

Sinteza i karakterizacija koloidnog srebra dobivenog elektrokemijskom metodom niskog napona istosmjernje struje

Jajetić, Hrvoje

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:173873>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-07**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOLOIDNOG SREBRA
DOBIVENOG ELEKTROKEMIJSKOM METODOM NISKOG
NAPONA ISTOSMJERNE STRUJE**

DIPLOMSKI RAD

HRVOJE JAJETIĆ

Matični broj: 255

Split, listopad 2020.

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

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOLOIDNOG SREBRA
DOBIVENOG ELEKTROKEMIJSKOM METODOM NISKOG
NAPONA ISTOSMJERNE STRUJE

DIPLOMSKI RAD

HRVOJE JAJETIĆ

Matični broj: 255

Split, listopad 2020.

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

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COLLOID
SILVER OBTAINED BY THE ELECTROCHEMICAL
METHOD OF LOW VOLTAGE DIRECT CURRENT**

DIPLOMA THESIS

HRVOJE JAJETIĆ

Parent number: 255

Split, October 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Diplomski studij kemijske tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

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

Mentor: doc. dr. sc. Damir Barbir

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA KOLOIDNOG SREBRA DOBIVENOG ELEKTROKEMIJSKOM METODOM NISKOG NAPONA ISTOSMJERNE STRUJE

Hrvoje Jajetić, matični broj 255

Sažetak:

U ovom radu proučavano je dobivanje koloidnog srebra elektrokemijskom metodom niskog istosmjernog napona. Primijenjene su dvije srebrene elektrode čistoće 99,99 %, promjera 3,0 mm, staklena čaša s 200 cm³ destilirane vode i spojni vodovi od izvora istosmjerne struje do elektroda. Kao izvor istosmjerne struje korišten je laboratorijski ispravljač te generator koloidnog srebra. Kao prirodni stabilizator korištena je karuba guma sintetizirana iz sjemenki rogača. Provjera pojave koloidnog srebra i procjena koncentracije srebra u otopini određena je propuštanjem laserske zrake kroz otopinu. Karakterizacija koloidnog srebra (nanočestica srebra) provedena je UV-Vis spektroskopijom te primjenom transmisijskog elektronskog mikroskopa. Primjenom elektrokemijske metode, uz ispravljač i generator kao izvor istosmjerne struje, može se proizvesti koloidno srebro zadovoljavajuće kvalitete. UV-Vis analiza potvrdila je površinsku plazmonske rezonancije nanočestica srebra. Primjenom PWHM metode procijenjena je veličina nanočestica srebra i kreće se u rasponu od 30-50 nm. TEM analizom uočeno je da su nanočestice srebra sferičnog oblika, osim u uzorku E1 gdje su čestice u obliku štapića i mikrometarskih dimenzija. Veličina čestica u ostala tri uzorka se kretala u rasponu od 23-52 nm. TEM analiza potvrdila je procijenjenu veličinu nanočestica srebra dobivenu PWHM metodom. Dodatak karuba gume kao prirodnog stabilizatora nema utjecaj na veličinu nanočestica srebra.

Ključne riječi: zelena sinteza, koloidi srebra, Uv-Vis, TEM, karuba guma, Tyndallov efekt

Rad sadrži: 39 stranice, 25 slika, 10 tablica, 36 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv.prof.dr.sc. Ante Prkić - predsjednik
2. Prof. dr. sc. Pero Dabić - član
3. Doc. dr. sc. Damir Barbir - mentor

Datum obrane: 23.10.2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Graduate Study of Chemical Technology

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28 (September 25th 2019)

Mentor: doc.dr.sc. Damir Barbir

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COLLOID SILVER OBTAINED BY THE ELECTROCHEMICAL METHOD OF LOW VOLTAGE DIRECT CURRENT

Hrvoje Jajetić, parent number 255

Abstract:

In this paper, the production of colloidal silver by the electrochemical method of low voltage direct current was studied. Two silver electrodes of 99.99% purity, 3.0 mm diameter, a glass beaker with 200 cm³ of distilled water and connecting wires from a direct current source to the electrodes were used. A laboratory rectifier and a colloidal silver generator were used as a source of direct current. As a natural stabilizer, carob gum synthesized from carob seeds was used. Checking the occurrence of colloidal silver and estimating the concentration of silver in the solution was determined by passing a laser beam through the solution. Characterization of colloidal silver (silver nanoparticles) was performed by UV-Vis spectroscopy and using a transmission electron microscope. By applying the electrochemical method, with a rectifier and a generator as a source of direct current, colloidal silver of satisfactory quality can be produced. UV-Vis analysis confirmed the surface plasmon resonance of silver nanoparticles. Using the PWHM method, the size of silver nanoparticles was estimated and ranged from 30-50 nm. TEM analysis showed that the silver nanoparticles are spherical in shape, except in sample E1 where the particles are rod-shaped and micrometer-sized. The particle size in the other three samples ranged from 23-52 nm. TEM analysis confirmed the estimated size of silver nanoparticles obtained by the PWHM method. The addition of carob gum as a natural stabilizer has no effect on the size of silver nanoparticles.

Keywords: green synthesis, colloidal silver, UV-Vis, TEM, carob gum, Tyndall effect

Thesis Contains: 39 pages, 25 figures, 10 tables, 36 references

Original in: Croatian

Defence Committee:

1. Ph. D. Ante Prkić, Associate prof. – chair person
2. Ph. D. Pero Dabić – Full prof. - member
3. Ph. D. Damir Barbir – Assistant prof. - supervisor

Defence date: 23.10.2020.

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

Diplomski rad je izrađen u laboratoriju Zavoda za anorgansku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod nadzorom doc. dr. sc. Damira Barbira, u vremenu od lipnja do listopada 2020. godine.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Damiru Barbiru na predloženoj temi te na savjetima i samoj pomoći pri izradi diplomskoga rada.

Zahvaljujem se također i sveukupnome Zavodu za anorgansku tehnologiju na uzajamnoj pomoći i povjerenju.

Zahvaljujem se obitelji, sestri, prijateljima i svima ostalima koji su bili podrška u ostvarivanju ovoga rada.

ZADATAK DIPLOMSKOGA RADA

- Provesti dobivanje koloidnog srebra primjenom generatora s elektrodama od srebrene žice promjera 3 mm pri promjenljivoj i konstantnoj jakosti struje od 2,5 mA.
- Tijekom procesa pratiti pojavu Tyndallovog efekta i intenzitet laserske zrake, koncentraciju srebra, specifičnu provodnost i pH otopine koloidnog srebra.
- U dobivenim koloidima odrediti apsorbanciju UV-Vis spektrofometrom u valnom području od 300 – 600 nm.
- U dobivenim koloidima odrediti oblik i veličinu čestica pomoću TEM-a.
- Dobivene rezultate obraditi, prikazati tabelarno i grafički te izvesti valjane zaključke.

SAŽETAK

U ovom radu proučavano je dobivanje koloidnog srebra elektrokemijskom metodom niskog istosmjernog napona. Primijenjene su dvije srebrene elektrode čistoće 99,99 %, promjera 3,0 mm, staklena čaša s 200 cm³ destilirane vode i spojni vodovi od izvora istosmjerne struje do elektroda. Kao izvor istosmjerne struje korišten je laboratorijski ispravljač te generator koloidnog srebra. Kao prirodni stabilizator korištena je karuba guma sintetizirana iz sjemenki rogača. Provjera pojave koloidnog srebra i procjena koncentracije srebra u otopini određena je propuštanjem laserske zrake kroz otopinu. Karakterizacija koloidnog srebra (nanočestica srebra) provedena je UV-Vis spektroskopijom te primjenom transmisijskog elektronskog mikroskopa. Primjenom elektrokemijske metode, uz ispravljač i generator kao izvor istosmjerne struje, može se proizvesti koloidno srebro zadovoljavajuće kvalitete. UV-Vis analiza potvrdila je površinsku plazmonsku rezonanciju nanočestica srebra. Primjenom PWHM metode procijenjena je veličina nanočestica srebra i kreće se u rasponu od 30-50 nm. TEM analizom uočeno je da su nanočestice srebra sferičnog oblika, osim u uzorku E1 gdje su čestice u obliku štapića i mikrometarskih dimenzija. Veličina čestica u ostala tri uzorka se kretala u rasponu od 23-52 nm. TEM analiza potvrdila je procijenjenu veličinu nanočestica srebra dobivenu PWHM metodom. Dodatak karuba gume kao prirodnog stabilizatora nema utjecaj na veličinu nanočestica srebra.

SUMMARAY:

In this paper, the production of colloidal silver by the electrochemical method of low voltage direct current was studied. Two silver electrodes of 99.99% purity, 3.0 mm diameter, a glass beaker with 200 cm³ of distilled water and connecting wires from a direct current source to the electrodes were used. A laboratory rectifier and a colloidal silver generator were used as a source of direct current. As a natural stabilizer, carob gum synthesized from carob seeds was used. Checking the occurrence of colloidal silver and estimating the concentration of silver in the solution was determined by passing a laser beam through the solution. Characterization of colloidal silver (silver nanoparticles) was performed by UV-Vis spectroscopy and using a transmission electron microscope. By applying the electrochemical method, with a rectifier and a generator as a source of direct current, colloidal silver of satisfactory quality can be produced. UV-Vis analysis confirmed the surface plasmon resonance of silver nanoparticles. Using the PWHM method, the size of silver nanoparticles was estimated and ranged from 30-50 nm. TEM analysis showed that the silver nanoparticles are spherical in shape, except in sample E1 where the particles are rod-shaped and micrometer-sized. The particle size in the other three samples ranged from 23-52 nm. TEM analysis confirmed the estimated size of silver nanoparticles obtained by the PWHM method. The addition of carob gum as a natural stabilizer has no effect on the size of silver nanoparticles.

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1 METALNO SREBRO	2
1.1.1. Nalazišta metalnog srebra	3
1.1.2 Dobivanje metalnog srebra	5
1.1.3 Upotreba metalnog srebra i njegovih slitina	6
1.2 SUSTAVI OVISNI O VELIČINI ČESTICA	7
1.2.1. Disperzni sustavi	7
1.2.2. Koloidni sustavi	7
1.3. KOLOIDNO SREBRO.....	10
1.3.1. Metode dobivanja koloidnog srebra.....	11
1.3.2. Metode kemijske redukcije.....	11
1.3.3. Elektrokemijske metode.....	13
1.4. PRIMJENA KOLOIDNOG SREBRA.....	13
1.5. ZELENA SINTEZA	15
1.5.1. Karuba guma kao stabilizator	16
2. EKSPERIMENTALNI DIO	18
2.1 KEMIKA LIJE	18
2.1.1. Priprava karuba gume	18
2.2 APARATURA ZA DOBIVANJE KOLOIDNOG SREBRA	20
2.2.1. Elektrokemijska metoda priprave koloidnog srebra	20
2.3. PROCJENA KONCENTRACIJE KOLOIDNOG SREBRA NA OSNOVI TYNDALLOVOG EFEKTA	22
2.4. APARATURA ZA ANALIZU NASTALIH KOLOIDA	23
3. REZULTATI I RASPRAVA	25
4. ZAKLJUČCI	36
5. LITERATURA	37

UVOD

Srebro je poznato preko 3000 godina, što dokazuju nalazišta carskih grobova Ura i predmeti starog Egipta. Alkemičari starog doba srebro su nazivali 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, štitile 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 može ubiti mnoge bakterije, viruse i mikroorganizme te je stoga učinkovita pomoć kod mnogih medicinskih stanja, uključujući akne, atletsko stopalo, lišajevе, gljivične infekcije, ekceme, dijabetes i cistitis.²

Zbog skupih i potencijalno opasnih metoda sinteze, koji ujedno rezultiraju proizvodom neprihvatljivim za primjenu u medicinske svrhe, sve češće se koriste ekološki prihvatljive metode koje su u skladu s filozofijom zelene kemije. Metode koje uključuju mikroorganizme, enzime ili biljke nude se kao jednostavne i vrlo učinkovite zamjene, kako u kemijskoj, tako isto i u fizikalnoj sintezi. Zelena sinteza je brz i pristupačan proces, gdje se ne koriste toksične tvari te je važno napomenuti činjenicu da je dosta jeftin u odnosu na pojedine sinteze, te ga to čini još popularnijim.

U ovome radu je istražena zelena tehnika dobivanja koloidnoga srebra elektrokemijskim putem uz pomoć djelovanja prirodnog stabilizatora dobivenog ekstrakcijom iz sjemenki rogača.

1. OPĆI DIO

1.1 METALNO SREBRO

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

U prirodi se nalaze relativno vrlo male količine srebra, koncentracije oko 10 ppm.⁴ Srebro se uglavnom nalazi u sklopu olovnih i bakrenih ruda koje su ujedno i glavni izvor za dobivanje srebra. Ponegdje se može naći i elementarno srebro ili u obliku argentita, ali to su jako rijetki izvori srebra.⁵

Na *slici 1* je prikazano metalno srebro u obliku granula.



Slika 1. Granule metalnog srebra⁶

Najvažniji spojevi srebra pripadaju stupnju oksidacije +1, dok su spojevi stupnja oksidacije +2 i +3 malobrojni i teško se dobivaju. Među spojevima srebra stupnja oksidacije +1 najzanimljiviji su halogenidi. Osnovna svojstva metalnog srebra nalaze se u tablici 1.

Tablica 1. Svojstva metalnog srebra⁷

SVOJSTVA	VRIJEDNOST
Atomski broj	47
Relativna atomska masa	107,868 g cm ⁻³
Elektronska konfiguracija	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Boja	Srebrna, bijeli sjajni metal
Struktura	Plošno centrirana kocka
Vrelište	2212 °C
Talište	962 °C
Gustoća	10,5 g cm ⁻³
Metalni radijus	0,144 Å
Ionski radijus	M ⁺ =0,113 Å

1.1.1. Nalazišta metalnog srebra

Srebro je u Zemljinoj kori zastupljenije 20 puta više od zlata i platine. Najveći proizvođači, a ujedno i njegova najveća nalazišta su u: Meksiku, Peru, Norveškoj, Njemačkoj, Čileu, Kanadi, Kini, Australiji, SAD-u i Sardiniji. Najviše srebra odlazi u: zapadnoeuropske zemlje, SAD, Japan i industrijski razvijene zemlje jugoistočne Azije.⁸ Gotovo je cjelokupna količina srebra koja se danas vadi odvojena od ostalih minerala, osobito široke rudne naslage sulfida. Nalazišta najčešćih srebrovih minerala prikazana su u tablici 2.

Tablica 2. Rude u kojima se nalazi srebro⁸

MINERAL	KEMIJSKA FORMULA
Polibasit	$(\text{Cu,Ag})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$
Argentit	Ag_2S
Pirargirit	Ag_3SbS_3
Prustit	Ag_3AsS_3
Miargirit	$\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$
Stefanit	Ag_5SbS_4
Kerargirit	AgCl
Silvanit	AgAuTe_2

Srebro je rijedak i vrijedan mineral koji se u prirodi javlja najčešće kao kompaktna masa u obliku grumenja te isto tako mogu u granulama i čekinjasto razgranatim izraslinama u hidrotermalnim žilama kao kristal.⁹ Samorodno srebro prikazano je na *slici 2*.



Slika 2. Samorodno srebro¹⁰

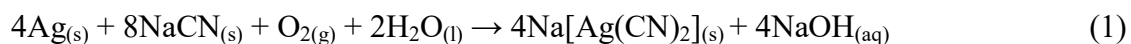
1.1.2 Dobivanje metalnog srebra

Srebro se u prirodi nalazi u vrlo malim količinama, maseni udio mu je oko 10^{-8} %. Uglavnom se nalazi kao pratitelj olovnih i bakrenih ruda, a rjeđe u elementarnom obliku ili u obliku argentita Ag_2S_3 .³ Veliki dio srebra dobiva se eksploatacijom i metalurškom obradom olovnih i bakrenih ruda.

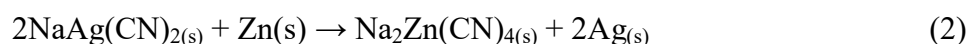
Kod olovnih ruda, preko taline olova i srebra se provodi zrak pri čemu olovo prvo oksidira te se s površine taline stalno uklanja sloj PbO . Kod bakrenih ruda, nakon rafinacije bakra zaostaje anodni mulj bogat srebrom. Nakon oba postupka srebro se dalje pročišćava elektrorafinacijom uz elektrolit AgNO_3 .^{3,9}

Tehnički se najveće količine srebra dobivaju iz srebrovih, olovnih i bakrenih ruda suhim (taljenjem) ili mokrim načinom (cijanizacija). Postoji pet postupaka, od kojih su neki odbačeni zbog neekonomičnosti. Proces cijanizacije, odnosno mokri postupak danas je jedan od zastupljenijih postupaka za dobivanje srebra i zlata iz njegovih ruda. Proces uključuje otapanje srebra (zlata) sa slabom cijanidnom otopinom u prisustvu kisika, te zatim njegovim taloženjem iz otopine pomoću cinka.¹¹

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



Zatim dolazi filtriranje ili protustrujna dekantacija cijanidne otopine, koja onda ide kroz vakuumske komore. U tim komorama odstranjuje se kisik. Taloženje se ne smije dogoditi, jer bi se kisik spajao s cinkovim prahom (koji služi za taloženje) u ZnO i cinkov feri cijanid, što interferira s reakcijom taloženja i daje slabiji produkt. Zaostali mulj nema više plemenitih metala. Bistrom cijanidnom lugu dodaje se cinkov prah te dolazi do taloženja srebra prema reakciji (2).¹¹

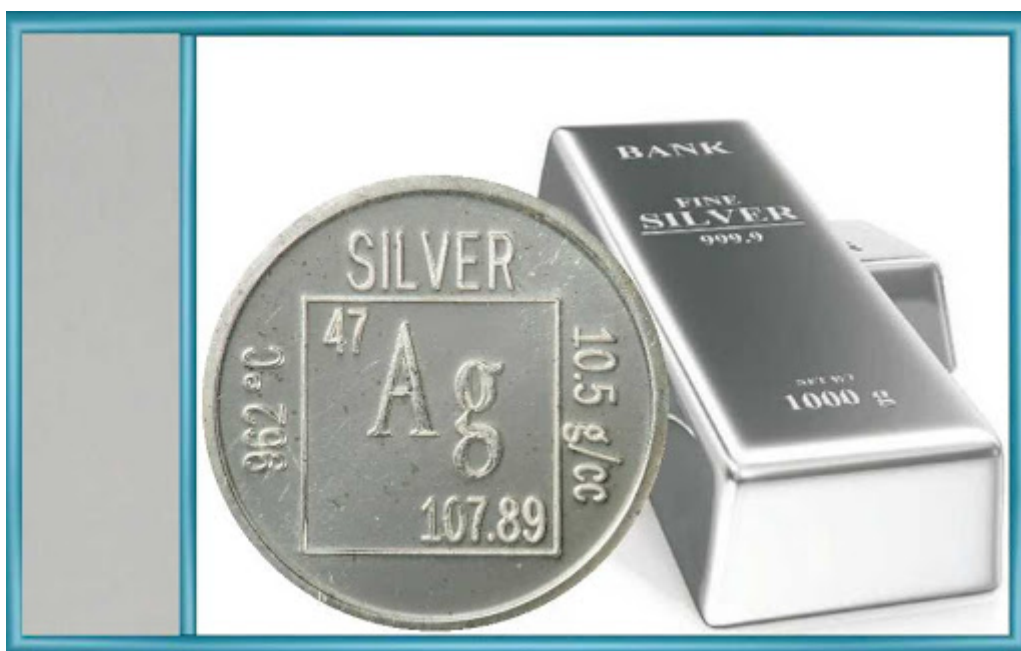


Sekundarne sirovine koje se koriste za dobivanje srebra su: otpaci fotografskog materijala, demonetizirani srebrni novac, stari nakit, ukrasni predmeti i posuđe, otpadni elektronski uređaji, galvanske prevlake srebra, otopine od galvanizacije srebrom itd. Izbor postupka regeneracije srebra ovisi o udjelu (količini) i vrsti drugih materijala u sirovini i količini srebra.⁸

1.1.3 Upotreba metalnog srebra i njegovih slitina

Elementarno srebro služi za posrebrivanje manje plemenitih metala ili legura, za izradu ogledala, a najviše se upotrebljava u obliku legura. 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 srebrovih soli od kojih je najvažnija sol AgNO_3 koja se koristi u medicini, za galvansko posrebrivanje te naposljetku možda i najvažnije, kao reagens u kemijskoj analizi (argentometriji). 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.¹²

Najvažnije legure srebra s kojima reagira su bakar, cink i nikal. U usporedbi s vrlo čistim srebrom te su legure jeftinije, čvršće i otpornije na trošenje. Legure srebra upotrebljavaju se za izradu nakita, kovanog novca (kovanica), a u obliku tzv. tvrdih lemova koriste se za lemljenje ugljičnih i legiranih čelika, bakra, nikla, titanija i legura plemenitih metala. Najveća količina proizvedenoga srebra (oko jedne trećine svjetske proizvodnje srebra) rabi se za kovanje novca (slitina s 5 do 50% bakra), u proizvodnji nakita (slitina do 20% bakra) i pribora za jelo. Na slici 3 je prikazano metalno srebro koje se koristi u različitim sferama života.



Slika 3. Primjena metalnog srebra¹³

1.2 SUSTAVI OVISNI O VELIČINI ČESTICA

1.2.1. 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).

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.¹⁴

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

$$\text{Stupanj disperzije} = \frac{\Sigma \text{površina}}{\Sigma \text{volumen}} \quad (3)$$

1.2.2. Koloidni sustavi

Koloidi su disperzni sustavi dviju ili više faza u kojima najmanje jedna faza ima dimenzije čestica između 10^{-9} do 10^{-6} m³. 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. Koloidi su relativno stabilni jer su čestice disperzne faze dispergirane u obliku koloidnih micela.¹⁵ 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.¹⁵ 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.¹⁴ 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. U tablici 3 je prikazana podjela koloidnih sustava.

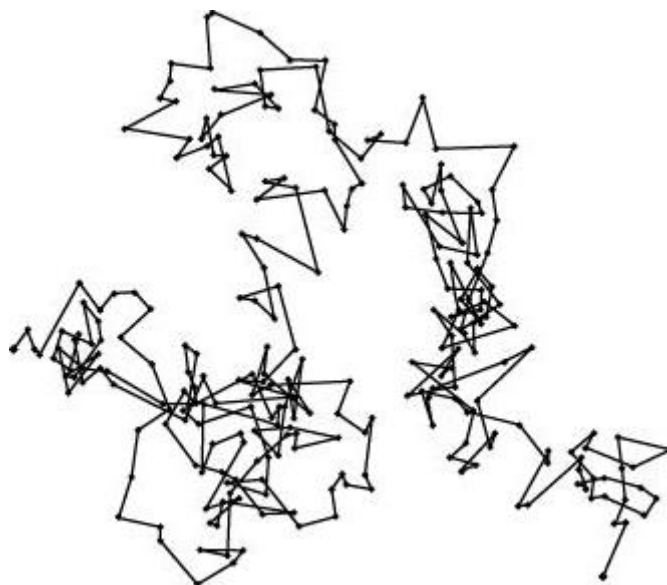
Tablica 3. Podjela koloidnih sustava¹⁶

KOLOIDNI SUSTAVI	AGREGATNO STANJE DISPERZNE FAZE/SREDSTVA
Koloidne otopine ili solovi	Disperzija čvrstih čestica u kapljevinu
Čvrste suspenzije	Disperzija čvrstih čestica u krutini
Čvrsti aerosoli	Disperzija čvrstih čestica u plinu
Tekući aerosoli	Disperzija kapljevine u plinu
Emulzije	Disperzija kapljevine u kapljevinu
Čvrste emulzije	Disperzija kapljevine u krutini
Pjene	Disperzija plina u kapljevinu
Čvrste pjene	Disperzija plina u krutini
Gelovi	Koagulirani oblik dispergiranih koloidnih tvari

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, događa se nagli rast površinskih koloidnih čestica. Koloidi imaju sposobnost adsorpcije iona, atoma ili molekula iz disperznog sredstva, što bitno utječe na svojstva i stabilnost koloidnog sustava.¹⁶

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.¹⁵

Na *slici 4* se vidi Brownovo gibanje te se može vidjeti da je gibanje kaotično i bez ikakvoga reda.



Slika 4. Brownovo gibanje¹⁷

Za koloidne sustave karakteristično optičko svojstvo je disperzija svjetlosti. Zbog ogiba i refleksije, čestice koloidne otopine raspršuju svjetlost u svim smjerovima praveći tako svjetlosni snop, koja je u široj sferi znanosti poznata pod nazivom Tyndallov efekt. Koloidi se ponašaju kao mali izvori svjetlosti. Na *slici 5* može se uočiti da trag svjetla bude vidljiv samo u koloidnim otopinama, dok u pravim otopinama nema nikakvog traga svjetla.



Slika 5. Tyndallov efekt¹⁸

1.3. KOLOIDNO SREBRO

Nanotehnologija je značajno polje suvremenih istraživanja koja se bavi dizajnom, sintezom i manipulacijom struktura čestica u području 1-100 nm. Znanstveno područje proizvodnje brzo se povećava, kao i konstrukcije uređaja. Jedno od važnijih područja istraživanja u nanobiotehnologiji je sinteza nanočestica s različitim kemijskim kompozicijama, veličinama te isto tako i morfologijom i kontroliranjem disperzije. Nanočestice srebra su bile predmetom istraživanja zbog svojih jedinstvenih svojstava (npr. veličina i oblik ovisno o optičkim, antimikrobnim i električnim svojstvima).¹⁹

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 klastere. 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.²⁰ Na slici 6 je prikazan primjer ionskog koloidnog srebra.



Slika 6. *Ionsko koloidno srebro*²¹

1.3.1. Metode dobivanja koloidnog srebra

Koloidno srebro moguće je dobiti na više načina: elektrokemijski, putem kemijske redukcije te kondenziranjem metalne pare. Kod dobivanja nanočestica putem kondenziranja pare srebra, srebro se ugrije do vrelišta u inernom plinu, zatim se hladi u inernoj atmosferi, uslijed čega dolazi do nukleacije i rasta nanočestica.²²

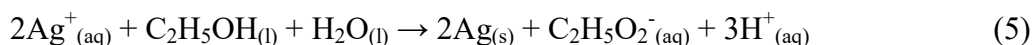
Sve su češća istraživanja zelene sinteze koja kao reducense koriste prirodne spojeve poput ekstrakta mirisne metvice, meda, bijelog šećera, arapske gume, šećera dobivenog iz kukuruza, sericina dudovog svilca, sjemenki rogača (karuba guma) i dr. Sinteza je moguća i korištenjem rotirajućeg disk reaktora s glukozom i škrobom kao jeftinim i netoksičnim stabilizatorima.²³ Dobivene čestice veličine su do 10 nm i stabilnost im je duža od 40 dana.

1.3.2. Metode kemijske redukcije

Koloidno srebro može se dobiti i sintezom, odnosno redukcijom iona Ag^+ iz njegovih soli, najčešće iz AgNO_3 jer je to najlakše topljiva sol srebra. Dakle, polazna točka je priprava otopine AgNO_3 . Kada se AgNO_3 otopi dolazi do izdvajanja pozitivnog iona srebra (Ag^+). Ioni srebra se zatim reduciraju u Ag(s) primanjem elektrona od donora prema reakciji (4). Nakon što se zametne klica Ag(s) , ona počinje rasti i nastavlja s rastom dok se ne postigne ravnoteža između dobivenih nanočestica i iona Ag^+ u otopini:²⁴



Male čestice se mogu dobiti upotrebom reducensa koji brzo reagira, odnosno brzo reducirajućeg agensa, što rezultira formiranjem velikog broja srebrnih klica na početku sinteze. Veliki broj srebrnih klica skratit će vrijeme u kojem klice mogu rasti i spriječiti stvaranje krupnijih nanočestica. Ako je otopina homogena, dobivene čestice bit će unutar uskog raspona veličina, tj. bit će sličnih dimenzija. Reakcija (5) prikazuje redukciju Ag^+ iona u otopini etanola:²⁴



Dobivanje nanočestica srebra je moguće ostvariti na različite načine, te će neki od njih biti prikazane u tablici 4:

Tablica 4. Metode dobivanja nanočestica srebra²⁵

METODA	PREKURSO R	REDUCENS	STABILIZATO R	VELIČINA,N M
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Dimetilformami d	/	<25
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Natrijev borohidrit	Surfaktin	3-28
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Trinatrijev citrat	Trinatrijev citrat	3-60
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Askorbinska kiselina	/	200-650
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Natrijev borohidrat	DDA	7
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Parafin	Oleilamin	10-14
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Dekstroza	PVP	22
Kemijska redukcija	AgNO ₃	Hidrazin	/	2-10
Kemijska redukcija	Ag žice	Etilen glikol	PVP	5-25
Fizikalni proces	AgNO ₃	/	/	10
Fizikalni proces	AgClO ₄	/	Trinatrijev citrat	14-27
Fotokemijsk a redukcija	Ag ₂ SO ₄	Etilen glikol	/	17-70
Fotokemijsk a redukcija	AgNO ₃	X-zrake	/	28
Fotokemijsk a redukcija	AgNO ₃	UV svjetlost	/	4-10

1.3.3. Elektrokemijske metode

Elektrokemijsko dobivanje koloidnog srebra dijeli se na dvije metode: metoda niskog napona istosmjerne struje i metoda visokog napona izmjenične struje.²

Metoda visokog napona izmjenične struje (eng. High Voltage Alternate Current, HVAC) koristi se za dobivanje većih količina koloidnog srebra u industriji.²

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

Kod LVDC metode koristi se istosmjerni napon otprilike od 20 do 30 V. Elektrode su dvije srebrne žice, promjera 2-3 mm, čistoće srebra 99,99%. Elektroliza se provodi u staklenoj čaši, u destiliranoj vodi. Na elektrodama se javlja napon koji svojim potencijalom izbija iz metalne rešetke srebra čestice i ione srebra. Elektroliza se provodi do desetak minuta nakon pojave žute maglice, nakon čega se otopina sprema na tamno mjesto. Cilj je postići koncentraciju od 3 do 5 ppm srebra, okruženog samo česticama vode. Tijekom elektrolize mjeri se napon i jakost struje na elektrodama pomoću digitalnog multimetra. Najvažnija veličina na koju treba paziti je gustoća struje. Kod prevelike gustoće struje može nastati dovoljno velika sila da izbaci cijele komadiće elektrode u otopinu, a potrebno je da u otopinu odlaze što sitnije čestice. Jakost Tyndallovog efekta provjerava se laserom. Tijekom eksperimenta, ukupna količina otopljenih krutina prati se pomoću mjernog uređaja TDS-a (Total Dissolved Solids).²⁴

1.4. PRIMJENA KOLOIDNOG SREBRA

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

srebro se ne smatra toksičnim za ljude, životinje ili biljke, ukoliko se ne uzima previše na duži vremenski period. Ako se uzme previše koloidnog srebra, koža i nokti mogu poprimiti plavičastu nijansu, što je rezultat viška srebra pohranjenog u tkivima. To stanje se naziva argirija i može se ublažiti ako se smanji ili potpuno zaustavi unos koloidnog srebra. Na *slici 7* je prikazana argirija. Ona se najčešće vidi kod rudara u rudnicima srebra. Iako se općenito misli da znatne količine srebra uzrokuju argiriju, ona u ljudskom tijelu obično ne uzrokuje nikakve ozbiljne dugoročne zdravstvene probleme. Ostale moguće nuspojave su: neurološki problemi, oštećenje bubrega, želučani problemi, glavobolja, umor i iritacija kože.²⁶



Slika 7. *Primjer argirije*²⁷

Koloidno srebro se primjenjuje u nanoindustriji, nanobiotehnologiji, 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.²⁸

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, dermatitisa, inhibicije HIV-a, spektroskopije površinski pojačanog Ramanovog raspršenja, otkrivanja virusnih struktura, molekularnog snimanja stanica raka, premazivanja liječničke odjeće i dr.²⁹

1.5. ZELENA SINTEZA

Zelena sinteza je pouzdana i revolucionarna tehnika koja dovodi do nove ere koja otkriva potencijal biljaka u sintezi stabilnih nanočestica i povećavanju životnog vijeka sintetiziranih nanočestica. To je brza i pouzdana tehnika u kojoj nisu uključene toksične kemikalije te je zbog toga ekološki prihvatljiva, usporediva s konvencionalnim tehnikama kojima se povećava proces proizvodnje komercijalno primjenjivih nanočestica s manje toksičnosti. Biljke se, dakle, koriste za sintezu nanočestica jer aktivno prihvataju ione metala i na taj način mogu formirati složene metalne nanočestice.³⁰

Nanočestice sintetizirane biološkim tehnikama ili zelenom tehnologijom imaju raznolika svojstva, veću stabilnost i primjerenost dimenzije jer se sintetiziraju postupkom u jednom koraku. Biljke pružaju bolju podlogu za sintezu nanočestica jer ne sadrže toksične kemikalije i sadrže prirodna sredstva za zatvaranje. Različite metalne nanočestice poput zlata, srebra, platine, cinka, bakra, titanovog oksida, magnetita i nikla sintetizirane su iz prirodnih resursa i proučavane. Različiti dijelovi biljke kao što su stabljika, korijen, plod, sjeme, kora, lišće i cvijet koriste se za sintezu metalnih nanočestica različitih oblika i veličina biološkim pristupima.³¹

Glavne prednosti zelene sinteze su :

- Manje otpada,
- Jeftina,
- Bezopasna,
- Sigurna analiza,
- Bezopasna otpala,
- Bezopasna pomoćna sredstva,
- Energetska učinkovitost,
- Obnovljivi izvori,
- Kataliza,
- Plan za degradaciju,

- Sigurna kemija,
- Analiza u stvarnom vremenu.

1.5.1. Karuba guma kao stabilizator

Koloidne čestice srebra se u otopini osim elektrostatski mogu stabilizirati i sterički, što se postiže adsorpcijom stabilizatora, najčešće polimera i/ili surfaktanata na površine koloidnih čestica, čime tvore zaštitnu ljusku oko nastale čestice.²⁴

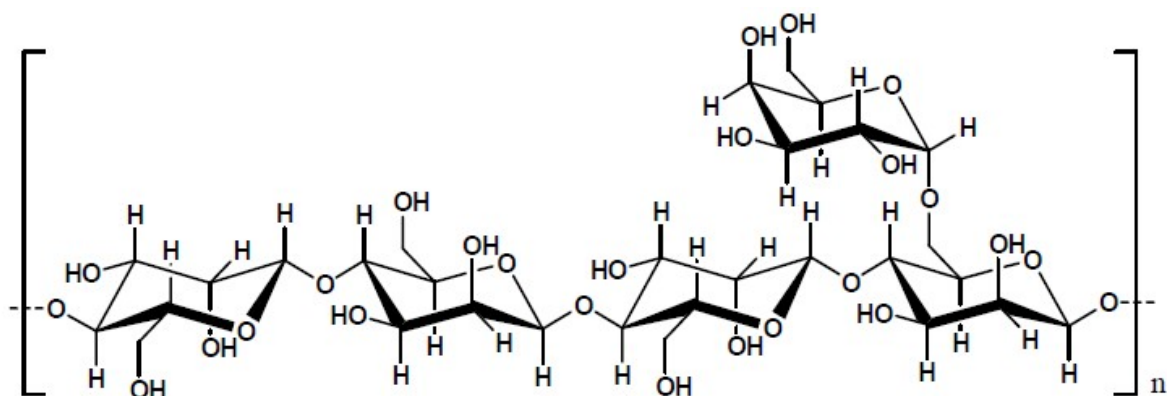
Karuba guma je prirodni biljni zgušnjivač, sredstvo za želiranje, emulgator i stabilizator. Dobiva se iz sjemenki rogača. Neprobavljiva je tvar koja pospješuje probavu. Velike doze mogu djelovati laksativno. Može sadržavati tanin koji smanjuje tek. U pojedinim slučajevima može uzrokovati alergiju, primjerice kod osoba koje su alergične na soju. Dopuštena je upotreba u ekološkoj proizvodnji hrane. Namirnicama se dodaje po pravilu quantum satis. Smatra se bezopasnim.³²

Na *slici* 8 su prikazane mahune rogača iz kojih se sintetskim i prirodnim putem dobiva karuba guma koja se koristi kao stabilizator. Karuba guma u svojoj strukturi se sastoji od 73-86 % manoze te 14-27 % galaktoze. Na *slici* 9 je prikazana struktura karuba gume. Moguće nečistoće koje se mogu pojaviti prilikom pripreme karuba gume su.³³

Ljuska (odražava se prema kriteriju kiseline netopivih tvari),
 Klica (odražava se prema kriteriju proteina),
 Zaostale količine etanola ili izopropanola za pranje ili ekstrakciju,
 Mikrobiološka kontaminacija.



Slika 8. Sjemenke rogača³⁴



Slika 9. Struktura karuba gume³³

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 KEMIČALIJE

Kemikalije koje su korištene u provedbi eksperimenta su sljedeće:

- elementarno srebro visoke čistoće (99,99% Ag) u obliku žice promjera 3 mm,
- destilirana voda specifične provodnosti 4,82 $\mu\text{S}/\text{cm}$,
- karuba guma kao stabilizator.

2.1.1. Priprava karuba gume

Uzme se oko 15 grama sjemenki rogača. Sjemenke rogača se urone u kipuću vodu 2 sata. Nakon što su sjemenke omekšale, oljušte se i stavljaju se u sušionik na 105 °C. Nakon sušenja sjemenke rogača se usitnjavaju, te se izvaže masa. Izvagane sjemenke se stavljaju kuhati u ultračistoj vodi u omjeru 197:1. Sama provedba kuhanja se vrši pri temperaturi od 70 °C u trajanju od pola sata, uz intenzivno miješanje pri brzini od 600 okretaja u minuti. Nakon postizanja tražene temperature, vadi se alikvot od 100 mL te se može vidjeti da je otopina žute boje i viskozna. Otopina se filtrira te se filtrat tretira s izopropanolom u omjeru 2:1. Sami izopropanol se dodaje uz miješanje u trajanju od oko 5 minuta i otopina se ostavlja preko noći kako bi se istaložila. Dobivena pulpa iz otopine izvadi se na satno stakalce i ostavlja sušiti pri sobnoj temperaturi. Kada se pulpa osuši izvaže se masa i sam dobiveni uzorak se usitni. Na *slici* 10 i 11 je prikazana filtracija, odnosno dobivena karuba guma.



Slika 10. *Filtracija karuba gume*



Slika 11. *Karuba guma*

2.2 APARATURA ZA DOBIVANJE KOLOIDNOG SREBRA

Aparatura korištena u provedbi procesa dobivanja koloidnog srebra:

- generator niskog napona za dobivanje koloidnog srebra, laboratorijske izvedbe,
- ispravljač, laboratorijske izvedbe,
- konduktometar ili TDS instrument za mjerenje koncentracije srebra,
- magnetne miješalice s mogućnošću namještanja broja okretaja i temperature radne plohe,
- reaktora (staklena čaša od 400 cm³),
- dvije srebrne elektrode visoke čistoće,
- digitalni multimetar za mjerenje napona i struje na elektrodama,
- izvor laserske zrake za provjeru prisutnosti koloida u otopini.

2.2.1. Elektrokemijska metoda priprave koloidnog srebra

Sastavi se aparatura kao što je prikazano na *slici 11*, odnosno *slici 12*. 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. 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 stjenku 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 (veličina H). Elektrode se vodičima spoje s generatorom niskog napona istosmjerne struje te se namjesti potrebna jakost struje. Uključi se magnetna miješalica i uspostavi se umjereno miješanje u ćeliji (300 okretaja u minuti). Elektroliza se odvija 100 minuta pri sobnoj temperaturi, a tijekom procesa potrebno je svakih 5 minuta mjeriti specifičnu električnu provodnost, koncentraciju, napon, te procijeniti Tyndallov efekt. Dobivena otopina koloidnog srebra sprema se na tamno mjesto, a formiranje nanočestica srebra je i dalje u tijeku. Nakon 48 sati, vrši se uklanjanje sedimenata i ostalih nečistoća pomoću centrifuge.

Proračun:

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

$$r = d / 2 = 0,3 \text{ cm} / 2 = 0,15 \text{ cm}$$

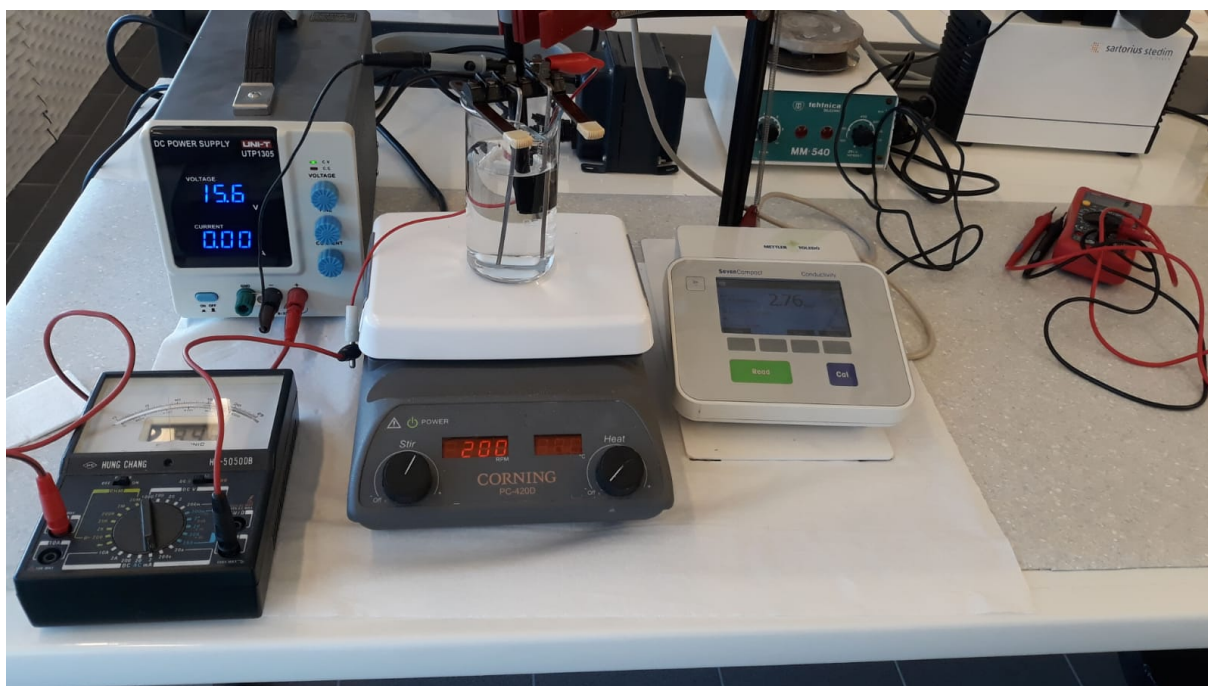
$$O = 2r \times \pi = 2 \times 0,15 \text{ cm} \times 3,14 = 0,94 \text{ cm}$$

Aktivna površina elektrode može se izračunati na način:

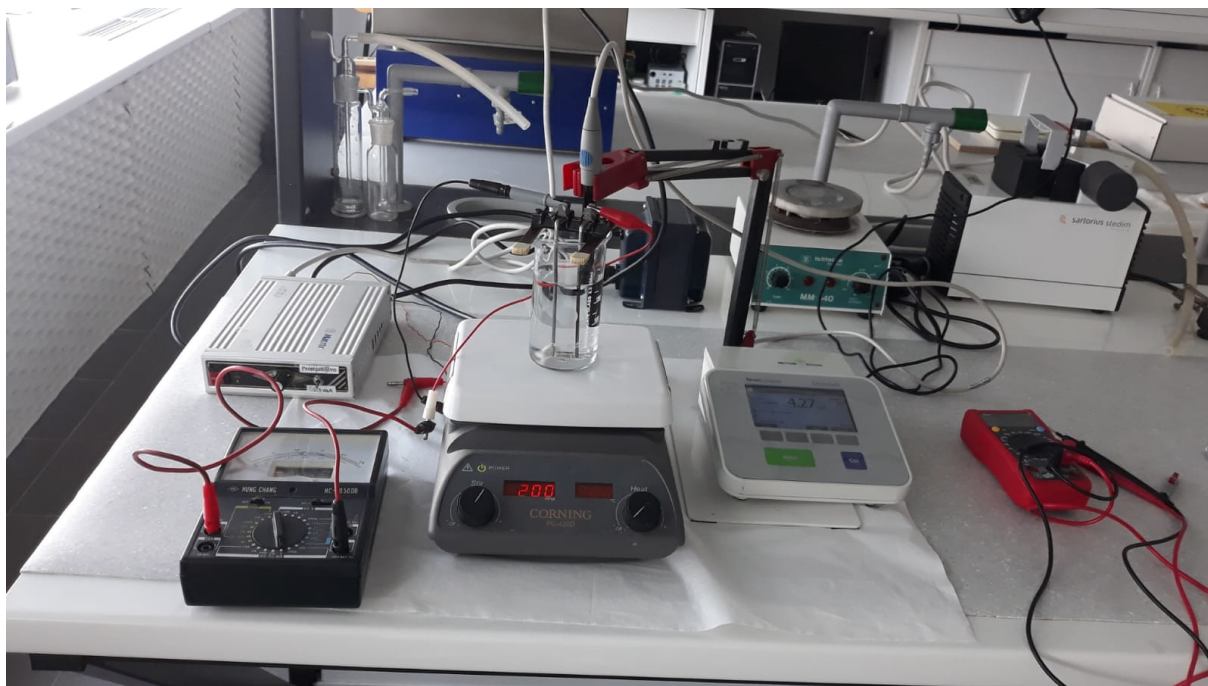
$$P = O \times H = 0,94 \text{ cm} \times 7 \text{ cm} = 6,58 \text{ cm}^2$$

Jakost struje izračuna se na sljedeći način:

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



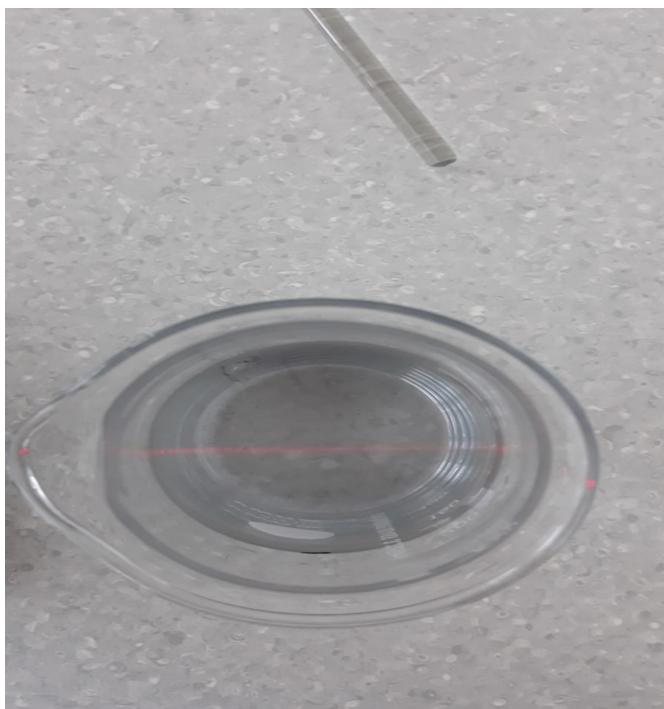
Slika 11. *Prikaz aparature za dobivanje koloidnog srebra uz ispravljač kao izvor istosmjerne struje*



Slika 12. *Prikaz aparature za dobivanje koloidnog srebra uz generator kao izvor istosmjerne struje*

2.3. PROCJENA KONCENTRACIJE KOLOIDNOG SREBRA NA OSNOVI TYNDALLOVOG EFEKTA

Jedan od načina kako se može procijeniti koncentracija koloidnog srebra je uz pomoć lasera. Tyndallov efekt nastaje kao posljedica prisutnosti koloida u otopini. LVDC metodom nastaje oko 15 % koloida i 85 % ionskog srebra tako da se Tyndallov efekt može smatrati indikacijom pojave koloidnog srebra u otopini. Na ovaj način može se procijeniti približna koncentracija i kvaliteta otopine. Također, Tyndallov efekt može ukazivati i na količinu većih čestica. Na *slici* 13 je prikazana pojava Tyndallovog efekta nakon uspješne provedbe procesa dobivanja koloidnog srebra.



Slika 13. *Pojava Tyndallovog efekta*

2.4. APARATURA ZA ANALIZU NASTALIH KOLOIDA

Apsorbancija nastalih koloida odredi se pomoću UV-Vis spektrofotometra Analytik Jena SPECORD® 200 Plus Edition 2010, uređaj je prikazan na *slici 14*, u području valnih duljina od 300 do 600 nm. Za koloidno srebro se očekuje apsorbancija između 380 i 420 nm. Prvo se obavlja slijepa proba destiliranom vodom. Nakon obavljene slijepe probe, uzorak se prebacuje u kvarcnu kivetu optičkog puta od 1 cm te se na taj način obavlja analiza samih uzoraka koloidnog srebra.



Slika 14. *UV-Vis spektrofotometar*

Od ostalih naprednih metoda za karakterizaciju koloidnog srebra, treba svakako istaknuti i transmisijski elektronski mikroskop (TEM) Zeiss EM10A koji se nalazi na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. TEM daje odlične rezultate i analizu veličine čestica i mjeri njihove disperzije, a prikaz samog mikroskopa je vidljiv na *slici* 15.



Slika 15. *Prikaz TEM-a*³⁵

Postupak određivanja pomoću TEM-a

Kap uzorka nanescena je na mrežicu i ostavljena 1 minutu da se materijal slegne, višak je maknut filterpapirom, mrežica posušena i mikroskopirana.

3. REZULTATI I RASPRAVA

U tablicama 5-8 je prikazana promjena gustoće struje, napona i procjena intenziteta Tyndallovog efekta kako se mijenjaju kroz vremenski period od 100 minuta, što je ujedno i bilo samo vrijeme provedbe procesa dobivanja koloidnog srebra elektrokemijskim putem.

U tablicama su prikazane vrijednosti za četiri uzorka koloidnog srebra dobivenih na različite načine. E1 označava uzorak koloidnog srebra dobivenog uz pomoć ispravljača kao izvora električne struje. E2 označava uzorak dobiven također pomoću ispravljača kojem je dodano 5 mas.% karuba gume kao stabilizatora. E3 predstavlja uzorak koloidnog srebra koji je dobiven uz generator kao izvor struje, te E4 je uzorak dobiven pomoću generatora uz dodatak 5 mas.% karuba gume.

Tablica 5. Eksperimentalne vrijednosti struje, napona i procjene Tyndallovog efekta za uzorak E1 (uz ispravljač)

Vrijeme, min	Gustoća struje, mA cm^{-2}	Napon, V	Koncentracija, mg L^{-1}	Procjena intenziteta Tyndallovog efekta
0	0,987	15,6	2,76	/
5	0,987	15,5	2,80	/
10	0,987	15,2	2,85	/
15	0,987	14,1	2,92	/
20	0,987	13,1	3,06	Blaga pojava
25	0,987	11,9	3,37	/
30	0,987	10,9	3,66	/
35	0,987	9,8	4,10	/
40	0,987	8,8	4,54	Pojačava se intenzitet
45	0,987	7,9	5,03	/
50	0,987	7,4	5,45	/
55	0,987	7,2	14,74	/
60	0,987	6,7	15,66	Nagla promjena boje
65	0,987	6,3	16,50	/
70	0,987	6,0	17,60	/
75	0,987	5,7	18,10	/
80	0,987	5,5	19,34	/
85	0,987	5,3	19,80	Izražen efekt
90	0,987	5,1	20,01	/
95	0,987	5,0	20,50	/
100	0,987	4,9	21,20	/

U tablici 5 može se vidjeti kako napreduje elektroliza dolazi do smanjenja napona uz istovremeno održavanje zadane gustoće struje konstantnom. U početku provedbe eksperimenta, pad vrijednosti napona je jače izražen, dok je u kasnijim vremenima taj

pad manji. Također, može se vidjeti da je pojava Tyndallovog efekta uočena nakon 20 minuta elektrolize. Koncentracija se kreće u rasponu između 2,7 do 21,3 mg/L, te je vidljiv nagli skok pri vremenu od 55 minute.

Tablica 6. Eksperimentalne vrijednosti struje, napona i procjene Tyndallovog efekta za uzorak E2 (uz ispravljač plus karuba guma)

Vrijeme, Min	Gustoća struje, mA cm ⁻²	Napon, V	Koncentracija, mg L ⁻¹	Procjena intenziteta Tyndallovog efekta
0	0,987	12,9	2,93	/
5	0,987	12,5	3,13	/
10	0,987	11,9	3,29	/
15	0,987	10,9	3,56	Blaga pojava
20	0,987	9,5	4,42	/
25	0,987	8,4	4,68	/
30	0,987	7,6	5,16	/
35	0,987	6,8	15,42	Jača intenzitet
40	0,987	6,4	16,47	/
45	0,987	6,0	17,56	/
50	0,987	5,7	18,95	Nagla promjena boje
55	0,987	5,3	19,75	/
60	0,987	5,0	20,80	Izražen efekt
65	0,987	4,8	21,70	/
70	0,987	4,7	22,50	/
75	0,987	4,5	23,10	/
80	0,987	4,4	23,70	/
85	0,987	4,3	24,60	/
90	0,987	4,2	25,10	/
95	0,987	4,1	25,50	/
100	0,987	4,1	25,90	/

U tablici 6 može se uočiti da dodatak karuba gume ima utjecaj na početni napon u sustavu i vrijednosti su niže u odnosu na uzorak E1. Također, i kod ovog uzorka slijedi smanjenje napona uz konstantnu gustoću struje. Tyndallov efekt je uočen nakon 15 minuta elektrolize. Koncentracija se kreće u rasponu od 2,9 do 26 mg/L, te je vidljiv skok u vremenu od 40 minute.

Tablica 7. Eksperimentalne vrijednosti struje, napona i procjene Tyndallovog efekta za uzorak E3 (uz generator)

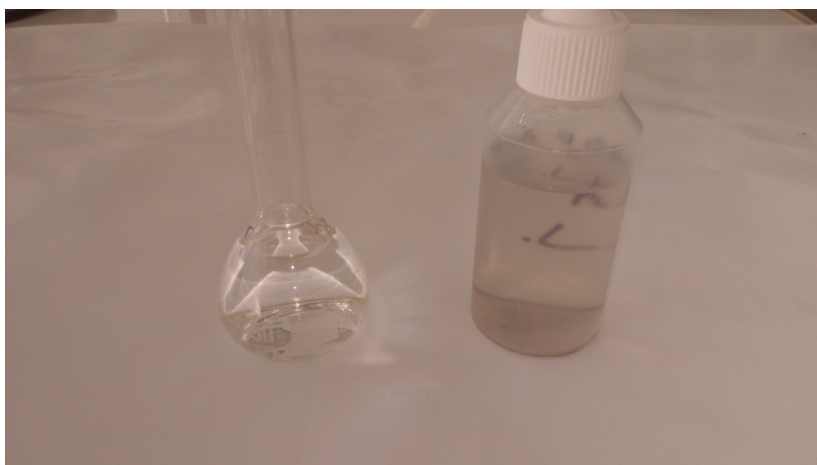
Vrijeme, min	Gustoća struje mA cm⁻²	Napon, V	Koncentracija, mg L⁻¹	Procjena intenziteta Tyndallovog efekta
0	0,987	12,3	4,27	/
5	0,987	10,6	4,81	/
10	0,987	10,0	8,22	/
15	0,987	9,1	8,88	/
20	0,987	7,0	10,86	Blaga pojava
25	0,987	6,0	11,71	/
30	0,987	5,6	12,55	/
35	0,987	5,3	13,64	Jača intenzitet
40	0,987	4,9	14,81	/
45	0,987	4,6	15,52	/
50	0,987	4,5	16,45	/
55	0,987	4,3	16,87	Nagla promjena boje
60	0,987	4,1	18,03	/
65	0,987	4,0	18,50	/
70	0,987	3,9	19,01	Izražen efekt
75	0,987	3,9	19,57	/
80	0,987	3,8	19,98	/
85	0,987	3,8	20,70	/
90	0,987	3,7	21,10	/
95	0,987	3,6	21,50	/
100	0,987	3,6	21,80	/

Tablica 8. Eksperimentalne vrijednosti struje, napona i procjene Tyndallovog efekta za uzorak E4 (uz generator plus karuba guma)

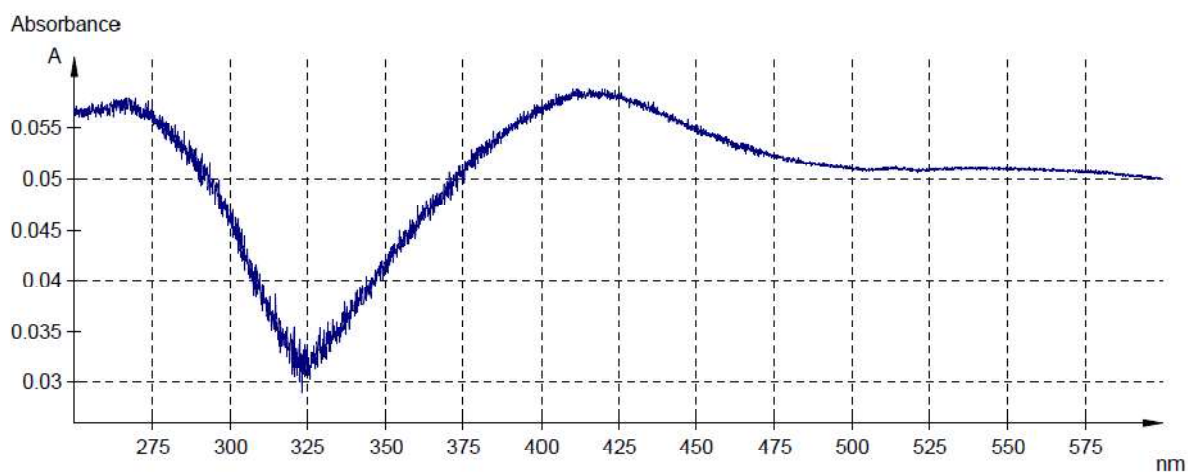
Vrijeme, min	Gustoća struje, mA cm ⁻²	Napon, V	Koncentracija, mg L ⁻¹	Procjena intenziteta Tyndallovog efekta
0	0,987	10,8	4,44	/
5	0,987	9,3	4,64	/
10	0,987	8,7	4,91	/
15	0,987	7,8	5,28	Blaga promjena
20	0,987	7,0	9,83	Jača intenzitet
25	0,987	6,1	10,67	/
30	0,987	5,5	11,75	/
35	0,987	5,3	12,36	Nagla promjena boje
40	0,987	5,1	12,87	/
45	0,987	4,9	13,53	Izražen efekt
50	0,987	4,7	14,05	/
55	0,987	4,6	14,71	/
60	0,987	4,5	15,41	/
65	0,987	4,3	18,85	/
70	0,987	4,2	16,37	/
75	0,987	4,1	16,91	/
80	0,987	4,0	17,54	/
85	0,987	3,8	18,11	/
90	0,987	3,7	18,43	/
95	0,987	3,5	18,76	/
100	0,987	3,4	19,05	/

U tablicama 7 i 8 može se uočiti slično ponašanje opadanja napona kao i kod prva dva uzorka, iako su te vrijednosti napona za uzorke E3 i E4 još manje. Tyndallov efekt je uočen nakon 20 minuta za uzorak E3, odnosno nakon 15 minuta za uzorak E4. Koncentracija se također kreće u sličnim razmjerima kao i kod prva dva uzorka.

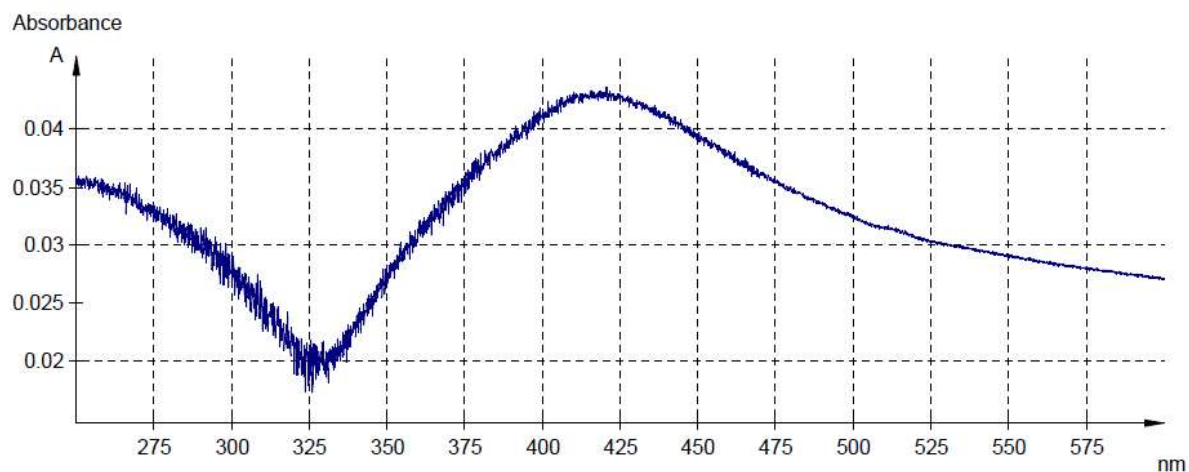
UV-Vis spektroskopija je vrlo važna i jednostavna tehnika u potvrđivanju nastanka nanočestica srebra. Apsorpcijski spektar koloida srebra dobiven je u području od 300-600 nm. Stvaranje nanočestica srebra tijekom elektrokemijske metode se očituje u promjeni boje otopine od bezbojne do sive, što se može vidjeti na *slici 16*. Metalne nanočestice imaju slobodne elektrone koji dovode do stvaranja apsorpcijske vrpce površinske plazmonske rezonancije zbog međusobnih vibracija elektrona u rezonanciji sa svjetlosnim valom. Pojave pikova pokazuju karakteristike površinske plazmonske rezonancije nanočestica srebra što se može vidjeti na slikama 17-20. Iz grafova se mogu vidjeti smetnje na apsorbancijskim krivuljama u području valnih duljina oko 300 nm. Ovakvo ponašanje nije bilo uočeno pri dobivanju koloidnog srebra kemijskim taloženjem. Stoga se može zaključiti da je ova pojava vezana isključivo za koloidno srebro dobiveno elektrokemijskim putem.



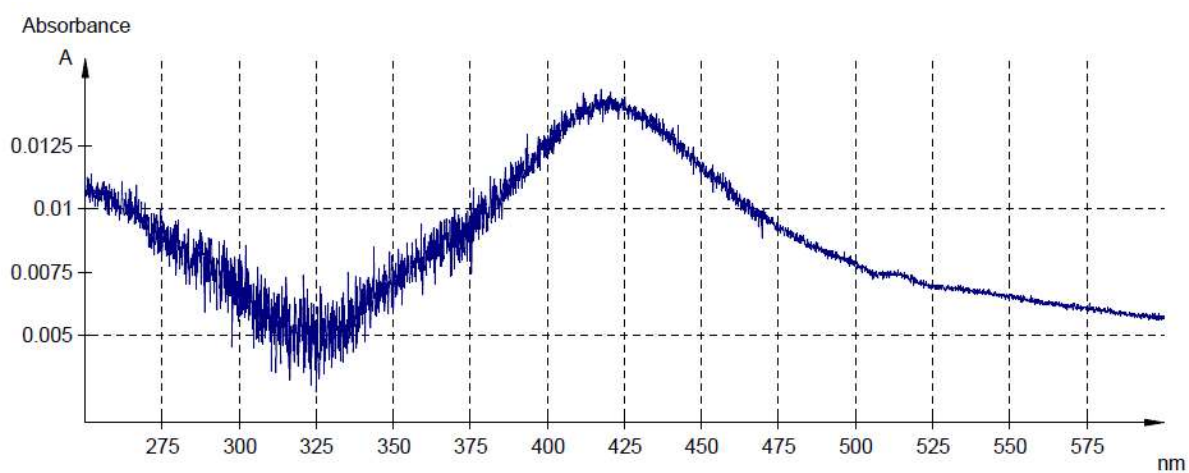
Slika 16. *Promjena boje uzorka tijekom elektrolize (od bezbojne do sive boje)*



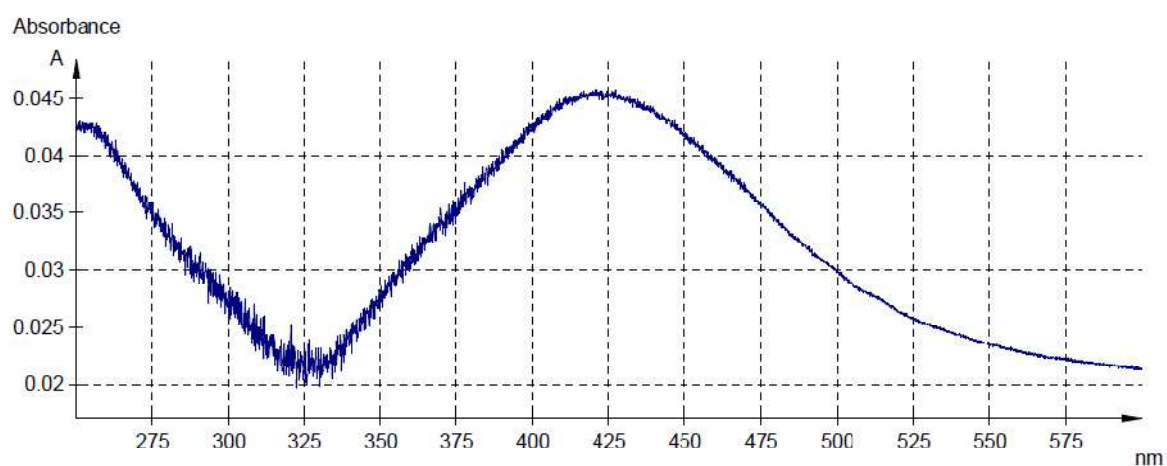
Slika 17. *Apsorpcijski spektar uzorka E1 (uz ispravljač)*



Slika 18. Apsorpcijski spektar uzorka E2 (uz ispravljac plus karuba guma)



Slika 19. Apsorpcijski spektar uzorka E3 (uz generator)



Slika 20. Apsorpcijski spektar uzorka E4 (uz generator plus karuba guma)

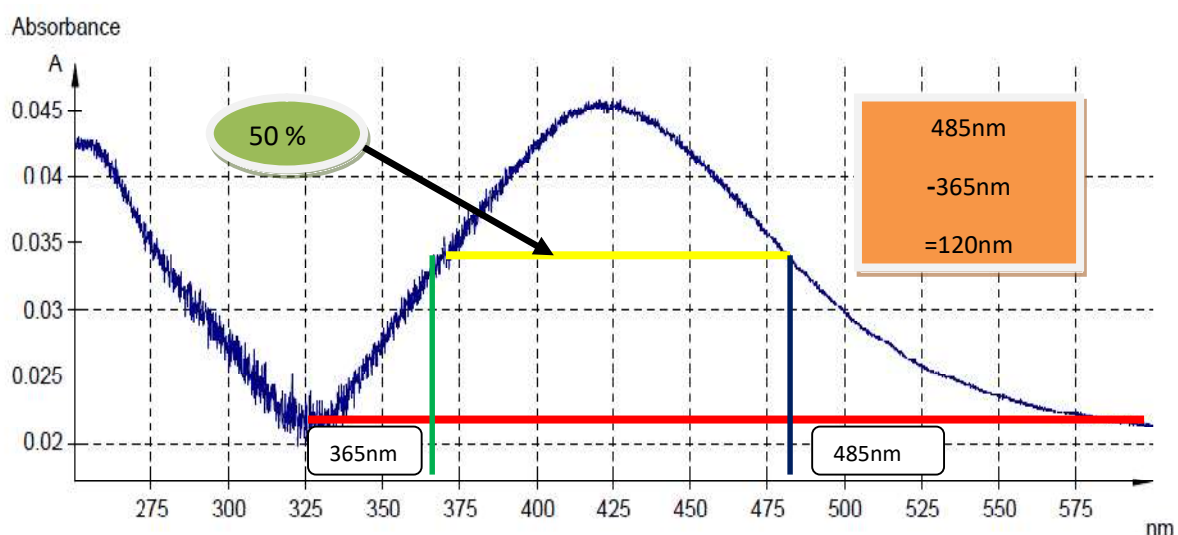
Dosadašnja ispitivanja ukazuju da koloide srebra karakteriziraju pikovi UV-Vis spektrograma u području valnih duljina od 410 do 450 nm te je ustanovljeno da postoji veza između širine apsorpcijskog pika na 50% intenziteta i veličine čestica.³⁶ U tablici 9 su prikazani rezultati procjene veličine nanočestica prema PWHM metodi.

Tablica 9. Procjena veličine nanočestica prema PWHM³⁶

Veličina nanočestica, nm	λ_{max} , nm	PWHM, nm*
10-14	395-405	50-70
30-50	420	100-140
60-80	438	140-150

* širina pika na apsorpcijskom maksimumu

Za dobivene koloide srebra procijenjena je veličina čestica pomoću PWHM metode. Metoda se temelji na mjerenju širine pika na polovici apsorpcijskog maksimuma kao što je prikazano na *slici 21*. Rezultati analize spektrograma PWHM metodom prikazani su u tablici 10.



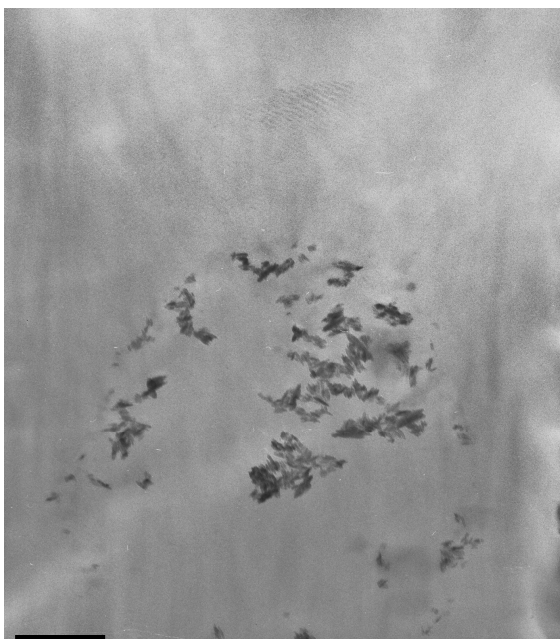
Slika 21. Prikaz određivanja širine pika na polovici apsorpcijskog maksimuma PWHM metodom

Tablica 10. Širina pika i vrijednosti apsorpcijskog maksimuma za dobivene koloide srebra

Uzorak	λ_{max} , nm	FWHM, nm	Veličina nanočestica, nm
E1	415	118,7	30-50
E2	410	107,4	30-50
E3	420	78,5	15-30
E4	418	120	30-50

Iz rezultata se može vidjeti da odabir izvora istosmjernje struje kao i dodatak stabilizatora nema veliki utjecaj na apsorpcijski maksimum jer se vrijednosti kreću između 410-420 nm za sva četiri uzorka. Određena širina pika na polovici apsorpcijskog maksimuma prema FWHM metodi ukazuje da je veličina nanočestica srebra u sva četiri uzorka u rasponu od 30-50 nm.

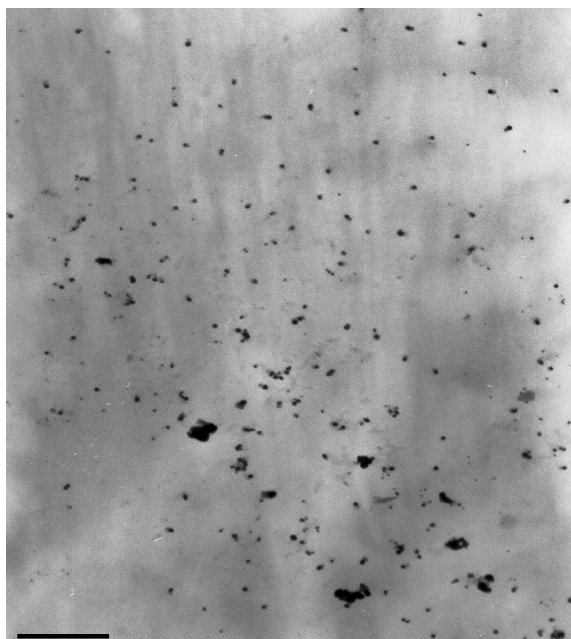
Oblik i veličina dobivenih nanočestica srebra (*slika 22-25*) određeni su pomoću TEM analize. Mjerilo na TEM snimkama je 500 nm. Iz analize može se uočiti da su čestice sferičnog oblika, osim za uzorak E1, gdje su čestice u obliku štapića (*slika 22*). Također, u uzorku E1 čestice su bile mikrometarskih dimenzija, pa se može reći da nisu nastale nanočestice srebra. Kod ostala tri uzorka nastale su nanočestice srebra. Prosječna veličina čestica srebra u uzorku E2 bila je 23 nm, u E3 39 nm, a u uzorku E4 52 nm. Rezultati TEM analize u skladu su s FWHM metodom, kojom je procijenjena veličina nanočestica srebra za sva četiri uzorka bila u rasponu od 30-50 nm.



Slika 22. TEM snimka za dobivene koloide srebra u uzorku E1 (povećanje 5000X)



Slika 23. TEM snimka za dobivene koloide srebra u uzorku E2 (povećanje 16000X)



Slika 24. TEM snimka za dobivene koloide srebra u uzorku E3 (povećanje 16000X)



Slika 25. TEM snimka za dobivene koloide srebra u uzorku E4 (povećanje 16000X)

Dodatak karuba gume kao stabilizatora u uzorcima E2 i E4 nema nikakav utjecaj na veličinu nanočestica srebra.

4. ZAKLJUČCI

Na temelju prikazanih rezultata i provedene rasprave može se zaključiti:

- Primjenom elektrokemijske metode, uz ispravljač i generator kao izvor istosmjerne struje, može se proizvesti koloidno srebro.
- UV-Vis analiza potvrdila je površinsku plazmonske rezonancije nanočestica srebra dobivenih elektrokemijskom metodom.
- Primjenom PWHM metode procijenjena je veličina nanočestica srebra i kreće se u rasponu od 30-50 nm.
- TEM analizom uočeno je da su nanočestice srebra sferičnog oblika, osim u uzorku E1 gdje su čestice u obliku štapića i mikrometarskih dimenzija. Veličina čestica u ostala tri uzorka se kretala u području od 23-52 nm.
- TEM analiza potvrdila je procijenjenu veličinu nanočestica srebra dobivenu PWHM metodom.
- Dodatak karuba gume kao prirodnog stabilizatora nema utjecaj na veličinu nanočestica srebra.

5. LITERATURA

1. A. Habuš, D. Stričević, S. Liber, *Opća kemija 2*, Profil, Zagreb, 2007.
2. P. Dabić, D. Barbir, *Novi anorganski materijali, Laboratorijske vježbe*, Kemijsko- tehnološki fakultet, Split, 2010.
3. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, II dio - Kemijski elementi i njihovi spojevi*, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
4. J.J. Mcketta *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*. : Wiley-VCH, 2011.
5. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija, I dio* Zagreb Školska knjiga, 1995.
6. URL: <https://images.app.goo.gl/XcfVD7UoTz5ZpKSYA> (16.9.2020.)
7. National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound*. 16. 9. 2020.
8. URL: <http://pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ag/spojevi.html>(18.9.2020).
9. A. Habuš, D. Stričević, S. Liber, *Opća kemija 2*, Profil, Zagreb, 2007.
10. URL: <https://images.app.goo.gl/NR4pVTQev26AV5jy7>
11. C. K. Gupta, *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*. Materials Group, Mumbai, India, (2003)
12. URL: <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=57588> (18.9.2020.)
13. URL: <https://images.app.goo.gl/cJyJGG1QFEG1Qij9A>
14. P. Krolo, P. Dabić, D. Barbir, *Praktikum iz tehnoloških procesa anorganske industrije*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.
15. P. A. Kralchevsky, K. D. Danov, N. D. Denkov, *Handbook of Surface and Colloidal Chemistry*, CRC Press, New York, 2002.
16. R. Brdička, *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1969.
17. URL: <https://images.app.goo.gl/C4rHT2L3kNKfu6NZ6> (20.9.2020)
18. URL: <https://images.app.goo.gl/ZGQRBjmcu1eWgEMSA> (20.9.2020.)
19. V. R. Remya, V. K. Abitha, P. S. Rajput, A. V. Rane and A. Dutta, *Silver nanoparticles green synthesis: A mini review*, Mumbai, Indija, (2016)

20. URL: <http://www.silver-colloids.com/Papers/IonsAtoms&ChargedParticles.PDF> (20.9.2020.)
21. URL: <https://images.app.goo.gl/Vzx6vPJrcuMjidoU8> (20.9.2020.)
22. 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)
23. P. Cheviron, F. Gouanvé, E. Espuche, *Green synthesis of colloid silver nanoparticles and resulting biodegradable starch/silver nanocomposites*, Carbohydrate Polymers, 108 (2014)
24. N. L. Kildeby, O. Z. Andersen, R. E. Roge, T. Larsen, R. Petersen, J. F. Riis, *Silver Nanoparticles*, Aalborg university, Faculty of Physics and Nanotehnology, Aalborg, (2005)
25. S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, B. Zolfag, *Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods*, Research in Pharmaceutical Sciences, 6 (2014)
26. URL: <https://www.centarzdrazilja.hr/zdrav-zivot/zdravlje-opcenito/sto-je-koloidnsrebro/> (25.9.2020).
27. URL: <https://images.app.goo.gl/PjEhTLbMurT7yCo36> (25.9.2020.)
28. I. Ignatov, O. Mosin, *Studying the Properties of Microdispersed Colloid Silver Nanoparticles*, Journal of Medicine, Physiology and Biophysics, 10 (2015)
29. S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, *Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods*, Research in Pharmaceutical Sciences, 6 (2014)
30. J. Y. Song, and B. S. Kim, *Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts*. Bioprocess and Biosystems Engineering, (2009) 32(1)
31. M. Z. H. Khan, F. K. Tareq, M. A. Hossen, M. N. A. M. Roki, *Green Synthesis And Characterization Of Silver Nanoparticles Using Coriandrum Savium Leaf Extract*, Banglades, (2010)
32. URL: <https://e-brojevi.udd.hr/410.htm> (9.10.2020.)
33. Y. Kawamura, *Carob beam gum, Chemical and techical assessment (CTA)*, 2008.
34. URL: <https://images.app.goo.gl/YxbHcD14FZQtygMc6> (9.10.2020.)
35. URL: <https://images.app.goo.gl/a7yiHAXTyXoPJr9w8> (10.10.2020.)

36. 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)