Zelena sinteza koloidnog srebra različitim prirodnim reducensima

Ćerdić, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:167:765285

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA RAZLIČITIM PRIRODNIM REDUCENSIMA

ZAVRŠNI RAD

MARIJA ĆERDIĆ

Matični broj: 98

Split, srpanj 2021.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ ZAŠTITA I OPORABA MATERIJALA

ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA RAZLIČITIM PRIRODNIM REDUCENSIMA

ZAVRŠNI RAD

MARIJA ĆERDIĆ

Matični broj: 98

Split, srpanj 2021.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE PROFESSIONAL STUDY OF MATERIALS PROTECTION AND RECYCLING

GREEN SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER USING DIFFERENT NATURAL REDUCING AGENTS

BACHELOR THESIS

MARIJA ĆERDIĆ

Parent number: 98

Split, July 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Preddiplomski stručni studij Zaštita i oporaba materijala

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 6. elektroničkoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu održanoj 16. prosinca 2020.

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

ZELENA SINTEZA KOLOIDNOG SREBRA RAZLIČITIM PRIRODNIM REDUCENSIMA

Marija Ćerdić, 98

Sažetak: U ovom radu opisane su metode i postupci vezani uz zelenu sintezu koloidnog srebra različitim prirodnim reducensima. Zelena sinteza je tehnika koja povećava efikasnost proizvodnje komercijalno primjenjivih nanočestica s manjom ili nikakvom toksičnosti. Nanočestice srebra imaju primjenu u raznim područjima, no njihov utjecaj na okoliš iz godine u godinu je zabrinjavajući zbog upotrebe različitih sirovina i kemikalija pri sintezi, koje su skupe, toksične i opasne po okoliš. Stoga je zadnjih godina zelena sinteza sve više zastupljena jer je ekološki prihvatljivija i isplativija, odnosno manji su troškovi proizvodnje, manja potrošnja energije i smanjena ili potpuno uklonjena uporaba toksičnih kemikalija. Toksične kemikalije zamijenjene su s prirodnim tvarima iz okoliša koje su lako dostupne, kao što su biljni ekstrakti te mikroorganizmi. Živi organizmi poput bakterija, gljivica, biljaka i biomase imaju ogroman potencijal za proizvodnju metalnih nanočestica te su danas važan aspekt trenutnih istraživanja nanotehnologije.

Ključne riječi: zelena sinteza, nanočestice srebra, koloidno srebro

Rad sadrži: 31 stranica, 17 slika, 3 tablice i 33 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Pero Dabić - predsjednik

2. Doc. dr. sc. Miće Jakić - član

3. Izv. prof. dr. sc. Damir Barbir – član mentor

Datum obrane: 22. srpnja 2021.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology

Undergraduate proffesional study of Materials Protection and Recycling

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Chemistry and Technology, electronic session no. 6. (December 16th 2020)

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

GREEN SYNTHESIS OF COLLOIDAL SILVER USING DIFFERENT NATURAL REDUCING AGENTS

Marija Ćerdić, 98

Abstract: In this thesis, there are described methods and procedures of green synthesis of colloidal silver using different natural reducing agents. Green synthesis is technique which increases production efficiency of commercially applicable nanoparticles with less or none toxicity. Silver nanoparticles are used in various fields, but their environmental impact in last years is concerning due to various materials and chemicals application in synthesis, which are expensive, toxic and environmentally dangerous. Therefore, last years green synthesis is even more represented because it is environmental-friendly and cost effective, the production costs are lower, lower energy consumption and reduced or completely eliminated use of toxic chemicals. Toxic chemicals are replaced by natural substances which are easily accessible, such as plant extracts and microorganisms. Living organisms like bacterias, fungi, plants and biomass have enormous potential for metal nanoparticles production and today they are important aspect of current nanotechnology research.

Keywords: green synthesis, silver nanoparticles, colloidal silver

Thesis contains: 31 pages, 17 figures, 3 tables and 33 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Pero Dabić, Full professor, Ph. D. – chair person

2. Miće Jakić, Assistant professor, Ph. D.- member

3. Damir Barbir, Associate professor, Ph. D. – supervisor

Defence date: July 22th 2021.

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

Završni rad je izrađen u Zavodu za anorgansku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Damira Barbira, u razdoblju od svibnja 2021. do lipnja 2021. godine.

Zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Damiru Barbiru na prihvaćanju mentorstva, ukazanoj pomoći i stručnim savjetima pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem obitelji i prijateljima koji su bili podrška tijekom cijelog školovanja, bez njih bi sve bilo puno teže.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

1. Istražiti i prikupiti svu potrebnu literaturu za pisanje završnog rada.

2. Literaturu podijeliti prema poglavljima pisanja završnog rada.

3. Opisati sve moguće metode i postupke zelene sinteze različitim prirodnim reducensima.
4. Izvesti valjane zaključke.

SAŽETAK

U ovom radu opisane su metode i postupci vezani uz zelenu sintezu koloidnog srebra različitim prirodnim reducensima. Zelena sinteza je tehnika koja povećava efikasnost proizvodnje komercijalno primjenjivih nanočestica s manjom ili nikakvom toksičnosti. Nanočestice srebra imaju primjenu u raznim područjima, no njihov utjecaj na okoliš iz godine u godinu je zabrinjavajući zbog upotrebe različitih sirovina i kemikalija pri sintezi, koje su skupe, toksične i opasne po okoliš. Stoga je zadnjih godina zelena sinteza sve više zastupljena jer je ekološki prihvatljivija i isplativija, odnosno manji su troškovi proizvodnje, manja potrošnja energije i smanjena ili potpuno uklonjena uporaba toksičnih kemikalija. Toksične kemikalije zamijenjene su s prirodnim tvarima iz okoliša koje su lako dostupne, kao što su biljni ekstrakti te mikroorganizmi. Živi organizmi poput bakterija, gljivica, biljaka i biomase imaju ogroman potencijal za proizvodnju metalnih nanočestica te su danas važan aspekt trenutnih istraživanja nanotehnologije.

SUMMARY

In this thesis, there are described methods and procedures of green synthesis of colloidal silver using different natural reducing agents. Green synthesis is technique which increases production efficiency of commercially applicable nanoparticles with less or none toxicity. Silver nanoparticles are used in various fields, but their environmental impact in last years is concerning due to various materials and chemicals application in synthesis, which are expensive, toxic and environmentally dangerous. Therefore, last years green synthesis is even more represented because it is environmental-friendly and cost effective, the production costs are lower, lower energy consumption and reduced or completely eliminated use of toxic chemicals. Toxic chemicals are replaced by natural substances which are easily accessible, such as plant extracts and microorganisms. Living organisms like bacterias, fungi, plants and biomass have enormous potential for metal nanoparticles production and today they are important aspect of current nanotechnology research.

Sadržaj

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. SREBRO 2

1.1.1. Dobivanje srebra 2

1.1.2. Osnovni podaci i fizikalno-kemijska svojstva srebra 4

1.1.3. Upotreba srebra 4

1.1.4. Slitine i spojevi srebra 6

1.2. KOLOIDNO SREBRO 9

1.2.1. Nanočestice srebra 9

1.3. DOBIVANJE KOLOIDNOG SREBRA 11

1.3.1. Fizikalne metode 11

1.3.2. Kemijske metode 12

1.3.3. Biološke metode 13

1.4. ZELENA SINTEZA 13

1.4.1. Sinteza pomoću bakterija 14

1.4.2. Sinteza pomoću gljivica 16

1.4.3. Sinteza pomoću kvasca 18

1.4.4. Sinteza pomoću algi 19

1.4.5. Sinteza pomoću biljaka 22

1.5. PRIMJENA NANOČESTICA SREBRA 25

1.5.1. Antibakterijska primjena 25

1.5.2. Antigljivična primjena 25

1.5.3. Antikancerogeno i antivirusno djelovanje 26

1.5.4. Pročišćavanje vode 26

1.5.5. Katalizatori 26

2. ZAKLJUČAK 28

3. LITERATURA 29

UVOD

Koloidno srebro je vodena suspenzija čestica srebra reda veličine od 1-100 nm, koje su dovoljno male da prođu kroz membrane stanica i lako se apsorbiraju u tijelu te se koriste kao alternativni lijek. Koloidno srebro je vrlo alkalno i smatra se da jača imunološki sustav i djeluje kao prirodni antibiotik. Može ubiti mnoge bakterije, viruse i mikroorganizme stoga je učinkovito kod mnogih medicinskih stanja, uključujući akne, atletsko stopalo, lišajeve, gljivične infekcije, ekceme, dijabetes i cistitis.[1]

Najčešće se nanočestice dobivaju redukcijom srebrovih soli u otopini pomoću određenog reducensa uz prisustvo stabilizatora. Za sintezu nanomaterijala koristi se niz fizikalnih, kemijskih i bioloških metoda. Da bi se nanočestice plemenitih metala određene veličine i oblika sintetizirale koriste se određene metodologije. Iako se ultraljubičasto zračenje, aerosolne tehnologije, litografija, laserska ablacija, ultrazvučna polja i tehnike fotokemijske redukcije uspješno koriste za proizvodnju nanočestica i dalje su skupe ili uključuju upotrebu opasnih kemikalija.

Zbog toga se teži razvoju jednostavnih, isplativih i održivih metoda. Kako su nanočestice različitih sastava, veličina, oblika i kontrolirane disperzije važan aspekt nanotehnologije, tako se razvijaju novi isplativi i ekološki prihvatljivi postupci. Biološka sinteza nanočestica je pristup zelene kemije koja međusobno povezuje nanotehnologiju i biotehnologiju.[2]

1. OPĆI DIO

1.1. SREBRO

Elementarno srebro jest bijel, mekan, kovak, vrlo rastezljiv plemeniti metal s karakterističnim srebrnim sjajem, kad je ulašteno (slika 1). Stabilno je u vodi i kisiku, otapa se u nitratnoj i vreloj sulfatnoj kiselini, ali sumporovi spojevi polako utječu na njega i stvaraju crni sulfidni sloj. Otporan je i prema alkalijama u rastaljenom stanju. U prirodi se nalazi samorodno, najčešće u društvu sa zlatom i bakrom; te u rijetkim rudama: argentitu Ag_2S, pirargiritu Ag_3SbS_3, prusitu Ag_3AsS_3, miargiritu $Ag_2Sb_2S_4$, stefanitu $Ag_{10}Sb_2S_8$, kerargiritu AgCl, silvanitu $AgAuTe_2$. Koristi se za izradu raznih uporabnih predmeta, nakita, novca, zrcala i u elektronskoj industriji zbog svoje dobre vodljivosti. Soli srebra se koriste i u fotografiji.[3]

Slika 1. Srebro u elementarnom stanju.[3]

1.1.1. Dobivanje srebra

Tehnički se najveće količine srebra dobivaju iz sirovog olova suhim (taljenjem) ili mokrim načinom (cijanizacija).

Po Pattinsonovu postupku pušta se rastaljeno srebronosno olovo da se polako hladi; između 303 i 326 °C izlučuje se iz taline čisto olovo koje se skida s površine, a zaostala legura olova s 2 % srebra podvrgne se kupelaciji, tj. olovo se oksidira zrakom na olovni oksid, a čisto srebro zaostaje.

Parkerov postupak zasniva se na činjenici da se srebro u čvrstom stanju otapa u cinku, a olovo ne. Ako se rastaljenoj leguri olova i srebra na pogodnoj temperaturi doda 1-2 % cinka, na površinu će u obliku tzv. srebrne pjene isplivati čvrsta legura srebra i cinka (Ag_2Zn_3). Nakon uklanjanja viška rastaljenog olova i cinka srebrna pjena, koja predstavlja koncentrat srebra, prerađuje se oksidacijskim taljenjem. Pri tom se olovo, kao manje plemenit metal, oksidira u PbO i neprestano uklanja s površine taline. Nakon završene oksidacije ostaje srebro u kojem su otopljeni i drugi plemeniti metali stoga se mora pročišćavati elektrolitičkim postupkom.

Proces amalgamacije zasniva se na svojstvu žive da kvasi čestice metala, obično stvarajući s njima amalgame. Amalgamirati se može u principu dvjema metodama: unutrašnjom i vanjskom amalgamacijom. Unutrašnja amalgamacija izvodi se istodobno s mljevenjem rude u uređajima za mljevenje, a obično se pri tome ruda i koncentrat srebra i kemijski obrađuju. Vanjska amalgamacija izvodi se nakon mljevenja u specijalnim amalgamatorima ili na stolovima. Od čvrstog amalgama prvo se odfiltrira višak tekuće žive, a srebro se odvaja od žive u specijalnim retortnim pećima. Amalgam se zagrijava na 800-850 °C, živa isparava i dobiva se sirovo srebro koje ne sadrži više od 0,1 % žive. Udjel žive može se još smanjiti ako se otparuje pod vakuumom.

Danas se srebro iz rude većinom dobiva mokrim načinom, izluživanjem, uglavnom pomoću otopine natrijeva cijanida (cijanizacija). U ovom postupku, ruda se usitnjava do finoće mulja, zatim se kroz desetak dana kroz suspenziju rude u razrijeđenoj vodenoj otopini natrijevog cijanida (0,1-0,2 %) propuhuje zrak. Pri tome se elementarno srebro ili srebrov sulfid (ili klorid) otapaju i prelaze u otopinu kao cijanidni kompleks $[Ag(CN)]^{2-}$. Iz relativno stabilnog cijanidnog kompleksa redukcija se provodi cinkom ili aluminijem u lužnatoj otopini (1) i (2):

$$2[Ag(CN)_2]^- + Zn_{(s)} + 3OH^- \rightarrow 2Ag_{(s)} + [Zn(OH)_3]^- + 4CN^- \qquad (1)$$

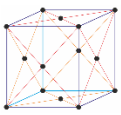
$$2[Ag(CN)_2]^- + 2Al_{(s)} + 4OH^- \rightarrow 2Ag_{(s)} + [Al_2O_4]^{2-} + 4CN^- + 2H_2 \qquad (2)$$

Iz otopine se srebro može taložiti el. strujom (elektrolizom) ili dodatkom cinka. Znatne količine srebra dobivaju se i pri elektrolitskoj rafinaciji bakra, koji se dobiva pirometalurškom preradbom bogatih sulfidnih koncentrata bakra. Srebro i drugi u bakru prisutni plemeniti metali (plemenitiji od bakra) ne prelaze u elektrolit, već ostaju na anodi i koncentriraju se u tzv. anodnom mulju, koji pada s anode.[3, 4]

1.1.2. Osnovni podaci i fizikalno-kemijska svojstva srebra

U tablici 1 prikazani su osnovni podaci srebra te njegova najvažnija fizikalno-kemijska svojstva.

Tablica 1. Osnovni podaci i fizikalno-kemijska svojstva srebra.[3, 7]

Atomski (redni) broj	47
Relativna atomska masa	107,8682
Naziv na hrvatskom	Srebro
Internacionalni naziv	Argentum
Otkriće	Prije 5000 g.pr. Krista
Element	Prijelazni element
Grupa	11 /IB
Skupina	Bakrova skupina
Oksidacijska stanja	0, [1], 2, 3
Talište/vrelište (K)	1235,08/2485
Gustoća (kg/m^3)	10490 (20 °C)
Elektronegativnost	1,93/4,44 eV
Konfiguracija zadnje ljuske	4d105s1
CAS broj	7440-22-4
Kristalna struktura	Plošno centrirana kubična ćelija (fcc) 

1.1.3. Upotreba srebra

Dugo je vremena srebro uglavnom služilo za izradu ravnog i šupljeg posuđa, pribora za jelo, nakita, umjetničkih predmeta i kovanog novca, a upotrebljavalo se i za izradu ogledala. Tek u godinama oko drugog svjetskog rata počela je šira primjena srebra, njegovih slitina i spojeva u industriji, a danas se ono može smatrati pravim industrijskim metalom. Visoka električna provodnost, niska kontaktna otpornost, velika protočna moć, svojstvo zavarivanja itd., uzrokovali su vrlo široku primjenu srebra i njegovih slitina u elektrotehnici i elektronici, u prvom redu kao materijala za izradu električnih kontakata i vodiča.

Slika 2. Srebrna žica (lijevo); srebro u fotografskom filmu (desno).[5]

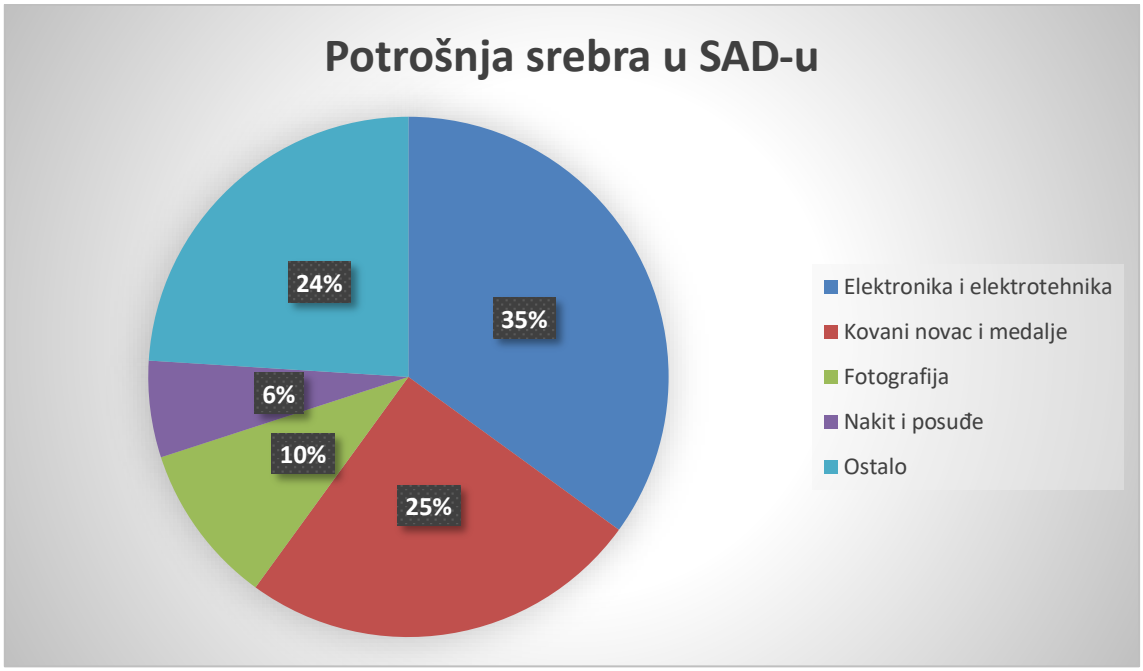
Na svojstvu halogenida srebra da se pod utjecajem svjetlosti reduciraju do metala, zasniva se danas jedno od najvažnijih područja primjene srebra, fotografska tehnika. U svijetu se danas najveća količina srebra troši za izradu mnogih vrsta fotografskog materijala (slika 2).

Na svojstvu rastaljenog srebra i njegovih slitina da dobro kvase površine metala na temperaturama nižim od njihova tališta i da su otporni prema oksidaciji pri atmosferskim uvjetima i povišenoj temperaturi, zasniva se njihova primjena u obliku tzv. tvrdih lemova. To su slitine srebra s bakrom uz dodatak drugih metala, otporne na udare i vibracije te otporne pri niskim i povišenim temperaturama. Zbog toga služe za lemljenje ugljičnih i legiranih čelika, bakra, nikla, titana i njihovih slitina, slitina plemenitih metala, spajanje niza teškotaljivih metala, a ponekad i keramike.

Metalno srebro i njegovi spojevi primjenjuju se kao katalizatori za reakcije oksidacije i dehidratacije, a rjeđe i za hidrogenaciju organskih spojeva. Velika se količina srebra i njegovih slitina troši za izradu nakita, srebrnog posuđa, ukrasnih predmeta, znački, medalja, jubilarnog novca i kovanica (slika 3). U prošlosti se upotrebljavalo za izradu ogledala, u 19. stoljeću otkriven je postupak redukcije srebrova nitrata vinskom kiselinom i dobivanje permanentnog sloja metalnog srebra kao ogledala.

Slika 3. Srebrni nakit (lijevo) i srebrno posuđe (desno).[6, 7]

Također se primjenjuje i u galvanotehnici za zaštitno prekrivanje površina drugih metala, u medicini za pripravu mnogih lijekova koji uglavnom imaju antibakterijsko djelovanje, kirurgiji, liječenju zubi, zubnoj protetici te za sterilizaciju većih količina vode. U novije vrijeme srebro se dosta upotrebljava u nuklearnoj i raketnoj tehnici.[4] Na slici 4 prikazana je godišnja potrošnja srebra u SAD-u.



Slika 4. Grafički prikaz potrošnje srebra u Sjedinjenim Američkim Državama koje je provela znanstvena agencija Geological Survey 2013. god.[5]

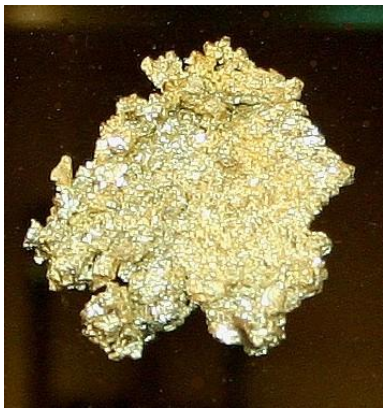
1.1.4. Slitine i spojevi srebra

Srebro pripada skupini metala kojima je međusobno djelovanje s drugim metalima najdetaljnije izučeno. U obliku taline srebro otapa niz metala u različitom omjeru.

Karakteristično je da s većinom teško taljivih prijelaznih metala srebro stvara sustave sa širokim područjima nemiješanja u rastaljenom stanju. Primjeri su takvih sustava binarni sustavi srebra s volframom, molibdenom, niklom, željezom itd. U čvrstom stanju srebro sa zlatom i paladijem gradi čvrste otopine. S metalima: aluminijem, kadmijem, živom, galijem, indijem, magnezijem, manganom, platinom, kositrom, cinkom i kromom stvara čvrste otopine s ograničenom topljivošću uz stvaranje intermetalnih spojeva. S elementima: berilijem, bizmutom, bakrom, germanijem, niklom, olovom, silicijem, natrijem i talijem stvara eutektikume. Osim binarnih izučeno je i mnogo trojnih i višekomponentnih sustava srebra. Od najveće su praktične važnosti slitine srebra s bakrom i s plemenitim metalima.[4]

Srebro s bakrom (28,5 %) gradi jednostavan eutektički sustav s talištem pri 779 °C. Slitine srebro-bakar služe za izradu električnih kontakta, tzv. tvrdog srebra s 1-50 % Cu. Slitina srebra s 7,5 % bakra služi za izradu srebrnog nakita, kovanica, medalja i znački, dok se za izradu pribora za jelo, ukrasnih predmeta i posuđa koriste još slitine srebro-bakar s 87,5 %, 83,5 % i 80 % srebra. [4]

Srebro i zlato stvaraju čvrste otopine. Svojstva tih slitina su: velika plastičnost i laka obradljivost u toplom i hladnom stanju, velika korozijska postojanost te postojanost prema oksidaciji. Vrlo su mekane pa im je tehnička primjena ograničena. Slitine zlato-srebro-bakar mnogo su tvrđe i imaju široku primjenu u izradi nakita i kontakata na uređajima za slabe struje (slika 5). [4]



Slika 5. Slitina srebra i zlata s tragovima bakra i drugih metala.[8]

Slitine srebra s paladijem danas se mnogo upotrebljavaju u elektronici za izradu raznih vrsta kontakata, potenciometara, elektroda, visokoosjetljivih termoparova, itd. Sustav *srebro-platina* je jednostavan peritektički sustav. Koriste se pri izradi električkih kontakata i nepregnutih konstrukcijskih dijelova električnih mjernih uređaja, za proizvodnju nakita, u zubnoj protetici i drugo. *Srebro sa živom* stvara dvije faze promjenjivog sastava: beta-fazu s 40 % Ag i gama-fazu sastava Ag_3Hg_4 , što se primjenjuje pri izdvajanju srebra iz ruda amalgamacijom. Važne su i slitine *srebra s olovom* gdje je olovo glavna komponenta. Već mali dodatak srebru (oko 1 %) utječe na temperaturu rekristalizacije olova i povećava njegovu otpornost na deformacije. Slitina *srebro-kadmij* (25 % Cd) ima dobra mehanička svojstva i otporna je na djelovanje sumpornih para, a upotrebljava se za električne kontakte. Slitina srebro-kadmij-cink služi za izradu regulacijskih jezgri u nuklearnim reaktorima, a sinterirana slitina srebro-volfram u raketnoj tehnici za odvođenje velikih količina topline.[4]

Neki od važnijih spojeva srebra prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Spojevi srebra. [4]

Naziv	Kemijska formula	Opis
Srebrov nitrat	$AgNO_3$	Najrasprostranjenija sol srebra od koje se proizvode skoro svi drugi njegovi spojevi.
Srebrov cijanid	AgCN	Bijela kruta tvar netopljiva u vodi, otapa se u amonijaku i umjereno u koncentriranim mineralnim kiselinama.
Srebrov klorid	AgCl	Slabo topljiv u vodi, otapa se u amonijaku i tvori kompleksne spojeve $AgCl{\cdot}NH_3$, $AgCl3{\cdot}NH_3$, $2AgCl{\cdot}3NH_3$
Srebrov fluorid	AgF	Teško se otapa u alkoholu, a lako u vodi i amonijaku uz ponovno taloženje vodom.
Srebrov bromid	AgBr	Blijedo žuta sol, netopljiva u vodi, poznata po neobičnoj osjetljivosti na svjetlost. Otapa se u alkoholu, nitratnoj kiselini, tiosulfatima i cijanidima.
Srebrov jodid	AgI	Slabo topljiv u vodi, otapa se u koncentriranoj otopini vodikova jodida (HI), u jodidima alkalijskih metala i živinom jodidu.
Srebrov (I) oksid	Ag_2O	Slabo topljiv u vodi, netopljiv u višku alkalija, lako se otapa u nitratnoj kiselini i amonijaku.
Srebrov sulfid	Ag_2S	Gusta crna kruta tvar, jedini je sulfid srebra.

1.2. KOLOIDNO SREBRO

Kao i većina plemenitih metala, srebro stvara vrlo stabilne koloidne suspenzije u vodi. Većina komercijalnih koloida srebra ima prosječnu veličinu čestica između 10 i 50 nm, što odgovara specifičnoj površini srebra od 50-250 m^2/g. Nanočestice srebra, za razliku od srebra s većim česticama, u suspenziji daju boju koja varira od žute do smeđe.[9]

Nanočestice su čestice dimenzije od 100 nanometara ili manje. Svojstva mnogih uobičajenih materijala mijenjaju se kada nastaju iz nanočestica. To je obično zbog toga što nanočestice imaju veću specifičnu površinu, za razliku od većih čestica, što ih čini reaktivnijima prema nekim drugim molekulama. Zbog svojih malih dimenzija, nanomaterijali imaju izuzetno veliki omjer površine i volumena, što čini veliki udjel atoma materijala površinskim ili međufaznim atomima, što na kraju rezultira time da su svojstva materijala više ovisna o površini. Kada se veličina materijala smanji na nano veličinu, tada materijali imaju tendenciju da budu istovrsni kristali. To je pokazano u slučaju metalnih nanokristalnih materijala gdje se modul elastičnosti drastično smanjio. Iako se neki nanomaterijali s malo većim brojem atoma (>50-60 atoma) mogu pojaviti kao kristalni materijali s veličinom čestica preko 100 nm, utvrđeno je da parametri rešetke ne moraju biti isti kao kod materijala s većim česticama (eng. *Bulk materials*).[10]

Ostala fizikalna svojstva nanočestica su: [10]

- Boja- primjerice, nanočestice žutog zlata i sivog silicija su crvene boje
- Nanočestice srebra tope se pri mnogo nižoj temperaturi (~115 °C za veličinu od 2,5 nm) za razliku od srebrnih ploča (1064 °C)
- Apsorpcija sunčevog zračenja u fotonaponskim ćelijama je mnogo veća kod nanočestica nego kod kontinuiranih tankih filmova praškastog materijala- budući da su čestice manje, apsorbiraju veću količinu sunčevog zračenja.

1.2.1. Nanočestice srebra

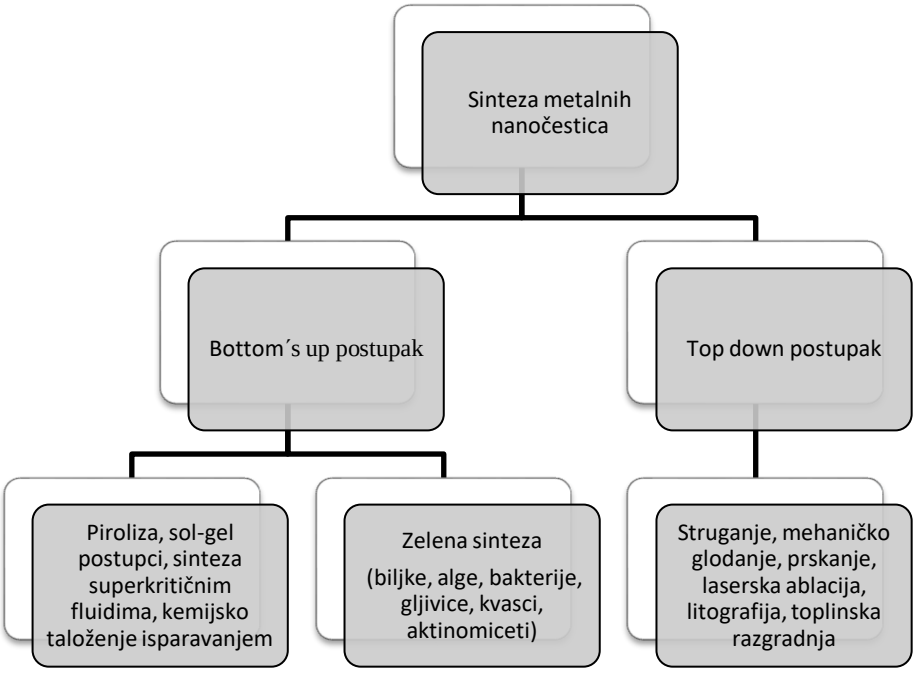
Nanočestice srebra imaju jedinstvena optička, električna i toplinska svojstva te se ugrađuju u razne proizvode, od fotonaponskih do bioloških i kemijskih senzora.

Primjerice, provodljive tinte, paste i punila koriste nanočestice srebra zbog visoke električne provodnosti, stabilnosti i niske temperature sinteriranja. Nanočestice su važni znanstveni alati koji su istraživani i koji se i dalje istražuju u razne biotehnološke, farmakološke i druge tehnološke svrhe.

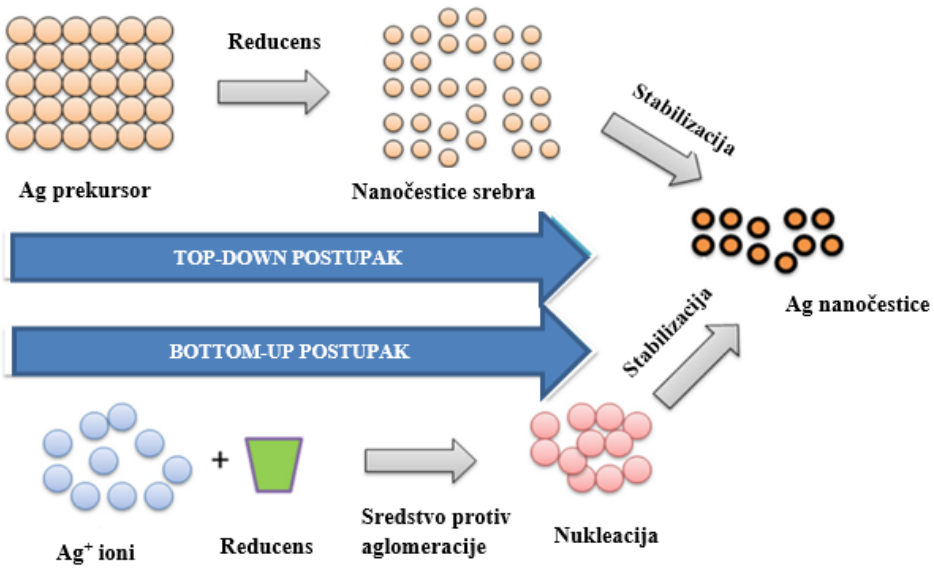
One su poveznica između praškastih materijala i atomskih ili molekulskih struktura. Jedinstvene su zbog svoje velike površine koja dominira u odnosu na doprinos male količine rasutog materijala. Postoje dva različita pristupa kojima se provodi sinteza nanočestica srebra (slika 6) :

1. Postupak odozgo prema dolje (eng. *Top down procedure*)
2. Postupak odozdo prema gore (eng. *Bottom´s up procedure*)

U prvom postupku, tj. postupku odozgo prema dolje, dolazi do smanjenja u veličini Ag metala kako bi se formirali nanomaterijali različitim metodama, uključujući litografiju i lasersku ablaciju. Postupak odozdo prema gore uključuje otapanje metala srebra u otapalu i formiranje AgNP-a (nanočestica srebra) redukcijom čestica srebra dodavanjem reducensa kako bi se smanjila mogućnost akumulacije nanočestica (slika 7).[10]



Slika 6. Vrste sinteze nanočestica metala.[11]



Slika 7. Shematski prikaz sinteze AgNP-a postupcima *Top-down* i *Bottom´s up*.[12]

1.3. DOBIVANJE KOLOIDNOG SREBRA

1.3.1. Fizikalne metode

Isparavanje-kondenzacija i laserska ablacija dvije su najvažnije fizikalne metode. Prednosti fizikalnih metoda u odnosu na kemijske procese su odsutnost onečišćenja otapala i jednolika raspodjela nanočestica. Fizikalna sinteza nanočestica srebra koristi cijevnu peć pri atmosferskom tlaku te ima svoje nedostatke. Primjerice, peć zauzima veliku površinu, troši veliku količinu energije i time povećava temperaturu okoline oko izvornog materijala te iziskuje mnogo vremena za postizanje toplinske stabilnosti. Jedan od načina na koji bi se mogli izbjeći navedeni problemi je upotreba malog keramičkog grijača za isparavanje izvornih materijala.[13] Para koja isparava može se hladiti prikladnom brzinom zbog toga što je temperaturni gradijent u blizini grijaće površine vrlo strm u usporedbi s gradijentom u cijevnoj peći.[14]

Nanočestice srebra mogu se sintetizirati i laserskom ablacijom metalnih materijala većih dimenzija u otopini. Učinkovitost laserske ablacije i karakteristike dobivenih nanočestica srebra ovise o mnogo parametara, uključujući valnu duljinu lasera, trajanje laserskih impulsa, trajanje ablacije, tekućem mediju sa ili bez prisustva tenzida i drugim.

Prednost ablacije u odnosu na druge metode je odsutnost kemijskih reagensa u otopini, tako da se ovom tehnikom mogu dobiti koloidi koji su čisti i nekontaminirani za daljnju primjenu. [14] Od ostalih metoda značajne su još i električna iradijacija, gama iradijacija i litografija.[15]

1.3.2. Kemijske metode

Kemijska redukcija je jedna od najčešće korištenih metoda za sintezu nanočestica srebra organskim i anorganskim reducensima. Razna reducirajuća sredstva kao što je natrijev citrat, askorbat, natrijev borohidrid ($NaBH_4$), elementarni vodik, poliolni postupak, Tollensov reagens, N,N-dimetilformamid (DMF) i poli(etilen glikol)-blok kopolimeri, hidrazin i amonijak se koriste za redukciju srebrovih iona (Ag^+) u vodenim i nevodenim otopinama.[15] Neke važnije metode dobivanja nanočestica srebra prikazane su u tablici 3.

Navedena sredstva reduciraju Ag^+ i nastaje metalno srebro (Ag^0), nakon čega dolazi do aglomeracije u oligomerne nakupine (klastere) koje naposljetku dovode do formiranja koloidnih čestica srebra. U nekim slučajevima je važno koristiti stabilizatore kako bi se ograničio rast čestica te spriječila njihova aglomeracija, sedimentacija ili gubitak površinskih svojstava.[14]

Tablica 3. Neke važnije kemijske i fotokemijske metode dobivanja nanočestica srebra.[14]

Metoda	Prekursor	Reducens	Stabilizator
Kemijska redukcija	$AgNO_3$	Dimetilformamid	-
Kemijska redukcija	$AgNO_3$	$NaHB_4$	Surfaktin
Kemijska redukcija	$AgNO_3$	Trinatrijev citrat	Trinatrijev citrat
Kemijska redukcija	$AgNO_3$	Aksorbinska kiselina	-
Kemijska redukcija	$AgNO_3$	Parafin	Oleilamin
Kemijska redukcija	$AgNO_3$	Dekstroza	PVP
Kemijska redukcija	$AgNO_3$	Hidrazin	-
Kemijska redukcija	$AgNO_3$	Etilen glikol	PVP
Fotokemijska redukcija	Ag_2SO_4	UV svjetlo	-
Fotokemijska redukcija	$AgNO_3$	X-zrake	-

1.3.3. Biološke metode

Potencijal biljaka kao izvora lijekova je dosta istraživan, još od davnina. Povijesno gledano, farmakološki pregled spojeva prirodnog podrijetla izvor je brojnih terapeutskih sredstava i procjenjuje se da je širom svijeta izolirano oko 8000 prirodnih antibiotika, sintetizirano i istraženo; te je zaključeno kako posjeduju snažnu biološku aktivnost.

Općenito, nanočestice se dobivaju raznim kemijskim i fizikalnim procesima koji su poprilično skupi i potencijalno opasni za okoliš jer uključuju upotrebu toksičnih i opasnih kemikalija odgovornih za razne rizike u okolišu. Stoga su se počele istraživati nove sigurnije alternative za proizvodnju nanočestica. Slijedom toga, biološki eksperimentalni procesi za sintezu nanočestica postaju važna grana nanotehnologije. Živi organizmi poput bakterija, gljivica, biljaka i biomase imaju ogroman potencijal za proizvodnju metalnih nanočestica te su danas važan aspekt trenutnih istraživanja nanotehnologije.[12]

„Nanobiotehnologija“ predstavlja upotrebu nanotehnologije u znanosti o živim bićima uključujući istraživanje vezano za karakterizaciju nanomaterijala koji su sigurni za zdravlje i okoliš. Bionanotehnologija, nanobiotehnologija i nanobiologija pojmovi su koji se odnose na križanje nanotehnologije i biologije.[10]

1.4. ZELENA SINTEZA

Posljednjih godina, ekološki prihvatljivi pristup poznat kao „zelena kemija“, postao je nova opcija u kemiji, a sastoji se od smanjenja i uklanjanja štetnih učinaka na okoliš koji se javljaju tijekom proizvodnje. U usporedbi s uobičajenim tehnikama, zelena sinteza je brža i pouzdanija tehnika koja povećava proces proizvodnje komercijalno primjenjivih nanočestica s manjom ili nikakvom toksičnosti. Zelena sinteza omogućuje napredak u odnosu na fizikalne i kemijske metode jer je ekološki prihvatljiva i isplativa metoda u kojoj nema potrebe za korištenjem visokog tlaka, temperature, energije ili toksičnih kemikalija.[10]

Biosinteza nanočestica privukla je značajnu pažnju zbog rastuće potrebe za razvitkom ekološki učinkovitih tehnologija u sintezi materijala.

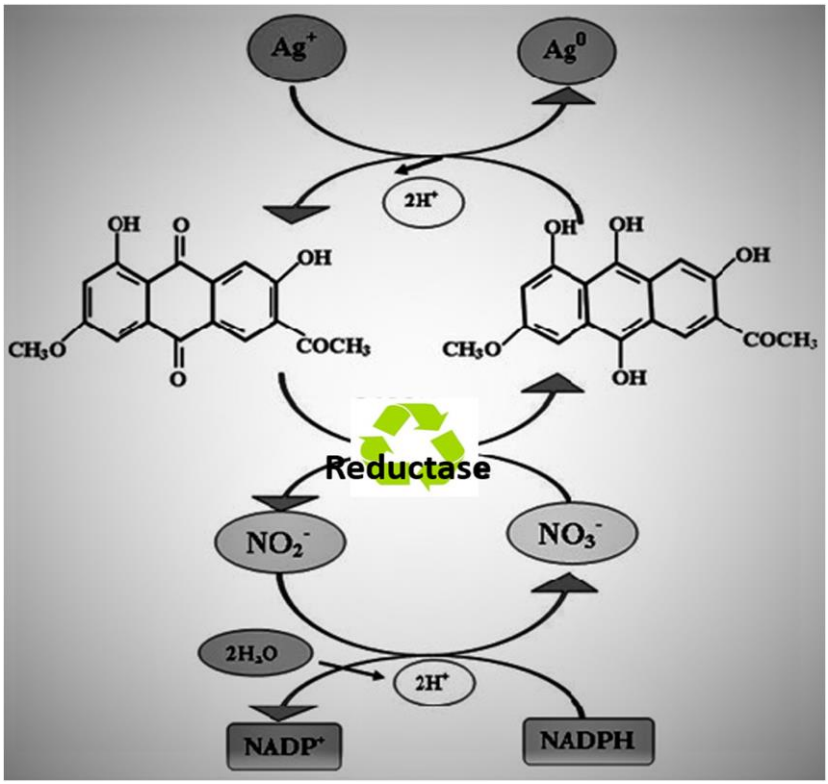
Veliki je napor uložen u zelenu sintezu anorganskih materijala, posebice nanočestica metala, koristeći mikroorganizme i biljne ekstrakte. Dok se mikroorganizmi poput bakterija, algi, kvasca i gljivica nastavljaju istraživati za unutar i izvanstaničnu sintezu nanočestica metala, korištenje dijelova biljke predstavlja novinu. Razni sojevi bakterija poput *Bacillus amyloliquefaciens, Acinetobacter calcoaceticus, Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli i Bacillus licheniformis* su učinkovito korišteni za sintezu nanočestica srebra. Prednosti korištenja biljaka za sintezu nanočestica su u tome što su biljke lako dostupne i posjeduju širok spektar aktivnih funkcionalnih skupina koje dovode do redukcije srebrovih iona. Za sintezu nanočestica koriste se dijelovi biljke poput lišća, korijena, lateksa, kore, stabljike i sjemena.[15]

1.4.1. Sinteza pomoću bakterija

Prvi dokaz o sintezi nanočestica srebra bakterijama utvrđen je korištenjem *Pseudomonas stutzeri* AG259 soja koji je izoliran iz rudnika srebra. Postoje neki mikroorganizmi koji mogu preživjeti koncentracije metalnih iona i čak se razvijati u takvim uvjetima što je posljedica njihove otpornosti na taj metal. Mehanizmi koji sudjeluju u otporu su sustavi otjecanja, promjena topljivosti i toksičnosti redukcijom ili oksidacijom, biosorpcija, bioakumulacija, stvaranje izvanstaničnog kompleksa ili precipitacija metala i nedostatak određenih sustava za transport metala.[16]

Iako ovi organizmi mogu rasti pri nižim koncentracijama, njihova izloženost višim koncentracijama metalnih iona može izazvati toksičnost. Najprihvatljiviji mehanizam biosinteze srebra je prisutnost nitratnog enzima reduktaze, koji prevodi nitrate u nitrite. U „in vitro“ sintezi pomoću bakterija, prisutnost reducirane forme α-nikotinamid adenin dinukleotida, NADPH-nitrat reduktaze, uklanja korake u obradi koji su inače potrebni u drugim slučajevima. Tijekom redukcije, nitrat prelazi u nitrit, a Ag^+ se reducira do Ag^0 (slika 8).[17]

Ovo je naročito promatrano u *Bacillus licheniformis,* koja je poznata po tome da luči NADPH i NADPH-ovisni enzim nitroreduktaze koji učinkovito prevodi Ag^+ u Ag^0. Postoje i slučajevi biosinteze nanočestica srebra bez prisustva enzima. Utvrđeno je da osušene stanice Lactobacillus sp. A09 mogu reducirati ione srebra njihovom interakcijom sa skupinama na staničnoj stijenci mikroba.[18]



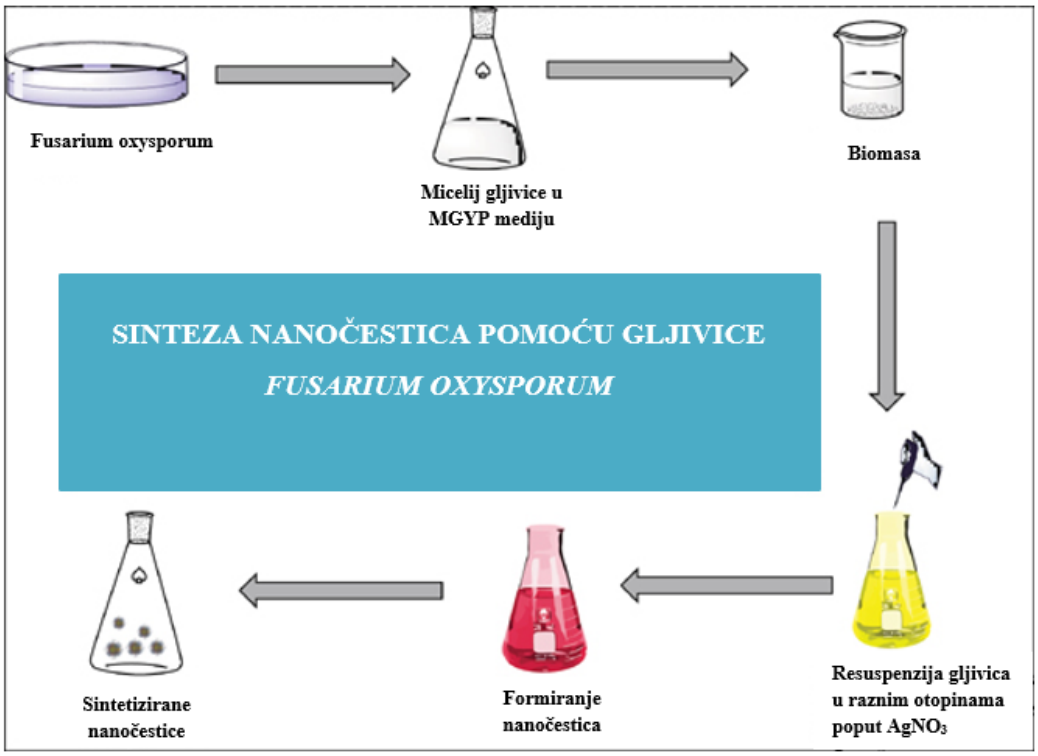
Slika 8. Izvanstanična redukcija srebrovih iona i prijelaz elektrona.[19]

U drugom istraživanju[33], zabilježena je brza biosinteza nanočestica srebra redukcijom akvatiziranih Ag^+ iona kulturom supernatanata *Klebsiella pneumonia, Escherichia coli i Enterobacter cloacae*. Proces je dosta brz i nanočestice srebra se formiraju unutar 5 minuta nakon što ioni srebra dođu u kontakt sa staničnim filtratom. Za bioredukciju srebrovih iona odgovorni su enzimi nitroreduktaze.

Kada su sojevi bakterije *Lactobacillus* izloženi ionima srebra tada se biosinteza nanočestica događa unutar stanica bakterija. Izlaganje srebrovih iona bakterijama mliječne kiseline se koristi za rast nanočestica srebra. Nukleacija se događa na površini stanica pomoću šećera i enzima koji se nalaze u staničnoj stijenci kada se jezgre metala prevode u stanicu gdje se agregiraju i rastu u veće čestice.[14]

1.4.2. Sinteza pomoću gljivica

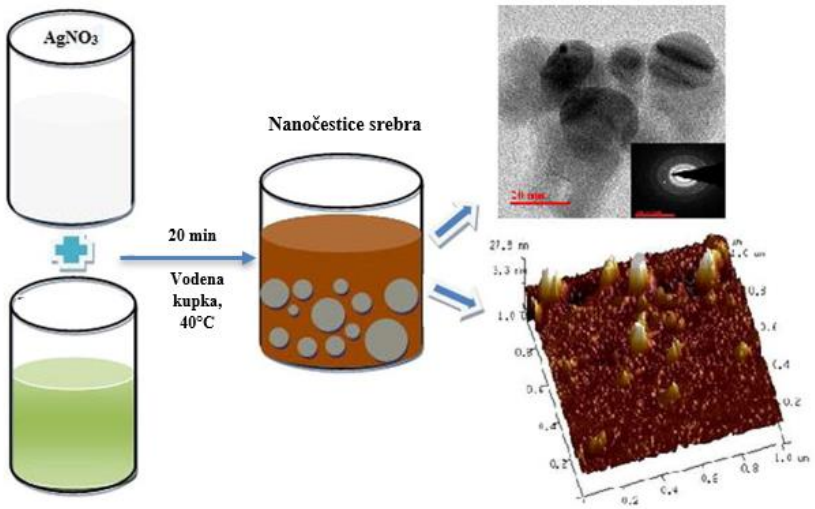
Nanočestice srebra (5-50 nm) mogu se sintetizirati izvanstanično pomoću *Fusarium oxysprum*, bez dokaza o flokulaciji čestica i mjesec dana nakon reakcije (slika 9). Dugotrajna stabilnost otopine nanočestica može biti i zbog stabilizacije čestica srebra proteinima. Nanočestice srebra su u snažnoj interakciji s proteinima, uključujući citokrom c (Cc). Ovaj protein može biti samostalno sastavljen na citratom reduciranoj površini koloidnog srebra. Kod *F. oxysporum*, bioredukcija srebrovih iona pripisuje se enzimatskom procesu koji uključuje NADH-ovisnu reduktazu. Izlaganjem srebrovih iona dolazi do oslobađanja nitrat reduktaze i naknadnog stvaranja visoko stabilnih nanočestica srebra u otopini. Utvrđeno je da izlučeni enzim ovisi o NADH kofaktoru. Velika stabilnost nanočestica u otopini posljedica je otpuštanja proteina tijekom začepljenja čestica. Stabilnost proteina ovisi o pH vrijednosti. Pri višim pH vrijednostima (>12) nanočestice su stabilne u otopini, dok pri nižim pH vrijednostima (< 2) agregiraju jer je protein denaturiran.[14]



Slika 9. Biosinteza nanočestica srebra gljivicama *Fusarium oxysporum*.[20]

Kod *Fusarium acuminatum* Ell. i Ev. (USM-3793) uočena je potencijalna sposobnost biosinteze nanočestica srebra sa staničnim ekstraktima. Nanočestice koje se dobiju unutar 15-20 min su sferične sa disperzijom od 5-40 nm s prosječnim promjerom od 13 nm (slika 10). Enzim nitrat reduktaza može djelovati kao reducirajuće sredstvo.

Gljivica bijele truleži, *Phanerochaete chrysosporium*, također može reducirati ione srebra i formirati nanočestice. Najdominantnija morfologija bila je piramidalnog oblika, različitih veličina, ali su također uočene i heksagonalne strukture.



Slika 10. Sinteza nanočestica srebra uz pomoć gljivica.[21]

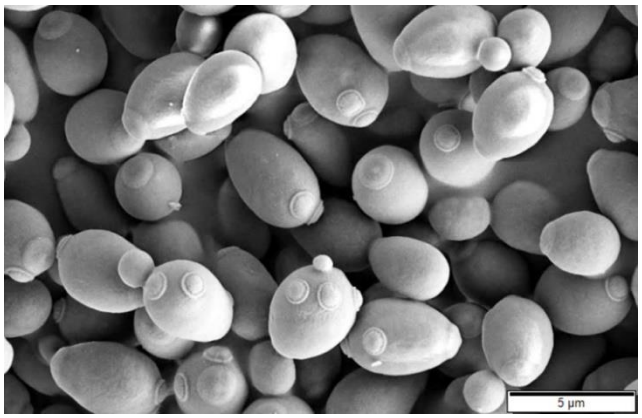
Stabilne nanočestice mogu se dobiti pomoću gljivice *Aspergillus flavus*. Nastale nanočestice mogu biti stabilne u vodi više od 3 mjeseca bez značajnije agregacije zbog površinskog vezanja stabilizirajućih materijala koje luči spomenuta gljivica.[14]

Kada se kulture od *Penicillium fellutanum* inkubiraju s ionima srebra i drže u tamnom, nastaju sferične nanočestice. *Penicillium* sp. J3, koja je izolirana iz tla, može proizvesti nanočestice srebra. Bioredukcija iona srebra koja se javlja na površini stanica i proteini mogu imati presudnu ulogu u oblikovanju i stabilizaciji sintetiziranih nanočestica.

Kod *Coriolus versicolor* istraživala se sposobnost u stvaranju monodisperznih sfernih nanočestica srebra. Vrijeme potrebno za dobivanje nanočestica je smanjeno s 72 sata na manje od 1 sat u alkalnim uvjetima (pH=10). Uočeno je da bi alkalni uvjeti mogli imati ulogu u bioredukciji iona srebra, hidrolizi vode i interakciji s funkcionalnostima proteina. Rezultati ovog istraživanja pokazali su da je za redukciju nanočestica srebra neophodna glukoza.[14]

1.4.3. Sinteza pomoću kvasca

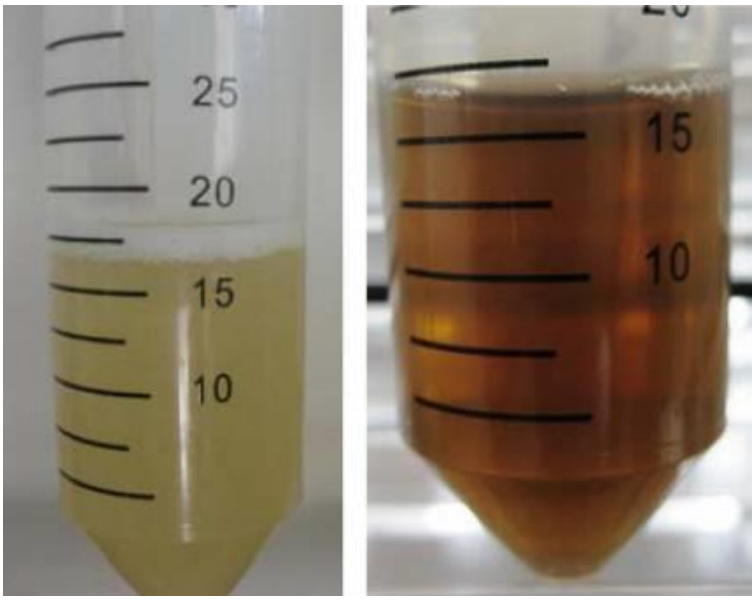
Kvasac *Saccharomyces cerevisiae*, poznat kao „pekarski kvasac“, može se pronaći na mnogim mjestima u prirodi. *S.cerevisiae* je najpoznatiji po svojoj ulozi u tradicionalnoj ili industrijskoj fermentaciji kruha, piva ili vina. Može se koristiti kao dodatak prehrani ili sredstvo za liječenje dijareje uzrokovane antibioticima. U posljednjih nekoliko godina, slučajevi dijagnosticiranih infekcija s *S.cerevisiae* se povećao, što bi moglo biti zbog porasta broja pacijenata s narušenim imunološkim stanjem i razvoja dijagnostičkih metoda. Međutim, *S.cerevisiae* se obično smatra nepatogenim i sigurnim organizmom (slika 11).[23]



Slika 11. Mikroskopski prikaz kvasca *Saccharomyces cerevisiae*.[22]

Ako se Ag^+ ioni dodaju kulturi kvasca, u mraku, povećanjem intenziteta tijekom inkubacije uzorak postupno mijenja boju iz gotovo bezbojne u crvenkasto-smeđu. Boja otopine se promijenila u intenzivno crveno-smeđu nakon 72 sata inkubacije, dok kontrolni uzorak (bez Ag^+ iona) nije pokazao nikakvu promjenu boje nakon inkubacije pod istim uvjetima. Pojava obojenja ukazuje na stvaranje nanočestica srebra.

Otopina je ostala hidrolat te nije primijećeno taloženje ni 24 sata nakon inkubacije. Ukratko, kvasac *S.cerevisiae* je pokazao potencijal za izvanstaničnu sintezu malih monodisperznih nanočestica srebra (slika 12).[23]



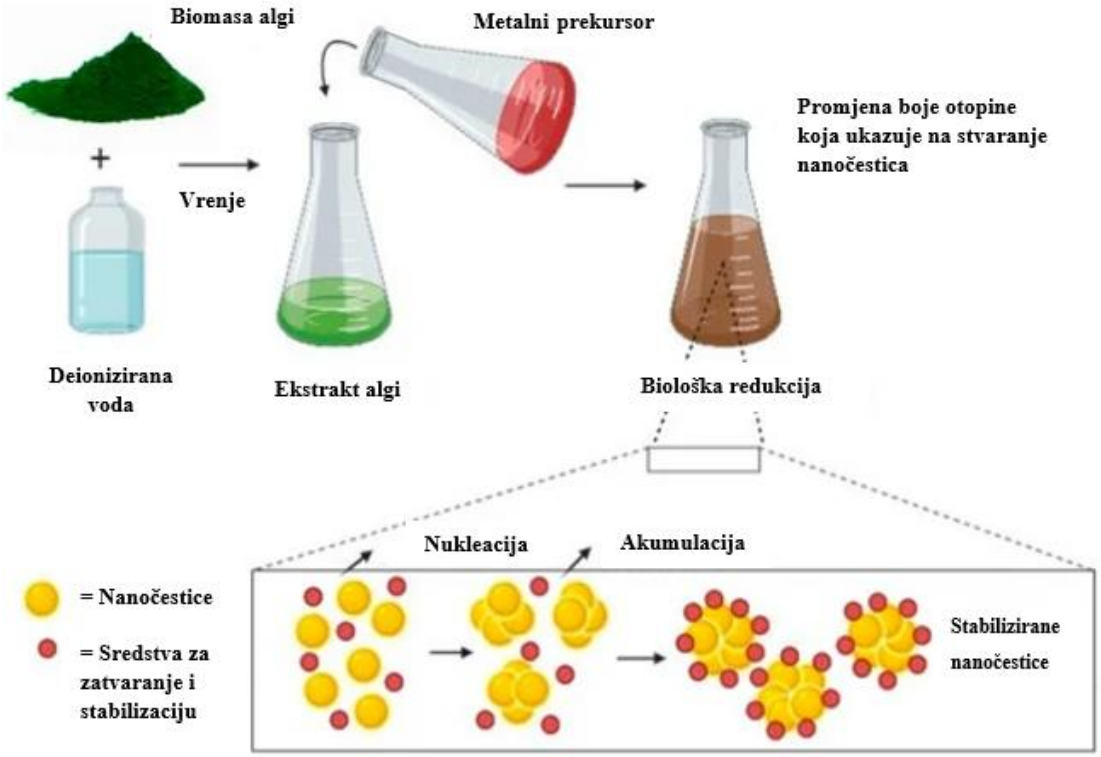
Slika 12. Otopina Ag+ iona i kulture *S.cerevisiae*: na početku reakcije (lijevo) i reakcije nakon 24 sata (desno).[23]

1.4.4. Sinteza pomoću algi

Alge predstavljaju autotrofne skupine fotosintetskih eukariotskih organizama. Sadrže velik broj polimernih molekula (npr. polisaharida), mogu hiperakumulirati ione teških metala i preoblikovati ih u podatne oblike bioredukcijom. Sinteza anorganskih nanočestica posredovana algama, može se dobiti u tri sljedeća koraka:

1) Zagrijavanjem ili vrenjem ekstrakta algi nakon miješanja s vodom ili organskim otapalom u određenom vremenu,
2) Priprema molarnih ionskih otopina metala i
3) Izlaganje ekstrakta molarnoj otopini prekursora metala, u tikvici, uz neprestano miješanje određeno vrijeme.

Konačna reakcija rezultira promjenom boje koja određuje nukleaciju u kojoj se susjedne čestice međusobno povezuju i tvore termodinamički stabilne nanočestice različitih oblika i veličina.[24]



Slika 13. Opći mehanizam za sintezu nanočestica metala posredovanjem algi.[24]

Sinteza posredovanjem algi može biti unutarstanična i izvanstanična. Kod unutarstanične sinteze prvo se sakuplja biomasa algi, zatim se ispire s destiliranom vodom. Biomasa (žive alge) se obrađuje specifičnim otopinama metala kao što je otopina $AgNO_3$. Smjesa se potom inkubira pri određenoj temperaturi, pH i vremenskim uvjetima za bioredukciju (slika 13). Kod izvanstanične sinteze biomasa se, kao i kod unutarstanične, skuplja i ispire destiliranom vodom. Za daljnji postupak koriste se neke od sljedećih metoda:[24]

1) Biomasa (mrtve alge) se suši u sjeni određeno vrijeme, potom se osušeni prah obrađuje destiliranom vodom i filtrira,
2) Biomasa se ultrazvučno tretira s destiliranom vodom kako bi se dobio ekstrakt bez stanica i
3) Biomasa se ispire destiliranom vodom i inkubira nekoliko sati (8-16 h), a dobiveni produkt se zatim filtrira.

Morske alge poput *Chaetoceros calcitrans*, *Chlorella salina*, *Isochrysis galbana* i *Tetraselmis gracilis* mogu se koristiti za redukciju iona srebra i samim time i za sintezu njegovih nanočestica.[14]

Morska cijanobakterija, *Oscillatoria willei* NTDM01 koristi se za sintezu nanočestica srebra veličine 100-200 nm. Otopina srebrovog nitrata ($AgNO_3$) inkubirana s ispranim morskim cijanobakterijama, prima žutu boju nakon 72 sata, što ukazuje na stvaranje nanočestica.[14]

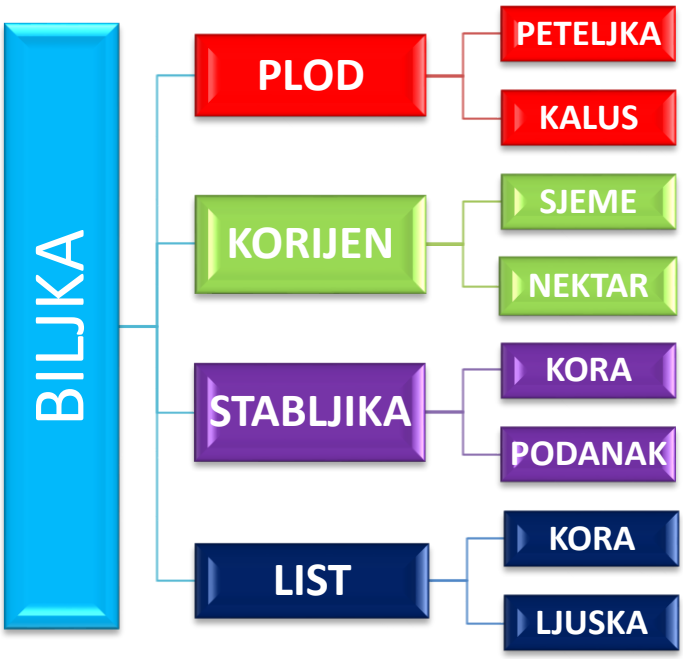
Kada je biomasa alge *Spirulina platensis* izložena 10^{-3} M otopini $AgNO_3$, izvanstanično oblikovanje sfernih nanočestica (7-16 nm) nastaje nakon 120 sati, pri temperaturi 37 °C i pH vrijednosti 5,6. Izvorni oblik alge *Spirulina platensis* prikazana je na slici 14 (lijevo).

Slika 14. Izvorni oblik alge *Spirulina platensis* (lijevo) i *Chlorella vulgaris* (desno).[25, 26]

Za redukciju i stabilizaciju nanočestica odgovorni su proteini. U slučaju *Chlorella vulgaris* (slika 14, desno), proteini koji se nalaze u ekstraktu imaju dvostruku funkciju, redukciju Ag^+ iona i kontrolu oblika nanočestica srebra. Redukcija Ag^+ iona vrši se pomoću hidroksilne skupine u tirozinskom ostatku i karboksilne skupine u aspartatskom i/ili glutamatskom ostatku proteina.[14]

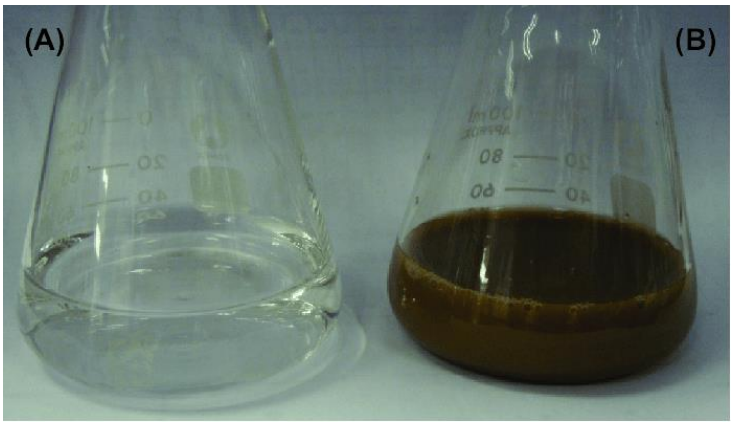
1.4.5. Sinteza pomoću biljaka

Razni dijelovi biljaka poput lišća, korijenja, cvijeća, plodova, podanaka, itd. se uspješno koriste za sintezu nanočestica srebra (slika 13). Dijelovi biljke sakupljaju se s različitih mjesta, propisno ispiru s običnom, zatim s destiliranom vodom kako bi se uklonili ostaci i svi ostali neželjeni materijali. Nakon toga se dijelovi suše i melju u prah ili se koriste kao svježi za proizvodnju ekstrakta. Da bi se pripremio ekstrakt, samljeveni prah ili nasjeckani dijelovi miješaju se s deioniziranom vodom ili alkoholom i zagrijavaju ispod 60 °C nekoliko sati jer dugotrajno zagrijavanje pri visokoj temperaturi može uzrokovati razgradnju fitokemikalija (ketoni, aldehidi, amidi, karboksilne kiseline,…) u ekstraktu biomase. Biljni ekstrakt različitog pH dodaje se u otopine s različitom koncentracijom Ag soli kao prekursora nakon čega slijedi zagrijavanje pri različitoj temperaturi što dovodi do sinteze nanočestica srebra. Ovim se postupkom izbjegava korištenje kemijskih stabilizatora jer biomaterijali, prisutni u ekstraktu, djeluju kao reducensi i stabilizatori za sintezu nanočestica. Nakon uspješne sinteze, smjesa se centrifugira pri visokim okretajima kako bi se nanočestice odvojile, zatim se ispiru otapalima i suše u sušioniku pri niskoj temperaturi.[27]



Slika 13. Dijelovi biljke koji se koriste za biosintezu nanočestica srebra.[27]

Sinteza pomoću biljaka vrlo je isplativa, stoga se može koristiti kao ekonomska i vrijedna alternativa za masovnu proizvodnju nanočestica. Ekstrakt *Camellie sinesis* (zelenog čaja) se koristi kao stabilizator i reducens za biosintezu nanočestica srebra. Biomolekule fenolne kiseline (npr. kofein i teofilin) prisutne u ekstraktu *C. sinesis* su odgovorne za formiranje i stabilizaciju nanočestica (slika 14). Ekstrakti lista crnog čaja također se koriste za sintezu, a nastale nanočestice su stabilne i različitog oblika, poput štapa, kugle, prizme i trapezoida. Za biosintezu ovih nanočestica odgovorni su polifenoli i flavonoidi.[14]



Slika 14. Vodena otopina $AgNO_3$ i ekstrakta *C. sinesis*: A) prije dodatka ekstrakta i B) 5 minuta nakon dodatka ekstrakta.[28]

Za zelenu sintezu nanočestica srebra može se koristiti i *Capsicum annum* (paprika) (slika 15, lijevo). Proteini s amino skupinama reduciraju ione srebra i služe za kontrolu tijekom sinteze. Nakon interakcije s ionima srebra utvrđeno je da se sekundarna struktura proteina promijenila. Kristalna faza nanočestica srebra mijenja se iz polikristalne u monokristalnu i povećava se s povećanjem vremena reakcije. U slučaju cejlonskog cimeta, *Cinnamon zeylanicum* (slika 15, desno), ekstrakt kore se koristi za biosintezu kubičnih i heksagonalnih nanokristala srebra (31-40 nm). Raspodjela veličine čestica ovisi o količini ekstrakta u kori. Povećanjem doziranja povećava se i broj čestica zbog promjene količine reduktivnih biomolekula. Pri visokom pH formiraju se male nanočestice sfernog oblika.

Baktericidni učinak nastalih nanokristalnih čestica srebra testiran je na soju *E. coli*. Kao rezultat, različite ispitivane koncentracije od 2, 5, 10, 25 i 50 mg/L rezultirale su inhibicijom od 10,9, 32,4, 55,8, 82, odnosno 98,8 %.[14]

Slika 15. *Capsicum annum* (lijevo) i *Cinnamon zeylanicum* (desno).[29, 30]

Monodisperzne sferne čestice (~3 nm) mogu se sintetizirati i iz kondagogu smole (neotrovni polisaharid dobiven kao eksudat iz kore ljutića, *Cochlospermum gossypium*) (slika 16). Pretpostavljeno je da su karboksilne i hidroksilne grupe uključene u kompleksiranje i bioredukciju iona srebra u nanočestice srebra. Ova metoda kompatibilna je s načelima zelene kemije jer smola služi matrici za bioredukciju i za stabilizaciju sintetiziranih nanočestica. Zbog dostupnosti jeftinog biljnog biopolimera, ova metoda može se koristiti za masovnu sintezu visokostabilnih monodisperznih nanočestica.[14]

Slika 16. *Cochlospermum gossypium.*[31]

1.5. PRIMJENA NANOČESTICA SREBRA

Nanočestice srebra su jedan od najpoželjnijih nanomaterijala za proizvodnju u komercijalne svrhe. Koriste se u velikoj mjeri u elektroničkoj industriji i kao antibakterijska sredstva u zdravstvene svrhe.[12]

1.5.1. Antibakterijska primjena

Uzajamno djelovanje nanočestica posljedično razbija staničnu membranu i remeti mehanizam sinteze proteina u bakterijskom sustavu. Rastuće koncentracije nanočestica imaju veću propusnost membrane od nižih koncentracija i zbog toga dolazi do puknuća stanične stijenke bakterija. Nanočestice srebra vežu se na aktivno mjesto stanične membrane i na taj način inhibiraju funkcije staničnog ciklusa bakterija. Srebro se općenito koristi u nitratnoj formi kako bi se izazvao antimikrobni učinak, ali kada se koriste nanočestice dolazi do ogromnog povećanja površine kojoj se izlažu mikrobi. Također, imaju sposobnost da se usidre u staničnu stijenku bakterije i potom prodru u nju uzrokujući strukturne promjene u staničnoj membrani, poput njene propusnosti i uginuća stanice. Na površini stanice nastaju „jamice“ i dolazi do akumulacije nanočestica. Provedena istraživanja pomoću elektronske spin rezonancijske spektroskopije (ESR spektroskopija) ukazuju da u dodiru s bakterijama nastaju slobodni radikali nanočestica srebra. Slobodni radikali imaju sposobnost oštetiti staničnu membranu čineći je poroznom što u konačnici može dovesti do smrti stanice. Druga činjenica je da DNA ima glavne komponente poput sumpora i fosfora, i nanočestice mogu djelovati na te meke baze i uništavati DNA što će zasigurno dovesti do smrti stanice.[10]

1.5.2. Antigljivična primjena

Patogene gljivice su one gljivice koje uzrokuju bolesti u živim organizmima i ljudima i smatra se da imaju vitalnu ulogu u izazivanju gljivičnih infekcija, posebno u bolnicama. Iako su gljivice eukariotski organizmi, s druge strane, mnoge patogene gljivice su također mikroorganizmi.

Nanočestice srebra mogu se koristiti kao djelotvorno sredstvo protiv gljivica zbog svojih izvrsnih svojstava protiv mnogih vrsta gljivica.[12]

1.5.3. Antikancerogeno i antivirusno djelovanje

Nanočestice srebra trenutno su poznate po širokom spektru biomedicinskih primjena. Pokazalo se da imaju dobar potencijal kao antikancerogeno sredstvo kroz različite mehanizme poput oksidativnog stresa, oštećenja DNA, zaustavljanje staničnog ciklusa, apoptoze ili nekroze. U današnje vrijeme, porast zaraznih bolesti uzrokovanih virusom kao što je HIV, Denge virus, Sars-COV i novi virusi encefalitisa, predstavlja zabrinutost. Ove infekcije mogu u trenu uzrokovati rasulo zbog brzog širenja uključujući tragove razaranja, uzrokovano ovim virusnim infekcijama u mnogim državama, a najopasnija zabilježena virusna infekcija bila je ptičja gripa, svinjska gripa i denga, koji su ozbiljno narušili ljudsko zdravlje. Nanočestice srebra poznate su po svom antimikrobnom djelovanju, stoga su se istraživači usredotočili na njihovu važnost i počeli ocjenjivati važnost nanočestica u kontroli zaraznih bolesti uzrokovanih patogenima i virusima. Ipak, broj objavljenih istraživanja vezanih za tu temu je iznimno malen, ali ipak može pomoći ostalim istraživačima da pokažu svoj interes za suočavanje s virusnim infekcijama pomoću nanočestica srebra. [12]

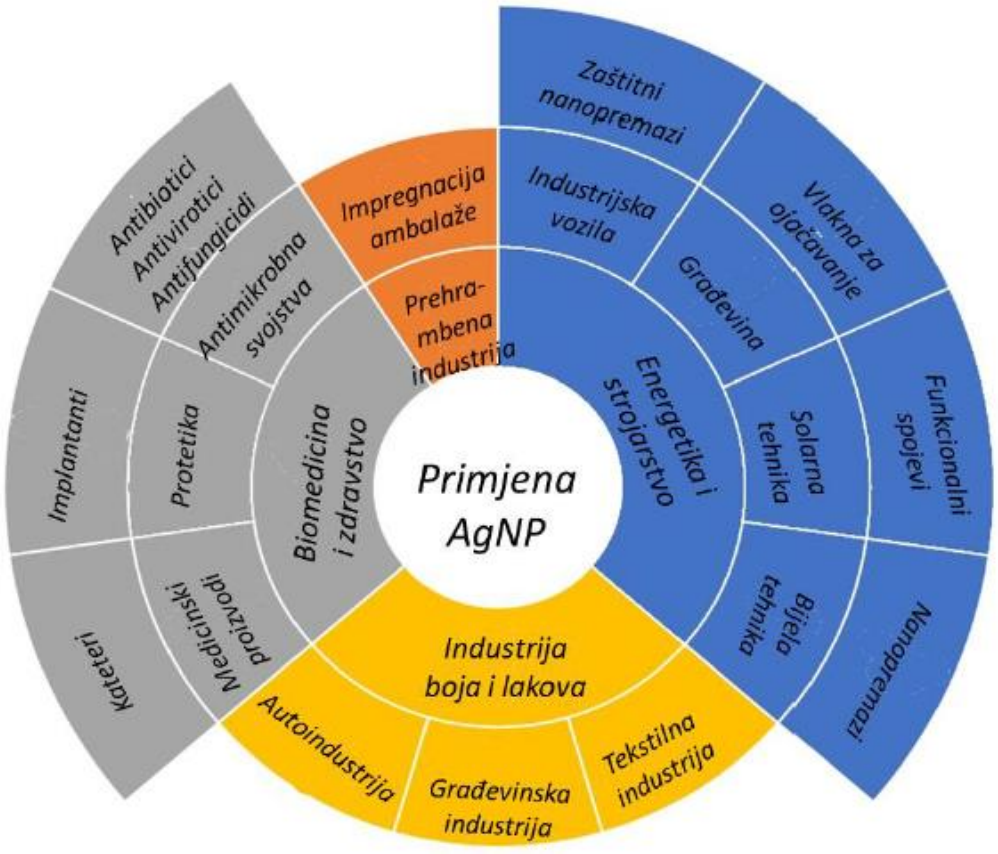
1.5.4. Pročišćavanje vode

Korištenje nanočestica je dugotrajno, isplativo i s kontroliranom brzinom otpuštanja iona srebra u usporedbi sa srebrom većih dimenzija. Imaju važnu ulogu u industriji hrane, dezinfekciji vode i drugih primjena vezanih za dezinfekciju. Pročišćavanje vode za piće je prijeko potrebno u današnje vrijeme jer vodovodna voda sadrži opasnu količinu minerala, pesticida, mikroorganizama i drugog, a nanočestice predstavljaju ekonomski isplativ način za pročišćavanje pitke vode. Provedeno je istraživanje u kojem su ispitivani papiri koji sadrže nanočestice srebra s obzirom na inaktivaciju bakterija i ispiranje srebra kao suspenzije bakterija procijeđenih kroz papir. Listovi nanočestica pokazali su antibakterijska svojstva prema suspenzijama *Escherichie coli* i *Enterococcus Faecalis.* [12]

1.5.5. Katalizatori

Razvojem nanoznanosti, nanokataliza se pojavila krajem 90-ih godina, kao područje na granici homogene i heterogene katalize koja nudi jedinstvena rješenja za poboljšanje procesa katalize. Glavni cilj je razvoj dobro definiranih katalizatora, što uključuje i metalne nanočestice i nanomaterijal kao nosač.

Ovi nanokatalizatori trebali bi prikazati prednosti homogenih i heterogenih katalizatora, odnosno visoku učinkovitost i selektivnost, stabilnost i lako recikliranje. Eksperimentalno je dokazano da nanočestice srebra imaju visoku katalitičku moć za reakcije poput hidrogenacije, hidroformilacije i karbonilacije. U većini slučajeva, nanočestice srebra skupljaju se tijekom katalitičkih procesa zato što su nanočestice metala u otopini aktivne i sklone spajanju zbog slabih Van der Waalsovih sila i velike površinske energije, osim ako su zaštićene. Za stabilizaciju metalnih katalizatora vrši se površinska modifikacija pomoću polimera, liganada ili površinski aktivnih tvari. Uz navedene prednosti, trenutno se razmatra potencijal nanočestica srebra za katalizu u proizvodnji prirodnih i farmaceutskih proizvoda. [12] Na slici 17 može se vidjeti različita primjena nanočestica srebra.



Slika 17. Primjena nanočestica srebra.[32]

2. ZAKLJUČAK

Nanočestice srebra mogu se dobiti metodama poput fizikalne, kemijske i biološke sinteze. Privukle su pozornost svojim jedinstvenim svojstvima i širokom primjenjivosti u raznim područjima poput medicine, katalize, biotehnologije, nanobiotehnologije, biotehničkih znanosti, elektronike, optike, za pročišćavanje vode i drugog. Iako je primjena nanosrebra raznolika, njegov utjecaj na okoliš iz godine u godinu je zabrinjavajući zbog upotrebe različitih sirovina i kemikalija pri sintezi nanočestica, koje su skupe, toksične i opasne za okoliš. Pretraženo je nekoliko metoda zelene sinteze koje bi zamijenile kemijske i fizikalne postupke, odnosno koje bi smanjile ili potpuno uklonile uporabu toksičnih kemikalija. Prednost ovakvih metoda je što su ekološki prihvatljivije i isplativije, odnosno manji su troškovi proizvodnje, manja je potrošnja energije, a toksične kemikalije su zamijenjene s prirodnim tvarima iz okoliša koje su lako dostupne, kao što su biljni ekstrakti, ekstrakti algi, zatim bakterije, gljivice, kvasci i ostala.

3. LITERATURA

1. URL:https://www.centarzdravlja.hr/zdrav-zivot/zdravlje-opcenito/sto-je koloidno-srebro/ (4. 6. 2021.)
2. *V. Abitha, P. S. Rajput, A. V. Rouae, A. Dutta, V. R. Remya*, Silver nanoparticles green synthesis: A mini review, Chemistry International **7** (2017), 165-171.
3. URL: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ag/index.html (28.05.2021.)
4. URL: https://tehnika.lzmk.hr/tehnickaenciklopedija/srebro.pdf (31.05.2021.)
5. URL: https://geology.com/articles/uses-of-silver/ (3. 6. 2021.)
6. URL: http://www.zaks.hr/zlatarna/ogrlice/4205/detalj (3. 6. 2021.)
7. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Silver# (3. 6. 2021.)
8. URL: http://nevada-outback-gems.com (3. 6. 2021.)
9. Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Wiley-VCH, vol. **40,** izd. 7, 2011.
10. *T. Gupta, B. Dangi, N. Jain, G. Sharma , K. Khan*, Green synthesis of silver nanoparticles and their antimicrobial activity, International Journal of Creative Research Thoughts **6** (2018), 825-834.
11. *A. Aziz, A. M. Eid, N. A. Elmarzugi, C. L. Keat*, Biosynthesis of nanoparticles and silver nanoparticles, Bioresources and Bioprocessing **2** (2015), 2:47.
12. *M. Jusuf*, Silver Nanoparticles: Synthesis and Aplications, Handbook of Ecomaterials, C. Springer, Switzerland, 2019, str. 2343-2356.
13. *H. Oh, H. Noh, J. Ji, S. Kim, J. Jung*, Metal nanoparticle generation using a small ceramic heater with a local heating area, Journal of Aerosol Science **37** (2006), 1662-1670.
14. *H. Korbekandi, S. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, S. Iravani*, Synthesis of silver nanoparticles: Chemical, physical and biological methods, Research in Pharmaceutical Sciences **9** (2014), 385-406.
15. *G. Erdal, R. Güzel*, Synthesis of silver nanoparticles, Intech Open, Rijeka, (2018).
16. *M. A. E. Aziz, M. A. Mahmoud, Y. Badr, M.I. Husseiny*, Biosynthesis of gold nanoparticles using Pseudomonas aeruginosa, Spectrochimica Acta Part A **67** (2006), 1003-1006.

17. *S. Gurunathan, K. Kalishwaralal, V. Deepak, S. R. Pandian, Gopalram, R. Vaidyanathan*, Enhanced silver nanoparticle synthesis by optimization of nitrate reductase activity, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **75** (2010), 335-341.
18. *Y. Liu, P. Gu, D. L.Tang, Z. Y. Lin, B. X. Yao, S. Weng, J. K. Fu*, Spectroscopic characterization on the biosorption and bioreduction of Ag(I) by Lactobacillus sp. A09, Acta Physico-Chimica Sinica **16** (2000), 770-782.
19. URL: http://website60s.com/upload/files/1587396002_626_25.pdf (9. 6. 2021.)
20. *T. S. C. Khushbu Gupta*, Time and Size-dependent Biogenically Synthesized Nanoparticles Using Fungus Fusarium Oxysporum: A Review on their Preparation, Characterization and Biological Activities, Nanoscience & Nanotechnology-Asia **10** (2020), 95-108.
21. *K. Jyoti, A. Patnaik, A. Singh, R. Chauhan, S. S. Chandel , T. Singh*, Biosynthesis, characterization and antibacterial activity of silver nanoparticles using an endophytic fungal supernatant of Raphanus sativus, Journal of Genetic Engineering and Biotechnology **15** (2017), 31-39.
22. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Saccharomyces_cerevisiae (10. 6. 2021.)
23. M. Nabili, R. D. Ghazvini, M. Moazeni, F. Niknejad, Green synthesis of silver nanoparticles: Advantages of the yeast Saccharomyces cerevisiae mode, Current Medical Mycology **1** (2017), 17-24.
24. *A. Liaqat, H.Igbal, B.Menaa, A.Razzag, G.Thiripuranathar, N. F. Rana, B.Uzair*, Green and Cost-Effective Synthesis of Metallic Nanoparticles by Algae: Safe Methods for Translational Medicine, Bioengineering **7** (2020), 1-24.
25. URL:https://freshwaterecology.wordpress.com/2017/11/17/colony-formation-by-the-green-alga-chlorella-vulgaris-in-response-to-the-competitor-ceratophyllum-demersum/ (11.06.2021.)
26. URL: https://asilinaturals.com/blogs/5-dangerous-chemicals-that-can-be-found-in-skin-care-products/3-benefits-of-using-spirulina (11. 6. 2021.)
27. *S. L. Rochum, A. Biswas, M. Selvaraj, B. Changmai, S. Lallianrawna, C. Vanlalveni*, Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their antimicrobial activities: a review of recent literature, RSC Advances **11** (2021), 2804-2837.
28. B. V. Chieng, M. Nishibuchi, S. Radu, Y. Y. Loo, Synthesis of silver nanoparticles by using tea leaf extract from Camellia Sinensis, International Journal of Nanomedicine **7** (2012), 4263-4267.

29. URL:https://hr.planeta-design.com/6641525-chilli-capsicum-annum (14.06.2021.)
30. URL: https://www.adiva.hr/nutricionizam/ljekovito-bilje/zacini-za-topliju-zimu-cimet-i-klincic/ (14. 6. 2021.)
31. URL:https://www.flickr.com/photos/47512780@N05/4445556824 (14.06.2021.)
32. URL: https://core.ac.uk/download/pdf/199457385.pdf (25. 6. 2021.)
33. *A. R. Shahverdi, S. Miuaeian, H. R. Shahverdi, H. Jamalifar, A.-A. Nohi,* Rapid synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of Enterobacteria: A novel biological approach, Process Biochemistry **42** (2007), 919-923.