koloidnog srebra, važno je odabrati prihvatljivo otapalo, ekološki neškodljiv reducens i netoksičan stabilizator.

U ovom radu, ispitivano je elektrokemijsko dobivanje koloidnog srebra pomoću trinatrijevog citrata dihidrata. Koloid srebra, koji je dobiven primjenom natrijevog borohidrida, služi kao standardni uzorak. Vršiti se procjena intenzitet Tyndallovog efekta u dobivenim koloidima te se određuje apsorbancija UV-Vis spektrofotometrom u području valnih duljina od 300 do 600 nm.

Analizom spektrograma PWHM metodom (eng. Peak Width at Half Maximum) može se procijeniti veličina nastalih nanočestica srebra. Dobiveni apsorpcijski spektri imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne apsorbancije u području od 390 do 425 nm. Procijenjena veličina čestica uzoraka dobivenih zelenom sintezom iznosi od 14 do 35 nm.

Ključne riječi: koloidno srebro, zelena sinteza, trinatrijev citrat dihidrat, Tyndallov efekt, UV-Vis spektrofotometrija

SUMMARY

Colloidal silver has bactericidal, bacteriostatic, antiviral and antifungal activity against more than 500 microorganisms. Research into the production of colloidal silver by green synthesis is becoming increasingly common for its possible application in medicine as an effective antimicrobial agent. In the process of obtaining colloidal silver, it is important to choose an acceptable solvent, an environmentally friendly reducing agent and a non-toxic stabilizer.

In this paper, the electrochemical synthesis of colloidal silver using trisodium citrate dihydrate was investigated. The silver colloid, obtained by the use of sodium borohydride, serves as a standard sample. The intensity of the Tyndall effect in the colloids obtained is evaluated and the absorbance of the UV-Vis spectrophotometer is determined in the wavelength range from 300 to 600 nm.

By analyzing the PWHM (Peak Width at Half Maximum) spectrogram, the size of the silver nanoparticles formed can be estimated. The absorption spectra obtained have a similar graphical form with a pronounced peak of maximum absorbance in the range of 390 to 425 nm. Estimated particle size of samples obtained by green synthesis is 14 to 35 nm.

Keywords: colloidal silver, green synthesis, trisodium citrate dihydrate, Tyndall effect, UV-Vis spectrophotometry

Sadržaj

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. DISPERZNI SUSTAVI.....	3
1.2. KOLOIDNI SUSTAVI	4
1.3. SVOJSTVA KOLOIDNIH SUSTAVA	5
1.3.1. Molekulsko-kinetička svojstva.....	6
1.3.2. Optička svojstva	7
1.3.3. Električna svojstva.....	7
1.4. METODE DOBIVANJA KOLOIDNIH SUSTAVA	9
1.5. METALNO SREBRO.....	10
1.5.1. Dobivanje srebra.....	11
1.5.2. Primjena srebra.....	11
1.6. KOLOIDNO SREBRO	12
1.7. METODE DOBIVANJA KOLOIDNOG SREBRA	13
1.7.1. Elektrokemijske metode.....	13
1.7.2. Metode kemijske redukcije	14
1.8. KARAKTERIZACIJA KOLOIDNOG SREBRA	15
1.8.1. Kvalitativni testovi	16
1.8.2. Kvantitativna analiza	17
1.8.3. Mie teorija	18
1.9. PRIMJENA KOLOIDNOG SREBRA.....	19
2. EKSPERIMENTALNI DIO	20
2.1. KEMIKALIJE.....	21
2.2. APARATURA ZA DOBIVANJE KOLOIDNOG SREBRA	21
2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA	22
2.4. PROCJENA KONCENTRACIJE KOLOIDNOG SREBRA NA OSNOVI TYNDALLOVOG EFEKTA	25

2.5. APARATURA ZA ANALIZU NASTALIH KOLOIDA	26
3. REZULTATI I RASPRAVA	28
4. ZAKLJUČCI.....	37
5. LITERATURA.....	39

UVOD

Srebro je poznato preko 3000 godina, što dokazuju nalazišta carskih grobova Ura i predmeti starog Egipta. Alkemičari starog doba srebro su nazvali mjesečev metal, a on se još od vremena egipatskog i rimskog carstva koristio za čuvanje pitke vode od mikroba. Europske plemićke obitelji, koristeći srebrni pribor za jelo, srebrne pehare i šalice, štatile su se od kuge i drugih bolesti koje su harale zbog gladi i neimaštine.¹ Početkom 20. stoljeća, zbog pojave antibiotika, dolazi do sve manje upotrebe srebra u medicini. No, javlja se interes za proučavanje antimikrobnog djelovanja srebra zbog povećanog razvoja otpornosti bakterija na antibiotike.

Koloidno srebro je tekuća suspenzija krutih nanočestica srebra, koja ima baktericidno, bakteriostatsko, antivirusno i antifungalno djelovanje protiv više od 500 vrsti virusa, bakterija, gljivica i parazita. Koloidi srebra nakupljaju se na staničnoj membrani određenog mikroorganizma i tako narušavaju neke njezine funkcije, a daljnjim prodorom u unutrašnjost bakterije, zaustavljaju enzime lanca disanja i bakterija umire.²

Zbog potencijalno opasnih metoda sinteze, koji ujedno rezultiraju proizvodom neprihvatljivim za primjenu u medicinske svrhe, sve se češće koriste ekološki prihvatljive metode.

U ovom radu, ispitivano je elektrokemijsko dobivanje koloidnog srebra pomoću trinatrijevog citrata dihidrata. Standardni uzorak pripremljen je primjenom natrijevog borohidrida.

1. OPĆI DIO

1.1. DISPERZNI SUSTAVI

Disperzni sustavi su smjese dviju ili više tvari u kojima je jedna tvar raspršena (dispergirana) u drugoj tvari pri čemu raspršena tvar čini disperznu fazu, a tvar u kojoj je druga tvar raspršena naziva se disperzno sredstvo. Svojstva disperznog sustava ovise o veličini čestica disperzne faze.¹

S obzirom na veličinu čestica disperzne faze razlikuju se grubo disperzni (čestice veličine >200 nm), koloidni (čestice veličine 1-200 nm) te molekularno disperzni sustavi ili prave otopine (čestice veličine <200 nm).

Grubo disperzni sustav čini heterogenu smjesu čije se čestice zbog veličine talože, a nastali se talog od disperznog sredstva može odvojiti dekantiranjem ili filtriranjem. Koloidni sustav je mikroheterogeni sustav u kojem se čestice zbog malih dimenzija i male mase ne talože, već lebde u otopini. Takva je otopina naizgled bistra, ali za razliku od prave otopine pokazuje Tyndallov efekt, tj. koloidne čestice rasipaju zraku svjetlosti u svim smjerovima. Prava otopina je homogena smjesa čije se čestice mogu odijeliti ultrafiltracijom kroz ultra filtre (opne od celofana, kolodija i dr.) s veličinom pora oko 10^{-6} cm.

Disperzni sustavi mogu se podijeliti i prema obliku dispergiranih čestica na korpuskularno disperzne (čestice sfernog oblika), laminarno disperzne (čestice u obliku lamela i tankih listića) i fibrilarno disperzne sustave (čestice u obliku štapića i vlakana).

Disperzna faza i disperzno sredstvo mogu biti u plinovitom, tekućem i krutom agregatnom stanju. Disperzni sustavi u kojima je disperzno sredstvo voda, a disperzna faza neka druga čvrsta tvar usitnjena i u njoj raspršena predstavlja vodenu disperziju.³

Stupanj disperzije je odnos zbroja površina čestica disperzne faze prema zbroju njihovog volumena:

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

Sitnije čestice imaju veći stupanj disperzije, odnosno stupanj disperzije je obrnuto proporcionalan dimenziji čestica. S povećanjem stupnja disperzije povećava se ukupna površina disperzne faze, a time i površinska energija.

1.2. KOLOIDNI SUSTAVI

Koloidi su disperzni sustavi dviju ili više faza u kojima najmanje jedna faza ima dimenzije čestica između 10^{-9} do 10^{-6} m.³ Koloidne čestice su premale da bi bile uočljive optičkim mikroskopom, a ne mogu se odijeliti niti filtracijom niti sedimentacijom. Za ove čestice karakteristično je Brownovo gibanje, difuzija i osmoza.⁴ Koloidi su relativno stabilni jer su čestice disperzne faze dispergirane u obliku koloidnih micela (nakupina malih iona ili molekula koje imaju koloidne dimenzije).¹ Ne dolazi do koagulacije jer se micelle odbijaju zbog ionskog ili hidratnog sloja na svojoj površini.

S obzirom na veličinu čestica od kojih se koloidna otopina sastoji, razlikuje se monodisperzni sustav u kojem su čestice jednake veličine, a u suprotnom, koloidna otopina je polidisperzni sustav.⁵

Prema građi koloidnih čestica, koloidni sustavi se dijele na:

- disperzne – mogu se dobiti mljevenjem u koloidnim mlinovima ili kemijskom taloženjem i imaju veliku površinsku energiju te su nestabilni i teže koaguliranju. Mogu se stabilizirati adsorpcijom stabilizatora ili iona iz otopine, a osjetljivi su na dodatak elektrolita jer se skida sloj naboja što uzrokuje koaguliranje i taloženje koloida
- asocijacijske – otopine površinskih aktivnih tvari (tenzida, surfaktanata) koje pri većim koncentracijama stvaraju nakupine koloidnih čestica, tzv. micelle. Na liofobne (hidrofobne) čestice adsorbiraju se pozitivni ili negativni ioni iz disperznog sredstva te nastaju koloidne micelle koje imaju isti naboj, a kakav će on biti ovisi o načinu pripreme koloidnog sustava. Čestice istog naboja se međusobno odbijaju i zbog toga ne dolazi do koagulacije.
- makromolekulske – prave otopine makromolekula koloidnih dimenzija (npr. celuloza, prirodni kaučak, bjelančevine, prirodne i sintetske smole) koje su stabilne zbog molekula otapala. Neosjetljive su na manji dodatak elektrolita, a veće količine elektrolita uzrokuju taloženje, odnosno isoljavanje.

Koloidni sustavi mogu se podijeliti prema agregatnom stanju disperzne faze i disperznog sredstva na:

- koloidne otopine ili solove – disperzija čvrstih čestica u kapljevini
- čvrste suspenzije – disperzija čvrstih čestica u krutini (npr. čađa u gumi, staklo)
- čvrste aerosoli – disperzija čvrstih čestica u plinu (npr. prašina, dim)
- tekuće aerosoli – disperzija kapljevine u plinu (npr. magla)
- emulzije - disperzija kapljevine u kapljevini (npr. mlijeko)
- čvrste emulzije – disperzija kapljevine u krutini (npr. maslac)
- pjene – disperzija plina u kapljevini (npr. šlag, sapunica)
- čvrste pjene – disperzija plina u krutini (npr. pjenasti polistiren)
- gelove – koagulirani oblik dispergiranih koloidnih tvari (npr. želatina, silika-gel)

Kada se plin miješa s drugim plinom nastaje homogena smjesa koja ne tvori koloidni sustav.

S obzirom na ponašanje koloidnih čestica u disperznom sustavu razlikuju se liofilni i liofobni koloidi. Kod liofobnih koloida disperzna faza ne pokazuje afinitet prema disperznom sredstvu, a kod liofilnih je taj afinitet jako izražen.³ Koloidno srebro je liofoban koloid. Kod liofilnih solova, molekule disperznog sredstva vežu se na koloidne čestice stvarajući oko njih plašt, odnosno dolazi do solvatacije. Ukoliko je disperzno sredstvo (otapalo) voda, tada su koloidne čestice hidrofilne ili hidrofobne. Većina hidrofilnih solova ima svojstvo geliranja, tj. dolazi do nastanka mrežaste strukture koja se sastoji od finih niti ili slojeva u čijim su međuprostorima adsorbirane i uklopljene molekule vode. Kada se gelu doda mnogo vode, on ponovo prelazi u sol (ako nakon stvaranja gela nije došlo do kemijskih promjena procesom starenja) što znači da je ovaj proces reverzibilan.

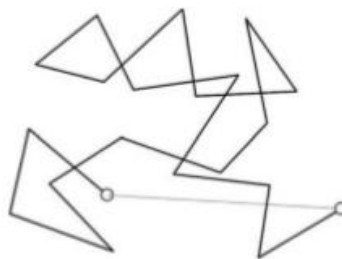
1.3. SVOJSTVA KOLOIDNIH SUSTAVA

Svojstva koloidnih sustava u velikoj mjeri ovise o veličini raspršenih čestica kao i o karakteru specifične površine koja dolazi u dodir s disperznim sredstvom. S povećanjem stupnja disperzije, vrlo naglo raste površina koloidnih čestica. Koloidi imaju sposobnost adsorpcije iona, atoma ili molekula iz disperznog sredstva što bitno utječe na svojstva i stabilnost koloidnog sustava.

1.3.1. Molekulsko-kinetička svojstva

U molekulsko-kinetička svojstva pripadaju Brownovo gibanje, difuzija, dijaliza i sedimentacija.⁶

Za koloidne čestice je karakteristično Brownovo gibanje, tj. neprestano kaotično kretanje koloida koje je posljedica nasumičnih sudara molekula sa stjenkom ili međusobnih sudara čestica s drugim atomima ili molekulama u disperznom sredstvu.⁷ Putanje čestica su nepravilne i bez ikakvog reda što se može vidjeti na slici 1. Nasumična sila se pojavljuje zbog neuravnoteženog udaranja i ona dovodi do gibanja čestice. Također, javlja se i sila trenja jer čestice u pokretu preko sudara prenose dio kinetičke energije nazad na molekule.



Slika 1. Shematski prikaz Brownovog gibanja⁷

Difuzija je pojava spontanog miješanja čestica jedne tvari s česticama druge tvari, a posljedica difuzije je izjednačavanje koncentracije otopine.¹ I Fickov zakon difuzije ukazuje da je brzina difuzije neke tvari proporcionalna gradijentu koncentracije. Što su koloidne čestice manje i što je gustoća disperznog sredstva manja, to je brzina difuzije veća. Prijenos tvari je brži što je dodirna površina veća i temperatura koloidnog sustava viša.

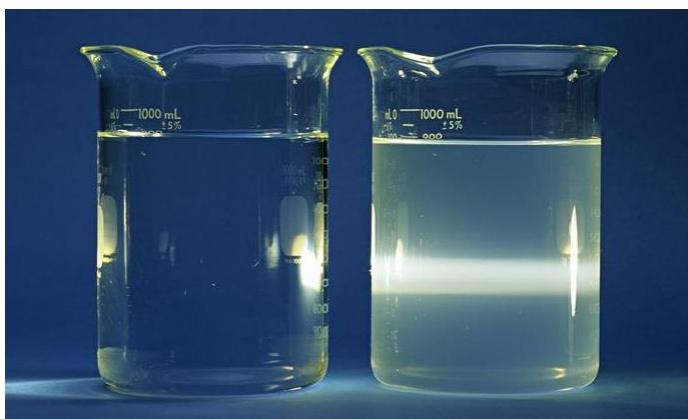
Dijaliza je postupak pročišćavanja koloidne otopine pomoću polupropusne membrana (celofan, pergament i sl.). Može služiti i za dokazivanje koloidne strukture otopljenih tvari. Veću sposobnost difuzije kroz membranu imaju čestice niskomolekularnih spojeva koje zbog svoje manje mase lako prolaze kroz pore polupropusne membrane i tako se odjeljuju od koloida.

U koloidnoj otopini, prilikom djelovanja sile teže, osmotskog tlaka i uzgona na koloidnim česticama, nastaje sedimentacijska ravnoteža. Najveći se broj koloidnih čestica nalazi na dnu sustava dok prema vrhu taj broj opada. Sedimentacijom je moguće

odrediti molarnu masu koloidnih čestica, a proces se ubrzava djelovanjem centrifugalne sile.

1.3.2. Optička svojstva

Za koloidne sustave karakteristično optičko svojstvo je disperzija svjetlosti. Zbog ogiba i refleksije, čestice koloidne otopine raspršuju svjetlost u svim smjerovima tvoreći tako svjetlosni snop. Ta pojava naziva se Tyndallov efekt. Koloidi se ponašaju kao mali izvori svjetlosti. Na slici 2 može se uočiti da trag svjetla nije vidljiv u pravoj otopini, već samo u koloidnoj. Zbog toga se prave otopine nazivaju „optički prazne otopine“.



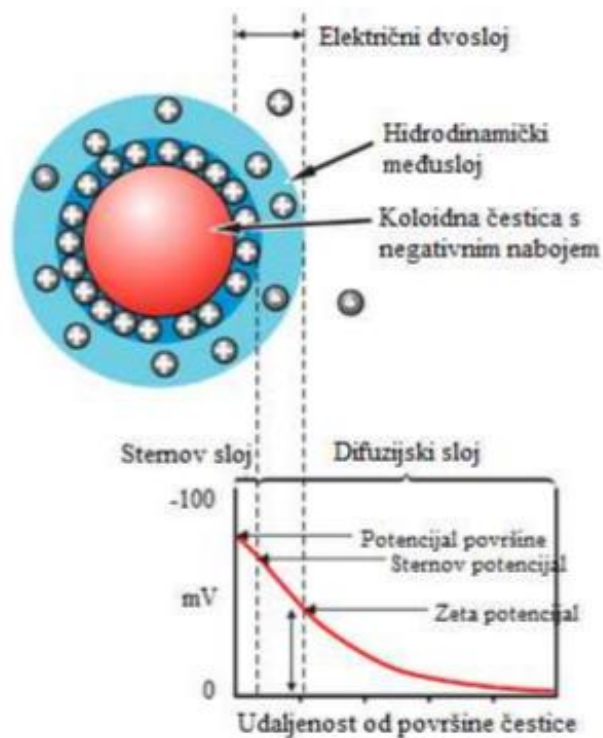
Slika 2. Usporedba raspršenja zrake svjetlosti na koloidnoj (desnoj) i pravoj otopini (lijevoj)⁸

1.3.3. Električna svojstva

Koloidne čestice, s obzirom na svoju građu i adsorpcijska svojstva pokazuju i određena električna svojstva. Zbog neravnomjerne statističke raspodjele naboja na njihovoj površini, koloidi se u vodi ponašaju kao da su električki nabijene čestice i međusobno se odbijaju te zbog toga ne dolazi do njihove flokulacije. Oko koloidne čestice stvara se električni dvosloj koji je najčešći izvor kinetičke stabilnosti koloida. Dolazi do razdvajanja električnog naboja na granici dviju faza kao rezultat asimetričnog djelovanja međumolekulskih sila.

Unutrašnji sloj električnog dvosloja čine razmjerno nepomični ioni koji su priljubljeni uz površinu disperzne faze, a sloj može sadržavati i molekule otapala. Najvažniji faktor koji određuje pokretljivost koloidne čestice je promjer sfere koja obuhvaća unutrašnji sloj. Zbog toga se električni potencijal na granici unutrašnjeg sloja naziva elektrokinetički ili zeta potencijal. Vanjski sloj električnog dvosloja sastoji se od

pokretljivih iona koji imaju naboj suprotan od iona unutrašnjeg sloja. Slika 3 prikazuje formiranje električnog dvosloja i zeta potencijala oko koloidne čestice.



Slika 3. Shematski prikaz formiranja električnog dvosloja i zeta potencijala oko koloidne čestice³

Elektrokinetički ili zeta potencijal predstavlja skok potencijala koji se javlja pri relativnom premještanju faza. Elektrokinetički potencijal je direktno proporcionalan debljini difuzijskog sloja, a debljina difuzijskog sloja je obrnuto proporcionalna koncentraciji elektrolita u kapljevitoj fazi. Što je veća debljina difuznog sloja to je zeta potencijal veći i jače je odbijanje čestica pa je sustav stabilniji. Promjene u samoj otopini mogu se pratiti mjerenjem zeta potencijala, što ima velik značaj u procesima flokulacije. Koloidne čestice koje imaju zeta potencijal od +30 mV i više, odnosno od -30 mV i niže, smatraju se stabilnima. Kada je vrijednost zeta potencijala jednaka nuli, sasvim se neutralizira naboj koloidne čestice (tzv. izoelektrična točka) te sustav postaje nestabilan i pri sudaru čestica dolazi do koagulacije.

Kada je disperzna faza pod djelovanjem vanjskog električnog polja, dolazi do kidanja električnog dvosloja. Koloidna čestica se zajedno s adsorpcijskim slojem, koji određuje njenu naelektriziranost, kreće u pravcu suprotno naelektrizirane elektrode, a ta pojava naziva se elektroforeza.

1.4. METODE DOBIVANJA KOLOIDNIH SUSTAVA

Koloidni sustavi mogu se pripremiti na razne načine, a odabir metode ovisi o tome dobiva li se koloid laboratorijski ili industrijski u komercijalne svrhe.

Procesom disperzije, grubo disperzni sustav se finim mljevenjem u tzv. koloidnom mlinu prevodi u koloidno disperzni sustav.⁹ Taj postupak naziva se mehanička disperzija, a razlikuju se još i električna, kemijska (peptizacija) i ultrazvučna disperzija.

Koloidi se elektrolitički dobivaju propuštanjem jake električne struje kroz članak što uzrokuje raspadanje elektrode u čestice.

Peptizacijom, koloidi prelaze iz stanja gela u stanje sola. Liofobni se gel peptizira dodatkom tvari koje mogu dati elektrostatički naboj disperznoj fazi, a liofilni razrjeđenjem ili povišenjem temperature.

Kod disperzije ultrazvukom, djelovanjem ultrazvučne energije dolazi do raspadanja krutih tvari u disperznom sredstvu na sitne čestice te nastaju solovi.⁵

Kod procesa kondenzacije, koloidna otopina može nastati prilikom taloženja teško topljivih tvari. Na veličinu nastalih koloidnih čestica utječu razni čimbenici kao što su koncentracije reaktanata, topljivost, brzina miješanja i temperatura otopine. Što je brzina nukleacije veća, to dolazi do nastanka većeg broja nukleusa. Oni sporo rastu, a kao rezultat dobiva se koloidna otopina koja ima čestice ujednačenih veličina, što je poželjno kod dobivanja koloida.

Koloidni sustavi se mogu dobiti i kemijskim kondenzacijskim metodama, odnosno kemijskim reakcijama oksidacije, redukcije, hidrolize i dvostruke izmjene.

Također, koloidi se mogu dobiti Bredigovom metodom stvaranja koloidne otopine metala pomoću električne struje. Ova metoda sadrži i procese disperzije i procese kondenzacije. Prvo se dvije metalne elektrode urone u vodu te se zatim priključi istosmjerna struja, a kratkim doticajem i udaljavanjem elektroda stvara se pod vodom električni svjetlosni luk. Pri visokoj temperaturi luka, metal prelazi u paru koja se kondenzira u vodi u koloidne čestice. Ovim postupkom priređuju se solovi zlata, srebra i platine.⁵

1.5. METALNO SREBRO

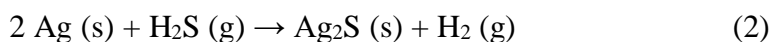
Srebro je element 11. (IB) skupine periodnog sustava elemenata ili skupine bakra.⁹ Ovoj skupini pripadaju zlato, srebro i bakar, a za njih je karakteristično da su vrlo otporni na koroziju.

Prirodno je srebro smjesa dvaju izotopa ^{107}Ag (51,839%) i ^{109}Ag (48,162%). Osim ta dva stabilna izotopa, srebro ima i 28 radioizotopa od kojih je najstabilniji izotop ^{108}Ag s vremenom poluraspada od 130 godina. Elementarno srebro je bijel, sjajan metal koji se lako obrađuje, vrlo je rastezljiv i kovak. Elektronska konfiguracija srebra je $[\text{Kr}] 4d^1 5s^1$, a relativno je nereaktivan zbog popunjene d orbitale (plemeniti metal). Od svih metala, srebro najbolje provodi toplinu i elektricitet te ima visoku reflektivnost (osobito u infracrvenom i vidljivom dijelu spektra) i iznimnu otpornost prema koroziji. Poznata su oksidacijska stanja +1, +2 i +3, a najviše je spojeva srebra (I), dok su oksidacijska stanja +2 i +3 vrlo rijetka. Talište srebra iznimno je visoko jer u metalnoj vezi osim $5s^1$ elektrona sudjeluju i $4d^{10}$ elektroni, dok bi u suprotnom bilo nisko, kao kod alkalijskih metala. Pregled nekih od fizikalnih svojstava srebra prikazan je u tablici 1.

Tablica 1. Fizikalna svojstva srebra⁹

Simbol	Redni broj	Metalni radijus (nm)	Ionski radijus (nm)		Kristalna struktura	Talište (°C)	Vrelište (°C)	Gustoća (g cm ⁻³)
			Ag ⁺	Ag ²⁺				
Ag	47	0,144	0,113	0,089	plošno centrirana kocka	962	2212	10,5

Standardni redoks potencijal srebra Ag^+/Ag iznosi +0,799 V, a spojevi srebra su više ili manje jaka oksidacijska sredstva. Srebro je postojano na zraku, ali može izgubiti sjaj i potamnjeti zbog stvaranja crnog sulfida djelovanjem sumporovodika sadržanog u nečistom zraku, prema sljedećoj reakciji:



Otapa se samo u jakim oksidacijskim sredstvima, kao što su dušična kiselina ili vruća koncentrirana sumporna kiselina, ali je izrazito otporan prema rastaljenim alkalijama.

1.5.1. Dobivanje srebra

Srebro se u prirodi nalazi u vrlo malim količinama (masni udio iznosi oko $10^{-8}\%$). Uglavnom se nalazi kao pratitelj olovnih i bakrenih ruda, a njihovom preradom dobije oko 4/5 svjetske proizvodnje srebra. Srebro se ponegdje može naći u elementarnom obliku ili u obliku argentita Ag_2S .

Kod olovnih ruda, srebro se iz olova ekstrahira s cinkom, a cink se ukloni destilacijom. Tako dobiveni proizvod naziva se obogaćeno olovo i sadrži oko 10% srebra te je stoga potrebno izvršiti čišćenje mješavine. To se čini na način da se preko taline olova i srebra provodi zrak koji oksidira olovo, u PbO , jer je manje plemeniti metal. S površine taline se neprestano uklanja sivi sloj PbO , a to se čini sve dok se na površini ne vidi sjajni sloj srebra. Dobiveno sirovo srebro sadrži oko 98% srebra, uz primjese zlata i platinskih metala. Kod bakrenih ruda, srebro zaostaje u anodnom mulju nakon rafinacije bakra, a mulj se dalje pročišćava elektrolitskim postupkom.

Srebro se iz svojih ruda dobiva cijanidnim postupkom. Prvo se ruda fino usitni, a zatim se kroz suspenziju rude u razrijeđenoj vodenoj otopini natrijevog cijanida propuhuje zrak te nastaje stabilni cijanidni kompleks $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Za dobivanje srebra iz otopine cijanidnog kompleksa, potrebno je koristiti jaka redukcijska sredstva, kao što su cink ili aluminij u lužnatom mediju.⁹

Za dobivanje vrlo čistog srebra (99,6 do 99,9%) potrebno je sirovo srebro rafinirati elektrostatskim postupkom uz AgNO_3 kao elektrolit. U današnje vrijeme, velike količine srebra potječu od oporabe otpadnog srebra.

1.5.2. Primjena srebra

Elementarno srebro služi za posrebrivanje manje plemenitih metala ili legura, za izradu ogledala, a najviše se upotrebljava u obliku slitina, od kojih su najvažnije one s bakrom, cinkom i niklom. Legure su jeftinije, čvršće i otpornije na trošenje u odnosu na elementarno srebro te se koriste u izradi kovanica, novca i pribora za jelo. Također, srebro služi i za dobivanje srebrnih soli od kojih je najvažnija sol AgNO_3 koja se koristi u medicini, za galvansko posrebrivanje, kao reagens u kemijskoj analizi (argentometriji). Osim toga, srebro se koristi za zavarivanje i lemljenje te za izradu opreme ili dijelova opreme u elektrotehnici i kemijskoj industriji. Zbog antibakterijskog djelovanja, srebro služi za izradu posuda, spremnika, cijevi i armature u kemijskoj, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji.¹⁰

1.6. KOLOIDNO SREBRO

Koloidno srebro je tekuća suspenzija krutih čestica srebra čije se veličine kreću od 1 μm do 1 nm. Ove čestice se mogu nazvati i nanočesticama, a toliko su male da prolaze kroz membrane stanica i lako se apsorbiraju u tijelu.

Koloidno srebro se sastoji od dva različita oblika srebra, metalnih čestica srebra i iona srebra. Ioni srebra čine 75 do 99% od ukupne količine srebra, dok samo 1 do 25% ukupne količine srebra otpada na čestice srebra. Otopina koja sadrži samo ione srebra ne pokazuje koloidni karakter. Idealna otopina koloidnog srebra bi bila otopina koja bi sadržavala samo čestice srebra. Iako je teorijski moguće imati česticu metalnog srebra koja se sastoji od jednog atoma, u praksi su čestice mnogo veće i sastoje se od više atoma, tvoreći tako oligomerne klustere. Promjer jednog atoma srebra iznosi 0,288 nm, a klaster promjera 1 nm sadrži 31 atom srebra, dok klaster promjera 20 nm sadrži oko 250000 atoma srebra.¹¹

Koloidno srebro vrlo je alkalno te se smatra da jača imunološki sustav i djeluje kao prirodni antibiotik.¹² Koloidi srebra se u tijelu ponašaju kao katalizatori te onespoboljavaju rad enzima koji su bakterijama, gljivicama i virusima potrebni za procese oksidacije i disanja te ih na taj način guše.¹³ Zbog toga je koloidno srebro učinkovito u liječenju mnogih medicinskih stanja, uključujući akne, gljivične infekcije, dijabetes, opekotine, lišajeve, ekceme itd. Ukoliko se koloidno srebro uzima u dozvoljenim količinama ne smatra se toksičnim za ljude, ali prekomjerni unos može izazvati pojavu argirije (slika 4). Koža i nokti mogu poprimiti plavičastu nijansu, što je rezultat viška srebra pohranjenog u tkivima, a to stanje može se ublažiti smanjenjem ili potpunim zaustavljanjem unosa koloidnog srebra.



Slika 4. Pojava argirije zbog prekomjernog uzimanja koloidnog srebra loše kvalitete¹⁴

1.7. METODE DOBIVANJA KOLOIDNOG SREBRA

Koloidno srebro može se dobiti elektrokemijskim ili fizikalnim metodama te putem kemijske redukcije. Uglavnom se sinteza koloidnog srebra odvija redukcijom Ag^+ iona iz otopine srebrovog nitrata, AgNO_3 , jer je to najlakše topljiva sol srebra.

U ovom radu, koloidno srebro je dobivenom kombinacijom elektrokemijske metode i kemijske redukcije.

Postoje dva 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). HVAC metoda se uglavnom koristi pri proizvodnji veće količine koloidnog srebra, dok je LVDC metoda prilagođena pripremi koloidnog srebra u laboratoriju.

Isparavanje-kondenzacija i laserska ablacija su najvažniji fizikalni postupci dobivanja koloidnog srebra.¹⁵

1.7.1. Elektrokemijske metode

Za dobivanje srebra zadovoljavajuće kvalitete LVDC metodom dovoljan je istosmjerni napon od 20 do 30 V, elektrode, staklena čaša, destilirana voda i spojni vodovi od izvora istosmjerne struje do elektroda. Elektrode su dvije srebrne žice, promjera od 2 do 3 mm, čistoće srebra 99,99%. Proces se vodi do pojave žute maglice. Elektroliza se provodi još nekih desetak minuta od te pojave, a nakon prekida, otopina se sprema na tamno mjesto. Cilj je postići koncentraciju srebra od 3 do 5 ppm-a, okruženog samo česticama vode. Na elektrodama se javlja razlika potencijala (napon), koji u nedostatku nekog drugog prijenosnika naboja u vodi, uzrokuje izbijanje srebrnih atoma iz metalne kristalne rešetke u obliku srebrnog iona (Ag^+) i elementarnog srebra (Ag^0). Tijekom elektrolize vrši se mjerenje napona i jakosti struje na elektrodama pomoću digitalnog multimetra. Najvažnija veličina pri proizvodnji koloidnog srebra je gustoća struje jer ona utječe na dimenzije dobivenih čestica srebra. Pri prevelikoj gustoći struje, može nastati dovoljno velika sila da izbacij cijele komadiće elektrode u otopinu, a potrebo je da u otopinu odlaze što sitnije čestice (od 1 do 40 nm). Proces je kontroliraniji, a i dugotrajniji pri nižoj gustoći struje, no tako dobiveno koloidno srebro imat će veću terapijsku vrijednost i višestruke zdravstvene učinke. Tijekom elektrolize, laserom se provjerava jakost Tyndallovog efekta. Ukoliko u otopini ima koloidnih čestica, prilikom osvjjetljavanja otopine laserskom zrakom pojavit će se

vidljivo obojena svjetlosna zraka. Ukupna količina krutina mjeri se pomoću mjernog uređaja TDS-a (eng. Total Dissolved Solids).¹²

Kod HVAC metode, primjenjuje se visok izmjenični napon pri kojem se dobivaju veće količine koloidnog srebra. Stoga se pomoću ove metode vrši proizvodnja srebra u industrijskim pogonima gdje izmjenični napon može doseći vrijednosti i do nekoliko stotina volti.

1.7.2. Metode kemijske redukcije

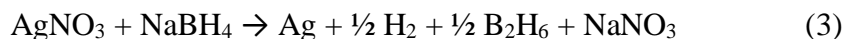
Najčešće se nanočestice srebra dobivaju kemijskom redukcijom s organskim ili anorganskim reducensima. Različiti reducensi, kao što su natrijev citrat, natrijev askorbat, natrijev borohidrid (NaBH_4), elementarni vodik, Tollensov reagens, N,N-dimetilformamid (DMF), koriste se za redukciju Ag^+ iona u vodenoj ili nevodenoj otopini. Nakon što se Ag^+ ioni reduciraju u metalno srebro, $\text{Ag}^{(0)}$, dolazi do njihove aglomeracije u oligomerne klustere, koji u konačnici dovode do formiranja koloidnih čestica srebra. Ponekad se koriste i stabilizatori koji ograničavaju rast koloidnih čestica te sprječavaju njihovu aglomeraciju i sedimentaciju.¹⁵ U tablici 2 prikazani su neki od primjera dobivanja koloidnog srebra putem kemijske redukcije.

Tablica 2. *Primjeri dobivanja koloidnog srebra kemijskom redukcijom*¹⁵

Prekursor	Reducens	Stabilizator	Veličina, nm
AgNO_3	DMF	–	<25
AgNO_3	NaBH_4	Surfaktin	3-28
AgNO_3	Trinatrijev citrat	Trinatrijev citrat	30-60
AgNO_3	Askorbinska kiselina	–	200-650
AgNO_3	NaBH_4	DDA	~7
AgNO_3	Parafin	Oleilamin	10-14
AgNO_3	Dekstroza	PVP	22±4,7
AgNO_3	Hidrazin	–	2-10
AgNO_3	Etilen glikol	PVP	5-25

Primjer sinteze koloidnog srebra

Koloidno srebro dobiva se iz otopine srebrovog nitrata uz dodatak redukcijskog sredstva, natrijevog borohidrida, u suvišku:



Ovim načinom dobivene nanočestice imaju promjer oko 10 - 14 nm.¹²

U današnje vrijeme raste potreba za razvijanjem ekološki prihvatljivih procesa, koji ne koriste toksične kemikalije tijekom sinteze. Iznimno je važan odabir pogodnih otapala te ekološki prihvatljivih netoksičnih reducirajućih i stabilizirajućih sredstava. Sve su češća istraživanja dobivanja koloidnog srebra, tzv. zelenom sintezom gdje se kao redukcijska sredstva koriste prirodni spojevi poput meda¹⁶, bijelog šećera¹⁷, ekstrakta jabuke¹⁸, ekstrakta maslinovog lišća¹⁹ i dr.

1.8. KARAKTERIZACIJA KOLOIDNOG SREBRA

Najveći problem pri proizvodnji koloidnog srebra je određivanje svojstava dobivenog koloidnog srebra. Potrebno je odrediti koncentraciju nastalog koloidnog srebra, raspodjelu veličina čestica, Tyndallov efekt, električnu vodljivost, pH koloidne otopine, zeta-potencijal te prisustvo onečišćenja.

Koncentracija koloidnog srebra odgovara sumi koncentracija ionskog i atomskog srebra u otopini, a najčešće se izražava preko ppm-a (parts per milion – maseni udjel srebra na milijun dijelova vode) koji se aproksimativno može korelirati s brojem miligrama srebra po litri vode. Važno je znati koliki dio ukupnog srebra čine čestice srebra, a koliki Ag^+ ioni jer su čestice srebra te koje određuju koloid.

Najjednostavniji, ali ne i najučinkovitiji način određivanja koncentracije koloidnog srebra je pomoću Faradayeva zakona, praćenjem napona i jakosti struje. Ovaj se način može primijeniti samo ako je koloidno srebro dobiveno elektrokemijskim putem. Kao mjerni uređaj koristi se digitalni multimeter. Mjeri se količina naboja (Q) koja je prošla kroz otopinu za vrijeme elektrolize i korelira se s količinom srebra, odnosno iona srebra, koju je ta struja otpustila u otopinu. Elektroliza se treba provoditi do barem 7 ppm-a jer se ovim proračunom pretpostavlja da se samo ioni otpuštaju u otopinu, što nije točno. Može doći do otpuštanja cijelih komadića srebra, a to narušava elektrokemijski odnos srebra i elektrona potrebnih za njegovo izbijanje. Ova metoda daje samo procjenu, a stvarna koncentracija ovisi o kvaliteti vođenja procesa.¹²

1.8.1. Kvalitativni testovi

Najjednostavniji kvalitativan test za identifikaciju koloida vrši se pomoću lasera i procjenjuje se intenzitet Tyndallovog efekta. Tyndallov efekt nastaje kao uzrok prisutnosti koloida u otopini, a veće čestice zaiskre kada su obasjane laserskom zrakom pa se na taj način može detektirati i njihova brojnost. LVDC metodom nastaje oko 85% ionskog srebra i 15% koloida. Naime, prejak Tyndallov efekt ukazuje na dosta veliku prisutnost koloida što može upućivati na lošu izvedbu elektrolize. Idealno bi bilo da je otopina prozirna, a Tyndallov efekt slab, ali vidljiv.

TDS (ukupno otopljene krutine) aproksimira koncentraciju krutina koje su otopljene u vodi i za malu cijenu daje najtočnije i najlakše dostupne podatke. Instrument je prikazan na slici 5, relativno je jeftin i malen. Danas mnogi proizvođači kvalitete dobivenog koloidnog srebra određuju na ovaj način te uz dobiveni rezultat izražen u ppm stavljaju skraćenicu "TDS" kako bi ukazali na način kojim su dobili rezultat. Instrument mjeri koncentraciju supstanci koje su otopljene u vodi, na način da mjeri konduktivitet, tj. specifičnu električnu vodljivost otopine u μScm^{-1} . Problem se javlja jer dobivena vrijednost vodljivosti odgovara količini prisutnih iona srebra, ali ne i ukupnog srebra. Također, na ispravnost mjerenja utječu temperatura i pH otopine.¹²



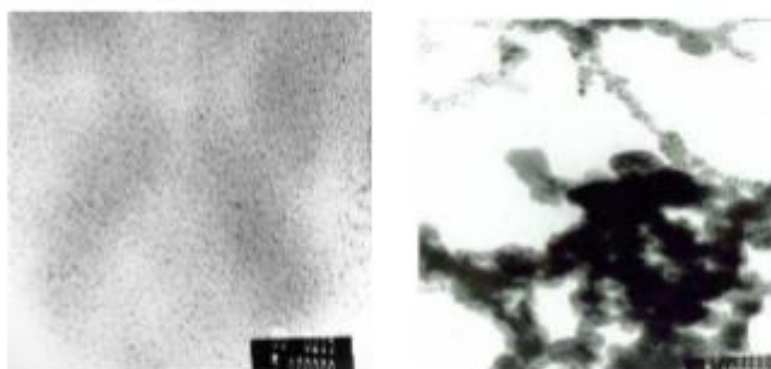
Slika 5. Instrument za mjerenje ukupno otopljenih krutina u vodi, TDS metar¹²

PWT (eng. Pure Water Tester; tester čiste vode) je instrument koji služi za mjerenje minerala u vodi, ali daje zadovoljavajuće rezultate i kod mjerenja količine srebra te se pokazao kao praktičan alat za okvirnu procjenu koncentracije koloidnog srebra.¹²

1.8.2. Kvantitativna analiza

SEM (eng. Scanning Electron Microscope; pretražni elektronski mikroskop) se koristi za dobivanje visokorezolucijskih slika površine uzorka. Mikroskop radi po istom principu kao i optički mikroskop, ali umjesto fotona mjeri, odnosno skenira, elektrone raspršene od površine uzorka, a sposoban je povećati sliku i do 200000 puta.²⁰

TEM (eng. Transmission Electron Microscope; transmisijski elektronski mikroskop) se koristi za dobivanje slika površine uzorka još veće rezolucije nego što je to moguće dobiti pomoću SEM-a. Također, daje uvid u morfološku strukturu nanočestica, odnosno mjeri disperziju čestica. Na baktericidno djelovanje koloidnog srebra utječu disperzija i relativna površina čestica srebra. Na slici 6 može se uočiti razlika između kvalitetnog srebra s malim česticama i odličnom disperzijom (lijevo) i nekvalitetnog srebra koje aglomerira u biološki inaktivne strukture (desno). Ipak, otopine koloida srebra ne mogu biti statistički procijenjene na disperziju čestica, čiji bi broj trebao biti minimalno 10000/mL, stoga rezultati nisu sasvim pouzdani.¹²



Slika 6. Izgled čestica koloidnog srebra dobiven TEM-om¹²

DLS (eng. Dynamic Light Scattering; dinamičko raspršivanje svjetlosti) je metoda koja koristi svjetlost za određivanje veličina čestica u otopini na način da kroz otopinu pomoću lasera propušta svjetlost određene frekvencije. Svjetlosna zraka udara u gibajuće čestice pri čemu se raspršuje te se mijenja frekvencija svjetlosti. Promjena frekvencije svjetlosti je u izravnoj vezi s veličinom čestica u otopini, odnosno što je čestica manja to je pomak frekvencije svjetlosti veći. Ova se razlika u pomaku svjetlosti koristi za određivanje veličina čestica u otopini, a moguće je mjeriti čestice u rasponu od nekoliko nanometara do nekoliko mikrometara. Stoga je ova metoda pogodna za određivanje veličina nanočestica srebra.²⁰

AFM (eng. Atomic Force Microscope; mikroskop atomskih sila) je instrument koji mjeriti topografiju uzorka te omogućava određivanje veličina i oblik nanočestica u tri dimenzije. Iglica nano veličine, koja je zakačena na nosač, prelazi preko uzorka, a na računalu se generira 3D slika topografije uzorka.²⁰

Od metoda može se spomenuti još i AES (eng. Atomic Emission Spectrometry; atomska emisijska spektrometrija) za točno određivanje koncentracije srebra te PCS (eng. Photon Correlation Spectrometry; fotonska korelacijska spektroskopija) koja može dati širu sliku vezanu za disperziju čestica u otopini.¹² UV-Vis spektrofotometrijom se može procijeniti veličina čestica tako da se izvrši analiza spektrograma PWHM metodom (eng. Peak Width at Half Maximum).

1.8.3. Mie teorija

Gustav Mie je 1908. godine prvi razvio teoriju o apsorpciji i raspršivanju svjetlosti na jednog sferičnoj čestici. Teorija se temelji na interakciji sfernih čestica s elektromagnetskom svjetlosti. Bohren i Huffman su teoriju dalje objasnili na matematičkoj osnovi. Iako se Mie teorija temelji na modelu jedne čestice, također se može koristiti za modeliranje apsorpcijskih spektara koloidnih čestica u otopini.²¹

Optička svojstva nanočestica ovise o veličini, obliku, kemijskom sastavu i lokalnom dielektričnom okruženju.²² Površina metala je poput plazme, ima slobodne elektrone u vodljivom pojasu i pozitivno nabijene jezgre. Površinska plazmonska rezonancija je pobuda svih elektrona u vodljivom pojasu, koji se nalazi blizu same površine nanočestice. S obzirom na veličinu i oblik čestica, elektroni su ograničeni na specifične vibrirajuće obrasce te zbog toga metalne čestice imaju karakteristične optičke apsorpcijske spektre u UV-Vis području.²³

Neki istraživači poput Prathna i njegovih suradnika²⁴ predvidjeli su veličinu dobivenih čestica na temelju UV-Vis spektra koristeći Mie teoriju.

1.9. PRIMJENA KOLOIDNOG SREBRA

U 19. stoljeću započela je šira upotreba srebra u medicini. Liječnici su s velikim uspjehom liječili maligne bolesti kože, pospješivali zaliječenje rana i suzbijali infekcije. Također, razrijeđeni srebrni nitrat počeo se upotrebljavati za suzbijanje infekcija očiju kod novorođenčadi, a kasnije se došlo do zaključka da je otopina bila djelotvorna zbog prisutnosti srebrnog iona. 1924. godine proizvedeno je prvo elektro-koloidno srebro, a dr. Henry Crooks je bio prvi koji je u suvremeno doba dokazao da je koloidno srebro izuzetno baktericidno sredstvo, a s druge strane potpuno bezopasno za ljude. Početkom 70-tih godina prošlog stoljeća broj istraživanja je naglo porastao. Grupa znanstvenika, iz New Yorka na Veterans Administration klinici, počinje koristiti srebrne derivate za liječenje do tada teško izlječivih kompleksnih infekcija s kostima, a kasnije se ta upotreba primjenjuje u širem kontekstu kao srebrni najlon u svrhe ortopedske kirurgije. Becker 1985. godine svojim istraživanjem dokazuje da srebro ima sposobnost ukloniti sve patogene mikroorganizme te obnoviti tkivo i ubrzati zarastanje rana i to do tri puta brže od uobičajenog.²⁵

Koloidno srebro se primjenjuje u nanoindustriji, bionanotehnologiji, medicini i srodnim industrijama, uključujući obradu i pročišćavanje otpadnih voda. Srebro ima i baktericidni i bakteriostatski učinak na više od 500 vrsta mikroorganizama, odnosno uništava ili zaustavlja rast i razvoj bakterija. Učinak bakterijskog uništavanja srebrom veći je 1500 puta od iste koncentracije fenola i 3,5 puta od djelovanja živinog klorida.²⁶

Nanočestice srebra se koriste u antimikrobnim primjenama, biosenzorskim materijalima, kompozitnim vlaknima, kriogenim supravodljivim materijalima, kozmetičkim proizvodima te u elektroničkim komponentama. Također, nanočestice srebra se primjenjuju u farmaciji, medicini i stomatologiji, kod liječenja akni, ulceroznog kolitisa i dermatitisa, inhibicije HIV-a, spektroskopije površinski pojačanog Ramanovog raspršenja, otkrivanja virusnih struktura, molekularnog snimanja stanica raka, premazivanja liječničke odjeće i dr.¹⁵

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. KEMIKALIJE

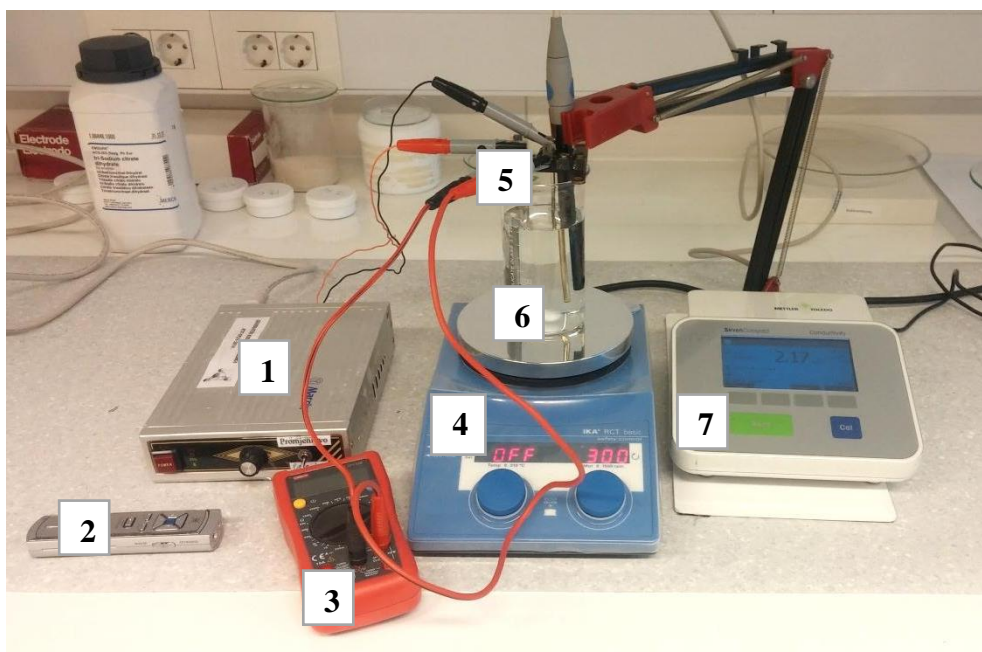
Kemikalije koje su korištene u provedbi procesa su sljedeće:

- elementarno srebro visoke čistoće (99,99% Ag), u obliku žice promjera 3 mm
- natrijev borohidrid ($w = 97\%$), Alfa Aesar GmbH&CoKG, Njemačka
- trinatrijev citrat dihidrat ($C_6H_5Na_3O_7 \times 2H_2O$), Merck KGaA, Njemačka
- destilirana voda specifične provodnosti $4,76 \mu S/cm$

2.2. APARATURA ZA DOBIVANJE KOLOIDNOG SREBRA

Aparatura za sintezu koloidnog srebra prikazana je na slici 7, a sastoji se od:

- generatora niskog napona za dobivanje koloidnog srebra, laboratorijske izvedbe
- konduktometar ili TDS instrumenta za mjerenje koncentracije srebra
- magnetne miješalice s mogućnošću podešavanja broja okretaja i temperature radne plohe
- reaktora (staklena čaša od 400 cm^3)
- dviju srebrnih elektroda visoke čistoće
- digitalnog multimetra za mjerenje napona i struje na elektrodama
- izvora laserske zrake za provjeru prisutnosti koloida u otopini



Slika 7. Aparatura za dobivanje koloidnog srebra sastoji se od generatora niskog napona (1), izvora laserske zrake (2), digitalnog multimetra (3), magnetne miješalice (4), srebrnih elektroda (5), staklene čaše (6) i konduktometra ili TDS mjerača (7)

2.3. PROVEDBA EKSPERIMENTA

- Elektrokemijsko dobivanje koloidnog srebra bez dodatka reducensa

Provedba eksperimenta započela je dobivanjem koloidnog srebra primjenom generatora niskog napona pri promjenljivoj i konstantnoj jakosti struje od 2,5 mA. Generator daje napon oko 30 V na izlazu i jakost struje koja zadovoljava preporučenu gustoću struje od 0,10 do 0,15 mA/cm², ovisno o potrebi eksperimenta.

Elektrode, elektrokemijska ćelija (staklena čaša) i svi dijelovi aparature koji dolaze u dodir s destiliranom vodom moraju se očistiti te isprati destiliranom vodom. Ako se na površini anode nalazi crni porozni sloj (srebrni oksid) potrebno ga je lagano očistiti. Na slici 8 prikazane su elektrode nakon provedene elektrolize, a na njihovim površinama može se uočiti nastanak tamnog taloga.



Slika 8. Elektrode nakon provedene elektrolize

U ćeliju se ulije 200 cm³ destilirane vode i ubaci se magnet te se postavi na magnetnu miješalicu. Elektrode se postave na nosač, pazeći da ne dodiruju stijenku čaše, paralelno jedna s drugom što osigurava ravnomjernu raspodjelu struje. Udaljenost između elektroda iznosi 2 cm. Prije početka elektrolize, neophodno je odrediti površinu elektrode i izračunati jakost struje. Za to je potrebno izmjeriti visinu do koje su elektrode uronjene u destiliranu vodu, a ona iznosi 7 cm.

Elektrode se vodičima spoje s generatorom niskog napona istosmjerne struje te se podesi potrebna jakost struje. Uključi se magnetna miješalica i uspostavi se umjereno miješanje u ćeliji (300 okretaja u minuti). Elektroliza se odvija 2 sata pri sobnoj temperaturi, a tijekom procesa potrebno je svakih 10 minuta mjeriti specifičnu električnu provodnost, koncentraciju, napon te procijeniti Tyndallov efekt.

Nakon toga, srebrne elektrode se uklanjaju iz otopine kako bi se izbjeglo raspršivanje proizvedenih ostataka tijekom sinteze, a miješanje se vrši još 30 minuta. Dobivena otopina koloidnog srebra sprema se na tamno mjesto, a formiranje nanočestica srebra je i dalje u tijeku. Nakon 48 sati, provodi se centrifugiranje koloidne otopine pri 2000 okretaja u minuti te se na taj način vrši uklanjanje sedimenata i ostalih onečišćenja.

Proračun:

Elektrode u obliku žice kružnog presjeka (promjera 3 mm) pa se opseg može izračunati:

$$O = 2r \times \pi = 2 \times 0,15 \text{ cm} \times 3,14 = 0,94 \text{ cm}$$

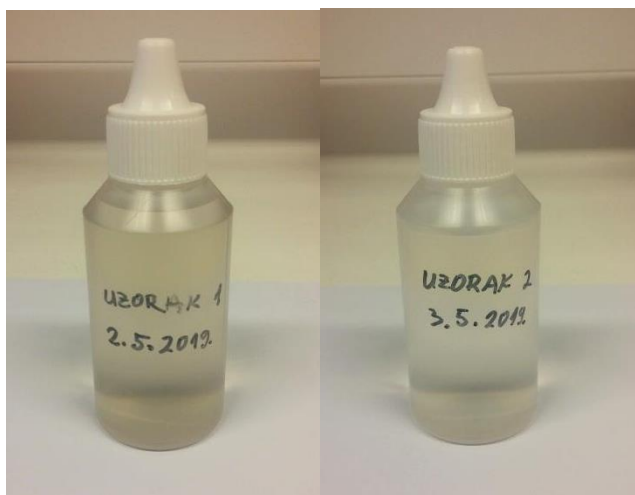
Aktivna površina elektrode računa se na način:

$$P = O \times H = 0,94 \text{ cm} \times 7 \text{ cm} = 6,58 \text{ cm}^2$$

Jakost struje izračuna se na sljedeći način:

$$I = i \times P = 0,15 \text{ mAcm}^{-2} \times 6,58 \text{ cm}^2 = 0,987 \text{ mA}$$

Dobiveni uzorci prikazani su na slici 9. Uzorak 1 dobiven je pri promjenjivoj jakosti struje, a uzorak 2 pri konstantnoj jakosti struje od 2,5 mA.

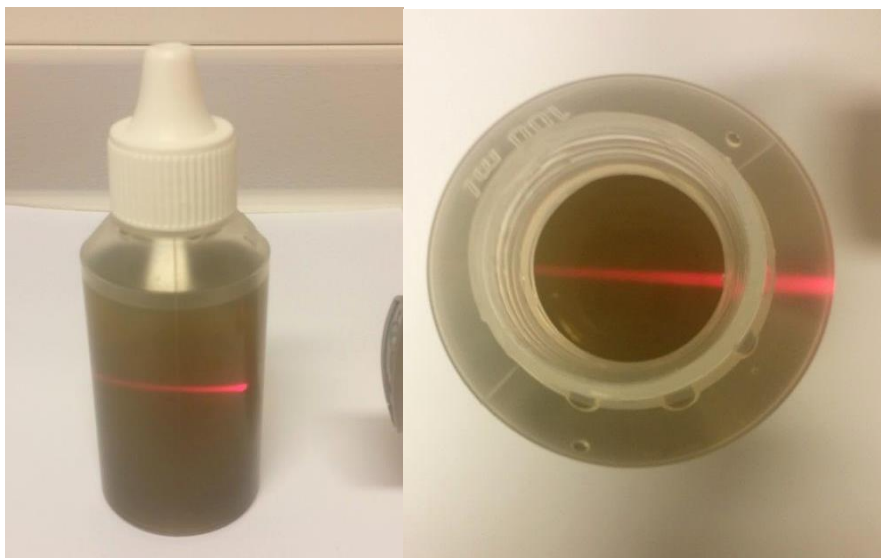


Slika 9. Uzorci dobiveni elektrokemijskom metodom bez dodatka reducensa

Uzorak 1 je blago sivkasto obojen i ima izražen Tyndallov efekt, dok je uzorak 2 ostao nepromijenjen i ne pokazuje Tyndallov efekt. Koloidi srebra nisu dobiveni pri konstantnoj jakosti struje od 2,5 mA, stoga se u daljem radu provedba sinteze odvija pri promjenjivoj jakosti struje.

▪ Elektrokemijsko dobivanje koloidnog srebra s dodatkom reducensa

Natrijev borohidrid se koristi kod priprave standardnog uzorka koloidnog srebra. Reducens je pripremljen s destiliranom vodom u koncentraciji od $0,0020 \text{ mol/dm}^3$ natrijevog borohidrida. Odvaga od $0,0151 \text{ g NaBH}_4$ ($w = 0,008\%$) dodana je u 200 mL destilirane vode. Koloidno srebro dobiveno pomoću natrijevog borohidrida ima izražen Tyndallov efekt što se može vidjeti na slici 10.



Slika 10. Tyndallov efekt uzorak koloidnog srebra dobivenog pomoću natrijevog borohidrida

Cilj ovog rada je elektrokemijski sintetizirati koloidno srebro, tzv. zelenim postupkom, zbog čega se kao reduksijsko sredstvo koristi trinatrijev citrat dihidrat. Sinteza koloidnog srebra vršena je s različitim masenim udjelima trinatrijevog citrata dihidrata:

- $w = 0,010\%$, odvaga $0,0192 \text{ g}$
- $w = 0,016\%$, odvaga $0,0307 \text{ g}$
- $w = 0,020\%$, odvaga $0,0384 \text{ g}$

Postupak elektrokemijskog dobivanja srebra s dodatkom reducensa isti je kao i kod prethodne sinteze. Reducens se dodaje u destiliranu vodu te se vrši miješanje 15 minuta , a zatim se uranjaju elektrode i spaja se strujni krug. Proces se odvija pri promjenjivoj jakosti istosmjerne struje.

Priprema standardnog uzorka vrši se na sljedeći način. Pomoću pipete prenese se 50 mL sintetiziranog koloidnog srebra, dobivenog elektrokemijski pri promjenljivoj struji bez dodatka reducensa, u čašu te se uroni u ledenu kupelj i hladi 20 minuta. Zatim se magnet unese u čašu i postavi se na sredinu magnetne miješalice te se uključi miješanje. Nakon toga, na analitičkoj vagi, preciznosti 0,0001 g, odvaži se 0,0005 g ($w = 0,001\%$) natrijevog borohidrida i prenese se u čašu. Miješanje se odvija još 30 minuta, a dobiveno koloidno srebro sprema se u mrak. Nakon 48 sati vrši se centrifugiranje uzorka. Dobivena otopina koloida je tamno smeđe boje.

Postupak zelene sinteze proveden je uz dodatak trinatrijevog citrata dihidrata, a dobiveni uzorci prikazani su na slici 11. Nakon 48 sati od završetka elektrolize, dolazi do promjena boje otopina, iz tamno smeđe (do crne boje) u tamno žutu boju. Poslije same elektrolize, proces stvaranja nanočestica srebra još uvijek traje te je to uzrok promjene boje.



Slika 11. Uzorci koloidnog srebra dobivenog zelenim postupkom pomoću trinatrijevog citrata dihidrata, poredani s lijeva na desno počevši s najnižom koncentracijom

2.4. PROCJENA KONCENTRACIJE KOLOIDNOG SREBRA NA OSNOVI TYNDALLOVOG EFEKTA

Dobivene otopine koloida prenese se u plastične bočice od 100 mL, a pomoću lasera provjeri se intenzitet Tyndallovog efekta, slika 12, odnosno vrši se kvalitativna

analiza. Ako je zraka laserskog svjetla vidljiva unutar otopine, dobiveno je koloidno srebro. Što je veća koncentracija koloidnog srebra, intenzitet Tyndallovog efekta je jače izražen.



Slika 12. *Provjera pojave Tyndallovog efekta u sintetiziranom uzorku koloidnog srebra, pogled odozgo i sa strane*

2.5. APARATURA ZA ANALIZU NASTALIH KOLOIDA

Apsorbancija nastalih koloida odredi se pomoću UV-Vis spektrofotometra Analytik Jena SPECORD® 200 Plus Edition 2010, slika 13, u području valnih duljina od 300 do 600 nm. Uzorak se prenese u kvarcnu kivetu duljine optičkog puta od 1 cm, a prvo se provede slijepa proba te se zatim vrši analiza sintetiziranih uzoraka.



Slika 13. *UV-Vis spektrofotometar*

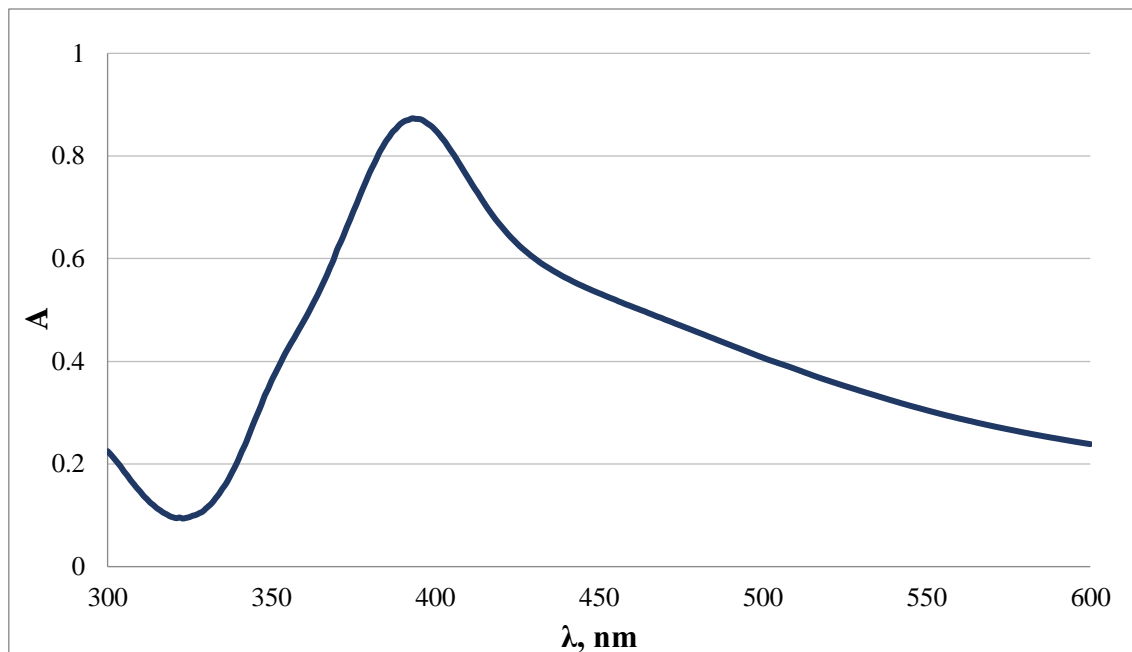
Pomoću pH-metra, proizvođača SCHOTT, modela pH/LF 12, s pripadajućom elektrodom (slika 14) odredi se pH vrijednost dobivenih koloidnih otopina.



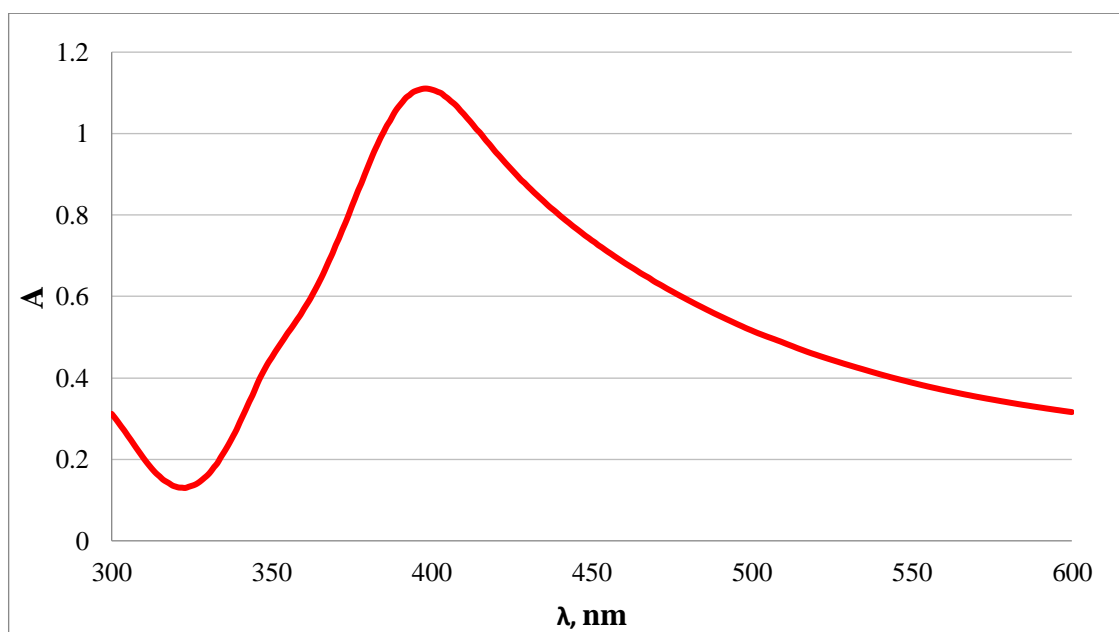
Slika 14. *pH-metar*

3. REZULTATI I RASPRAVA

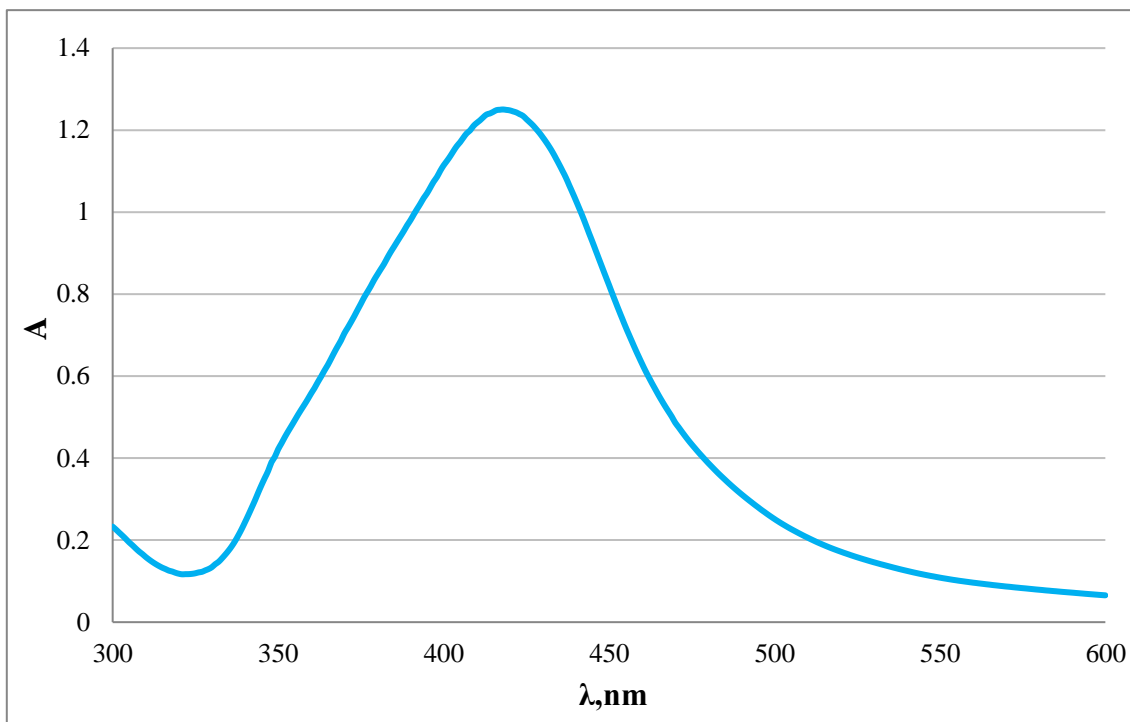
Vršeno je određivanje apsorbancije UV-Vis spektrofotometrom u valnom području od 300 do 600 nm. Nanočestice srebra koje su dobivene LVDC metodom uz dodatak reducensa (natrijevog borohidrida ili trinatrijevog citrata dihidrata) podvrgnute su analizi, a rezultati mjerenja prikazani su grafički na slikama 15-19.



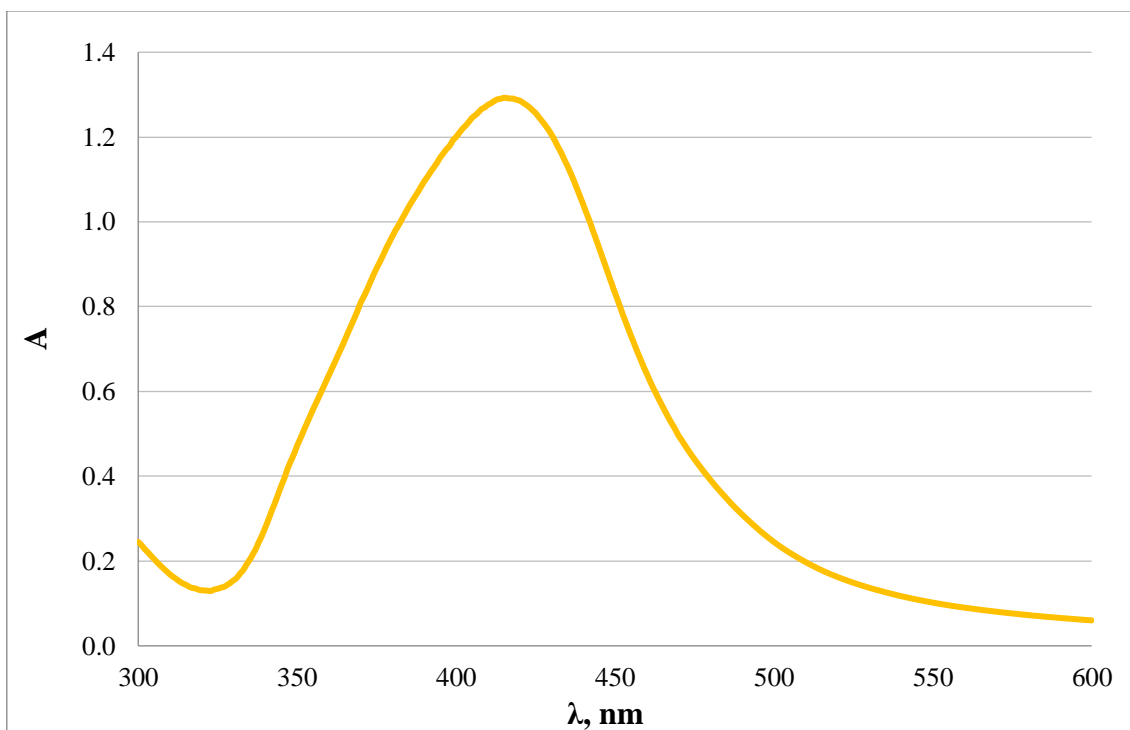
Slika 15. Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0,001% natrijevog borohidrida



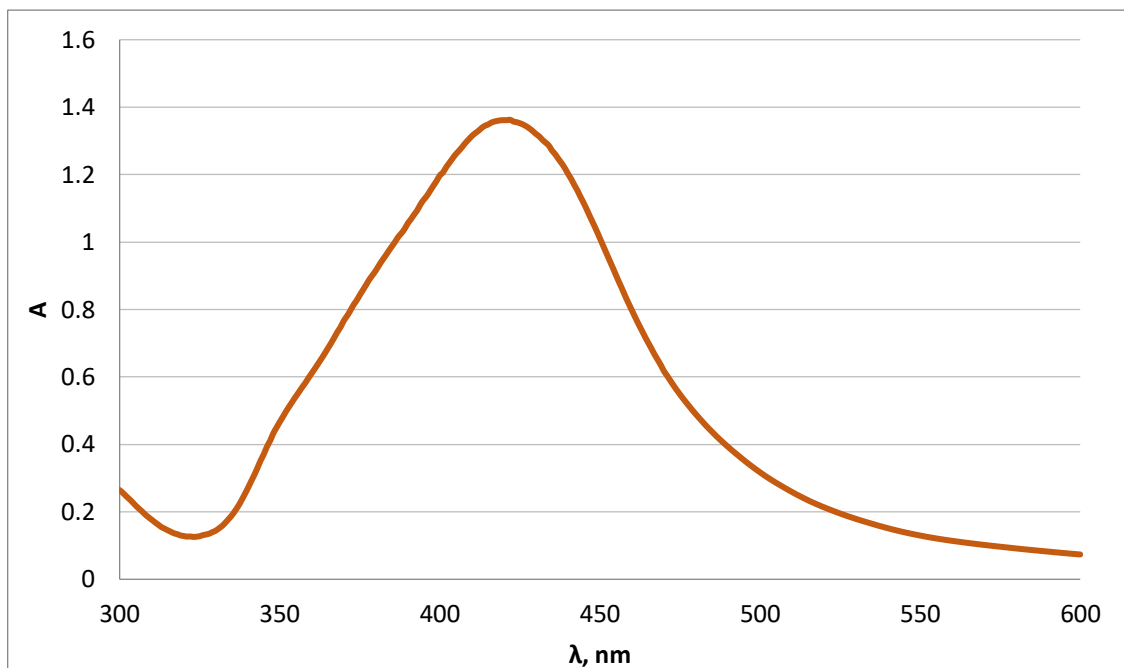
Slika 16. Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0,008% natrijevog borohidrida



Slika 17. *Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0,010% trinatrijevog citrata dihidrata*



Slika 18. *Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0,016% trinatrijevog citrata dihidrata*



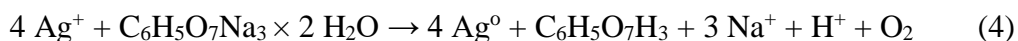
Slika 19. *Apsorpcijski spektar koloidnog srebra dobivenog pomoću 0,020% trinatrijevog citrata dihidrata*

Otopina koja je dobivena pri konstantnoj jakosti struje od 2,5 mA nije pokazivala Tyndallov efekt, što znači da nije došlo do formiranja nanočestica srebra. Dok je pri promjenjivoj jakosti struje dobivena otopina imala izražen Tyndallov efekt, odnosno sintetizirano je koloidno srebro. Stoga se elektrokemijsko dobivanje koloidnog srebra uz dodatak reducensa vršilo pri promjenjivoj jakosti struje.

U ovom radu, koloidno srebro se dobiva kombinacijom dviju metoda, elektrokemijske i kemijske metode. Tijekom elektrolize dolazi do izbivanja srebrnih atoma iz kristalne rešetke, u obliku srebrnog iona (Ag^+) i elementarnog srebra (Ag^0), u otopinu. Zatim se vrši redukcija Ag^+ iona iz otopine pomoću reducensa (natrijevog borohidrida ili trinatrijevog citrata dihidrata).

Koloid srebra koji je dobiven pomoću natrijevog borohidrida služi kao standardni uzorak.

Za zelenu sintezu koloidnog srebra primijenjen je trinatrijev citrat dihidrat koji je netoksičan i ne predstavlja nikakvu opasnost za ljudski organizam. Trinatrijev citrat dihidrat reducira Ag^+ ione na sljedeći način:



Uzorci, čija se sinteza vršila redukcijom pomoću reducensa, imaju vrlo intenzivan Tyndallov efekt, što znači da je došlo do nastanka koloida srebra. Otopine dobivene pomoću natrijevog borohidrida imaju smeđe do crno obojenje, dok su otopine, pripravljene postupkom zelene sinteze, tamno žute boje.

Dobivenim koloidima izmjerena je pH vrijednost pomoću pH-metra, a rezultati su prikazani u tablici 3.

Tablica 3. *pH vrijednost*

w (reducens), %	pH vrijednost
0,001% NaBH ₄	7,39
0,008% NaBH ₄	9,08
0,010% C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ×2H ₂ O	7,57
0,016% C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ×2H ₂ O	7,61
0,020% C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ×2H ₂ O	7,48

Visoka pH vrijednost standardnog uzorka (0,008% NaBH₄) indicira da provedba sinteze nije do kraja završena, odnosno da dobivena otopina sadrži veliki udio ionskog srebra. Dobiveni apsorpcijski spektar standardnog uzorka, to i potvrđuje. Zbog toga se provela i sinteza koloida na način da se uzelo 50 mL elektrokemijski dobivenog koloida pri promjenjivoj struji i prenijelo u čašu. Zatim se uzorak hladio u ledenj kupelji 20 minuta, a nakon toga se dodalo 0,0005 g natrijevog borohidrida ($w = 0,001\%$). Vidljivo je da je pH vrijednost tako dobivenog koloida niža, tj. slična kao i kod uzoraka dobivenih zelenom sintezom. No, spektrogram ukazuje da je i u ovakvo dobivenoj koloidnoj otopini, zaostalo dosta ionskog srebra.

Može se zaključiti da natrijev borohidrid nije najpogodniji reducens za dobivanje standardnog uzorka kod sintezi koloida koja se vrši kombinacijom elektrokemijske i kemijske metode (kemijske redukcije).

Uzorci dobiveni postupkom zelene sinteze imaju sličnu pH vrijednost koja iznosi oko 7,5.

Ako postoji koloidno srebro, na apsorpcijskom spektru javlja se specifični pik s maksimumom u području valnih duljina od 300 do 500 nm. Mjerenja provedena UV-Vis spektrofotometrom (slike od 15 do 19) potvrđuju nastanak koloidnog srebra. Analizom spektrograma PWHM metodom može se procijeniti veličina nastalih koloidnih čestica.

Dosadašnja ispitivanja²⁷ ukazuju da koloide srebra karakteriziraju pikovi UV-Vis spektrograma u području valnih duljina od 410 do 450 nm te je ustanovljeno da postoji veza između širine apsorpcijskog pika na 50% intenziteta i veličine čestica (tablica 4).

Tablica 4. Procjena veličine nanočestica prema PWHM²⁷

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

* širina pika na polovici apsorpcijskog maksimuma

Veličina nastalih čestica za sve dobivene koloide srebra procijenjena je PWHM metodom. Metoda se temelji na mjerenju širine pika na polovici apsorpcijskog maksimuma. Rezultati analize spektrograma pojedinih koloida PWHM metodom dati su u tablici 5.

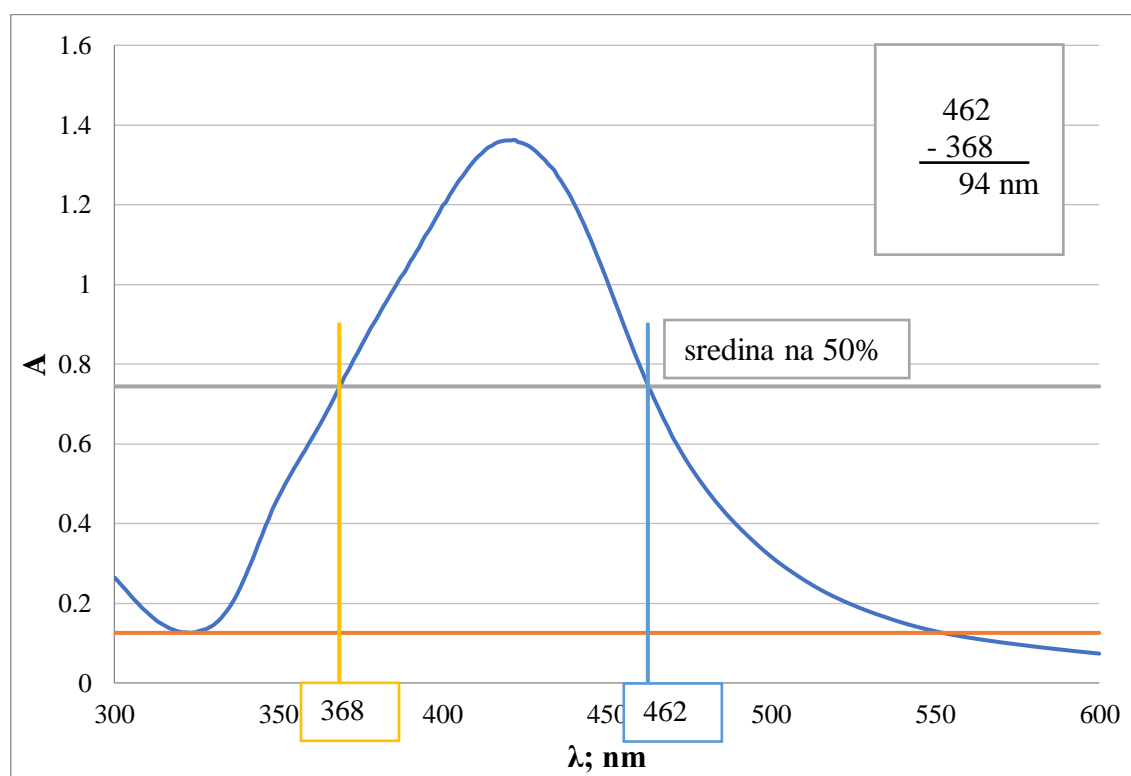
Tablica 5. Širina pika i vrijednost apsorpcijskog maksimuma

w (reducens), %	λ_{\max} , nm	PWHM, nm
0,001% NaBH ₄	393	75
0,008% NaBH ₄	398	85
0,010% C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ×2H ₂ O	418	88
0,016% C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ×2H ₂ O	415	92
0,020% C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ ×2H ₂ O	422	94

Koloidno srebro sintetizirano pomoću trinatrijevog citrata dihidrata ima širinu pika u rasponu od 88 do 94 nm što odgovara veličini čestica od 14 do 35 nm. Koloidno srebro sintetizirano pomoću natrijevog borohidrida ima nešto manju širinu pika na polovici apsorpcijskog maksimuma (od 75 do 85 nm), a procijenjena veličina nastalih koloida PWHM metodom iznosi od 14 do 35 nm.

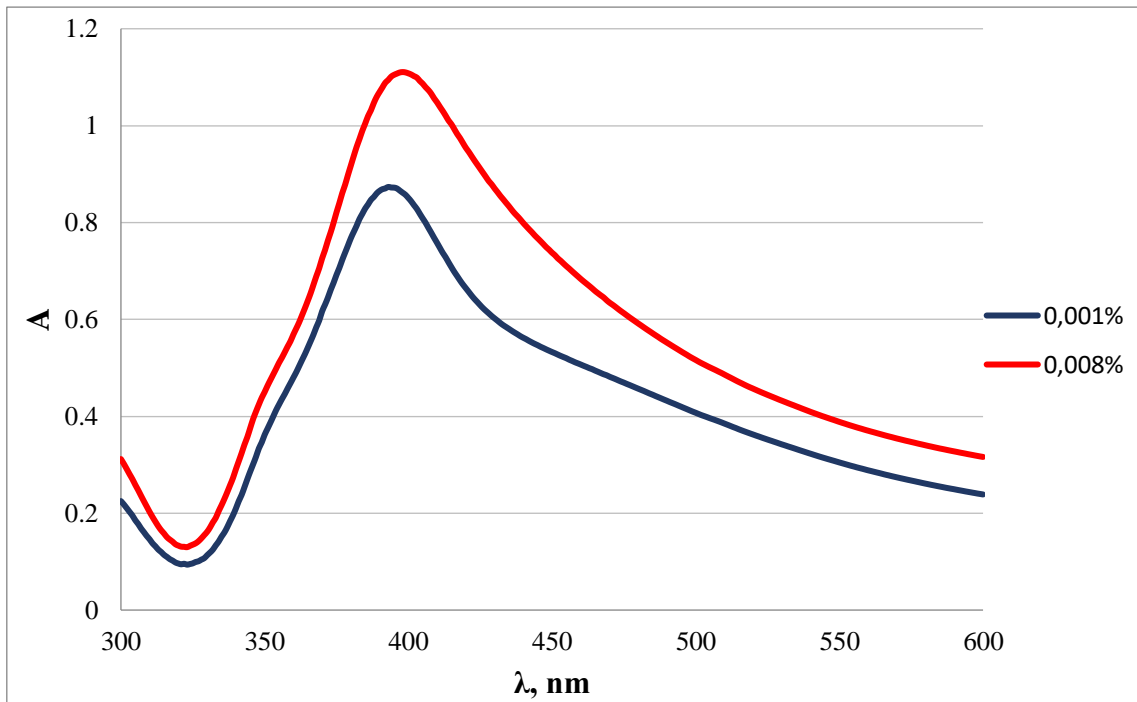
Može se uočiti da se povećanjem koncentracije trinatrijevog citrata dihidrata, povećava apsorpcijski maksimum i širina pika. Koloid dobiven pomoću 0,020% trinatrijevog citrata dihidrata pokazuje najveći apsorpcijski maksimum od 422 nm, a najmanji apsorpcijski maksimum od 393 nm ostvaruje koloid srebra pripremljen redukcijom pomoću 0,001% natrijevog borohidrida.

Na slici 20. prikazan je način na koji se odredi PWHM vrijednost.

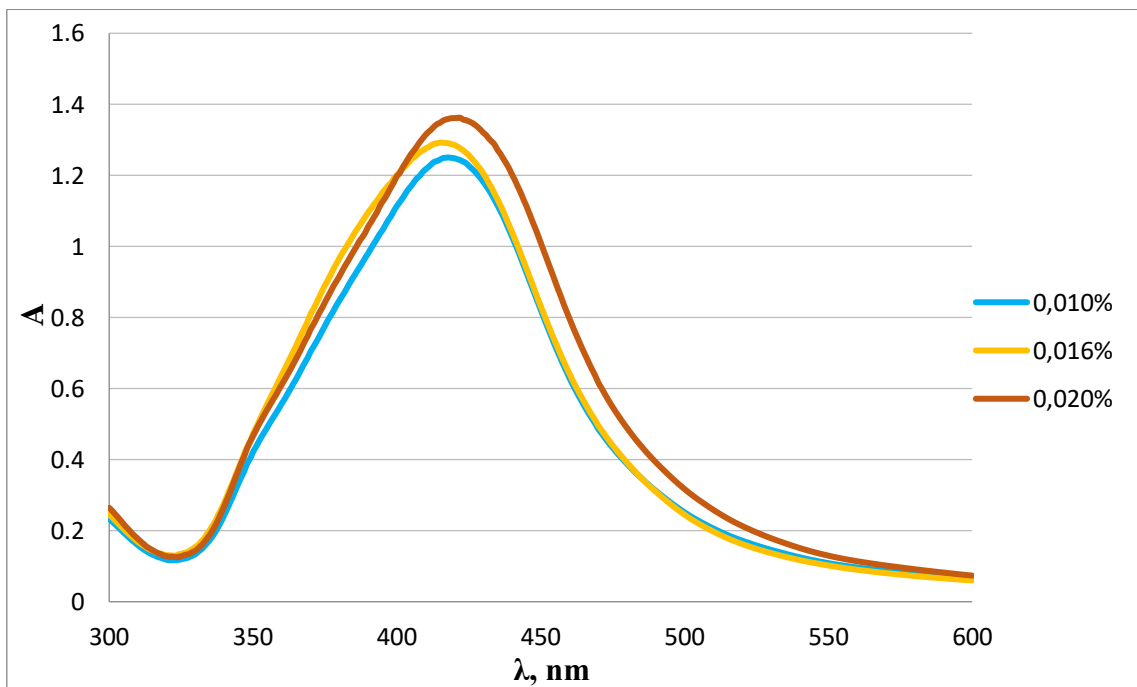


Slika 20. Prikaz očitavanja PWHM, nm, za uzorak dobiven pomoću 0,020% trinatrijevog citrata dihidrata

Na slici 21 može se vidjeti ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini u rasponu od 300 do 600 nm za koloide srebra dobivene pomoću natrijevog borohidrida, a na slici 22 za koloide dobivene pomoću trinatrijevog citrata dihidrata.



Slika 21. Ovisnosti apsorbancije koloida srebra o valnoj duljini, dobivenih pomoću natrijevog borohidrida s različitim masenim udjelima



Slika 22. Ovisnosti apsorbancije koloida srebra o valnoj duljini, dobivenih pomoću trinatrijevog citrata dihidrata s različitim masenim udjelima

Sve dobivene krivulje imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne apsorpcije u području od 390 do 425 nm. Usporedbom spektrograma, može se uočiti da krivulje standardnih uzoraka dobivenih pomoću natrijevog borohidrida imaju nešto blaži pad. Pri 600 nm, apsorpcija ima vrijednost veću od 0,2 što ukazuje da je u dobivenim standardnim uzorcima, zaostala količina ionskog srebra.

Kod koloida dobivenog pomoću 0,001% natrijevog borohidrida maksimalna apsorpcija iznosi 0,8735 pri 393 nm, dok je kod koloida dobivenog s 0,008% natrijevog borohidrida nešto veća i iznosi 1,1106 pri valnoj duljini od 398 nm.

Apsorpcijski spektri koloida dobivenih zelenim postupkom uz pomoć trinatrijevog citrata dihidrata imaju gotovo isti grafički oblik te dolazi do preklapanja pri pojedinim valnim područjima. Spektrogrami koloida koji su dobiveni s različitim masenim udjelom trinatrijevog citrata dihidrata, 0,010%, 0,016% i 0,020%, imaju maksimalne apsorpcije od 1,2503 pri 418 nm, 1,2926 pri 415 nm te 1,3625 pri 422 nm. S povećanjem koncentracije trinatrijevog citrata dihidrata povećava se i maksimalna apsorpcija.

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

4. ZAKLJUČCI

Na temelju dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Metodom niskog istosmjernog napona (LVDC) može se proizvesti koloidno srebro zadovoljavajuće kvalitete.
- Koloidno srebro nije dobiveno pri konstantnoj jakosti struje od 2,5 mA, a pri promjenjivoj jakosti struje dobivene su nanočestice srebra.
- Sve otopine koje su dobivene uz dodatak reducensa imaju izražen Tyndallov efekt.
- Uzorci dobiveni pomoću trinatrijevog citrata dihidrata imaju pH vrijednost oko 7,5.
- Dobiveni spektrogrami imaju sličan grafički oblik s naglašenim vrhom maksimalne apsorpcije u području od 390 do 425 nm.
- Povećanjem koncentracije trinatrijevog citrata dihidrata, povećava se apsorpcijski maksimum.
- Koloid dobiven pomoću 0,020% trinatrijevog citrata dihidrata pokazuje najveći apsorpcijski maksimum od 422 nm, a najmanji apsorpcijski maksimum od 393 nm ostvaruje koloid srebra pripremljen redukcijom pomoću 0,001% natrijevog borohidrida.
- Koloidno srebro sintetizirano pomoću natrijevog borohidrida ima širinu pika u rasponu od 75 do 85 nm što odgovara veličini čestica od 14 do 35 nm.
- Procijenjena veličina čestica uzoraka dobivenih zelenom sintezom iznosi od 14 do 35 nm.

5. LITERATURA

1. A. Habuš, D. Stričević, S. Liber, *Opća kemija 2*, Profil, Zagreb, 2007.
2. URL: <https://www.vasezdravlje.com/bolesti-i-stanja/nova-era-primjene-srebra-u-medicini> (17.8.2019.).
3. P. Krolo, P. Dabić, D. Barbir, *Praktikum iz tehnoloških procesa anorganske industrije*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
4. P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, N. D. Denkov, *Handbook of Surface and Colloidal Chemistry*, CRC Press, New York, 2002.
5. R. Brdička, *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1969.
6. M. Štajnbriker, *Koloidni sustavi*, Sveučilište J. J. Strossmayera, Osijek, 2015.
7. G. M. Kontogeorgis, K. Søren, *Introduction to applied colloid and surface chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2016.
8. URL: <https://www.thoughtco.com/definition-of-tyndall-effect-605756> (19.8.2019.).
9. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, 9. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1995.
10. URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=57588> (19.8.2019.).
11. URL: <http://www.silver-colloids.com/Papers/IonsAtoms&ChargedParticles.PDF> (21.8.2019.).
12. P. Dabić, D. Barbir, *Laboratorijske vježbe, Novi anorganski materijali*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013.
13. M. Singh, S. Singh, S. Prasad, I. S. Gambhir, *Nanotechnology in medicine and antibacterial effect of silver nanoparticles*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 3 (2008) 115-122.
14. URL: <https://dumpor.com/hr/articles/22248> (22.8.2019.).
15. S. Irvani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, *Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods*, Research in Pharmaceutical Sciences, 6 (2014) 385-406.
16. 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.

17. S. M. Meshram, S. R. Bonde, I. R. Gupta, A. K. Gade, M. K. Rai, *Green synthesis of silver nanoparticles using white sugar*, IET Nanobiotechnology, 7 (2013) 28-32.
18. K. Roy, C. K. Sarkar, C. K. Ghosh, *Green synthesis of silver nanoparticles using fruit extract of malus domestica and study of its antimicrobial activity*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 9 (2014) 1137-1147.
19. M. M. H. Khalil, E. H. Ismail, K. Z. El-Baghdady, D. Mohamed, *Green synthesis of silver nanoparticles using olive leaf extract and its antibacterial activity*, Arabian Journal of Chemistry, 7 (2014) 1131-1139.
20. N. L. Kildeby, O. Z. Andersen, R. E. Roge, T. Larsen, R. Petersen, J. F. Riis, *Silver Nanoparticles*, Aalborg University, Faculty of Physics and Nanotechnology, Aalborg, 2005.
21. D. Acharya, B. Mohanta, S. Deb, A. K. Sen, *Theoretical prediction of absorbance spectra considering the particle size distribution using Mie Theory and their comparison with the experimental UV-Vis spectra of synthesized nanoparticles*, Assam University, Assam, 2018.
22. H. Ghaforyan, M. Ebrahimzadeh, S. M. Bilankohi, *Study of the Optical Properties of Nanoparticles using Mie Theory*, TI Journals, 5 (2015) 79-82.
23. R. Desai, V. Mankad, S. K. Gupta, P. K. Jha, *Size Distribution of Silver Nanoparticles: UV-Visible Spectroscopic Assessment*, Nanoscience and Nanotechnology Letters, 4 (2012) 30-34.
24. T. C. Prathna, N. Chandrasekaran, A. M. Raichur, A. Mukherjee, *Biomimetic Synthesis of Silver Nanoparticles by Citrus Limon (lemon) Aqueous Extract and Theoretical Prediction of Particle Size*, Colloids Surfaces B: Biointerfaces, 82 (2011) 152-159.
25. URL: <https://www.mandrilo.com/povijest-koristenja> (26.8.2019.).
26. I. Ignatov, O. Mosin, *Studying the Properties of Microdispersed Colloid Silver Nanoparticles*, Journal of Medicine, Physiology and Biophysics, 10 (2015) 18-28.
27. L. Mulfinger, S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz, *Synthesis and Study of Silver Nanoparticles*, Juniata College, 84 (2007) 322-325.