

Utjecaj omotača na adsorpciju srebrnih nanočestica na sediment

Bolf, Elena

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Pula / Sveučilište Jurja Dobrile u Puli**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:137:987390>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-02**



Repository / Repozitorij:

[Digital Repository Juraj Dobrila University of Pula](#)



Sveučilište Jurja Dobrile u Puli
Sveučilišni preddiplomski studij Znanost o moru

ELENA BOLF

**UTJECAJ OMOTAČA NA ADSORPCIJU SREBRNIH NANOČESTICA
NA SEDIMENT**

Završni rad

Pula, rujan 2021.

Sveučilište Jurja Dobrile u Puli
Sveučilišni preddiplomski studij Znanost o moru

ELENA BOLF

UTJECAJ OMOTAČA NA ADSORPCIJU SREBRNIH NANOČESTICA NA SEDIMENT

Završni rad

JMBAG: 0303061117

Status: Redoviti student

Predmet: Nanotehnologija u istraživanju mora

Mentor: prof. dr. sc. Daniel Mark Lyons

Pula, rujan 2021.



IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI (završni rad)

Ja, dolje potpisana Elena Bolf, kandidatkinja za prvostupnika (baccalaureus) Znanosti o moru ovime izjavljujem da je ovaj Završni rad rezultat isključivo mogega vlastitog rada, da se temelji na mojim istraživanjima te da se oslanja na objavljenu literaturu kao što to pokazuju korištene bilješke i bibliografija. Izjavljujem da niti jedan dio Završnog rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz kojega necitiranog rada, te da ikoji dio rada krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem, također, da nijedan dio rada nije iskorišten za koji drugi rad pri bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili radnoj ustanovi.

Studentica: Elena Bolf

U Puli, rujan 2021. godine



IZJAVA
o korištenju autorskog djela

Ja, Elena Bolf dajem odobrenje Sveučilištu Jurja Dobrile u Puli, kao nositelju prava iskorištavanja, da moj završni rad pod nazivom “Utjecaj omotača na adsorpciju srebrnih nanočestica na sediment” koristi na način da gore navedeno autorsko djelo, kao cjeloviti tekst trajno objavi u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice Sveučilišta Jurja Dobrile u Puli te kopira u javnu internetsku bazu završnih radova Nacionalne i Sveučilišne knjižnice (stavljanje na raspolaganje javnosti), sve u skladu s Zakonom o autorskom pravu i drugim srodnim pravima i dobrom akademskom praksom, a radi promicanja otvorenoga, slobodnoga pristupa znanstvenim informacijama.

Za korištenje autorskog djela na gore navedeni način ne potražujem naknadu.

U Puli, 2021.

Potpis

Ovaj rad izrađen je u Centru za istraživanje mora Instituta Ruđer Bošković u Rovinju pod vodstvom prof. dr. sc. Daniela Marka Lyonsa. Predan je na ocjenu Sveučilišnom preddiplomskom studiju Znanost o moru Sveučilišta Jurja Dobrile u Puli radi stjecanja zvanja prvostupnice (baccalaureus) Znanosti o moru.

Voditelj Sveučilišnog preddiplomskog studija Znanost o moru je za mentora završnog rada imenovao prof. dr. sc. Daniela Marka Lyonsa

Povjerenstvo za ocjenjivanje i obranu:

Predsjednik: doc. dr. sc. Petra Burić

Član: izv. prof. dr. sc. Dijana Pavičić-Hamer

Mentor: prof. dr. sc. Daniel Mark Lyons

Datum i mjesto obrane završnog rada: 30. 9. 2021., Pula
Rad je rezultat samostalnog istraživačkog rada.

Zahvala

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Danielu Marku Lyonsu na pomoći, uloženom vremenu, podijeljenom znanju, danim savjetima i strpljenju tijekom praktične izvedbe i prilikom pisanja ovog završnog rada.

Zahvaljujem se Centru za istraživanje mora u Rovinju za mogućnost izrade završnog rada u Laboratoriju za morsku nanotehnologiju i biotehnologiju.

Zahvaljujem se svojoj sestri koja je bila svaki dan, svaki trenutak tijekom fakultetskog obrazovanja te pisanja rada uz mene, puna riječi utjehe i motivacije. Hvala ti što si bila uvijek blizu sa svakom svojom predivnom riječi. Zahvaljujem se i svojim roditeljima bez kojih ovaj studij ne bi bilo moguće upisati i završiti.

Ovaj je završni rad izrađen u Laboratoriju za morsku nanotehnologiju i biotehnologiju Centra za istraživanje mora, Institut Ruđer Bošković, pod vodstvom prof. dr. sc. Daniela Marka Lyonsa, u sklopu Sveučilišnog preddiplomskog studija Znanosti o moru na Fakultetu prirodnih znanosti, Sveučilište Jurja Dobrile u Puli. Rad je vezan uz projekt Hrvatske zaklade za znanost IP-2018-01-5351 pod naslovom “Određivanje fizikalno-kemijskih svojstava i toksičnosti nanočestica srebra, bakra i plastike kao potencijalno štetnih novih materijala u obalnim vodama”.

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Povijest nanotehnologije	1
1.2 Definicija nanotehnologije	5
1.4 Vrste i primjena nanočestica	8
1.4.1 Srebro	8
1.4.2. Primjena i važnost nanočestica srebra	8
1.5 Glina	11
1.6 Vrste sedimenta	12
Montmorilonit (eng. <i>Montorillonite</i>, MON)	12
Dijatomejska zemlja (eng. <i>diatomaceous earth</i>, DIA)	13
Kaolinit (eng. <i>Kaolinite</i>, KAO)	14
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	15
3. MATERIJALI I METODE	16
4. REZULTATI	18
5. DISKUSIJA	23
6. ZAKLJUČAK	25
7. LITERATURA	26

1. UVOD

1.1. Povijest nanotehnologije

Nanočestice imaju porijeklo još u davnoj prošlosti, kada su ih ljudi koristili bez znanja. Povijest nanočestica je teško opisati zbog njezine kasne svjesne primjene, a značajnije povećanje interesa o nanotehnologiji, a time i nanočestica je došlo tijekom industrijske revolucije. Nanoznanost i nanotehnologija zahtijevaju izradu, mjerenje i dizajniranje nanomaterijala na nanoskali. Razumijevanje nanomaterijala je vrlo bitno ukoliko se želi razumjeti kako je promatrana materija strukturirana i kako njezina svojstva održavaju komponente, odnosno atomski sastav, oblik i veličinu. (Ratner i Ratner, 2003).

Primjerice, stoljećima prije Krista su ljudi uzgajali i upotrebljavali prirodnu tkaninu kao što su lan, pamuk, svila i vuna. Navedene vrste tkanine su posebno zanimljive zbog njihove nanoporozne strukture. Naime, imaju kompleksnu mrežu pora veličine od 1 do 20 nm što je od značajne koristi zbog dobrog upijanja vode, brzog bubrenja i brzog sušenja (Tolochko, 2009.). Drevni Egipćani su se koristili raznim vještinama kako bi dobili crnu boju za kosu jer se prilikom bojanja kose stvaraju nanočestice galenita. Stari Rimljani su ostavili sjajan trag korištenja nanotehnologije u staklarstvu, a to je primjerice Lycurgus-ova zdjela koja je nastala u 4. stoljeću poslije Krista (Slika 1.1). Nalazi se u britanskom muzeju, a specifičnost ove posude je u njezinim optičkim svojstvima te u metodi proizvodnje. Naime, za proizvodnju su ugrađene metalne čestice u staklo, odnosno 1% srebra i zlata te 0,5% mangana. (Shaldin, 2010). Neobična optička svojstva dolaze od nanočestica metala koji reflektiraju svjetlost u crvenoj ili zelenoj boji (Leon i sur., 2020).



Slika 1.1 Lycurgus-ova vaza promatrana u transmisiji i refleksiji

(izvor:<https://enigmaplus.cz/zahadny-lykurguv-pohar-je-pry-dukazem-ze-staroveci-rimane-ovladli-nanotechnologie/>)

Znanstvenik Harry A. Atwater s Tehnološkog instituta Kalifornija u časopisu "Scientific American" godine 2007. objasnio je kako je stara Rimska tehnika zapravo dovela do otkrića tehnologije nazvane "plazmonika". Navedeno istraživanje je navelo mnoge istraživače na daljnja istraživanja kojima su došli do prijenosa optičkih signala na čipu koji bi trebao koristiti infracrvene valne duljine do 1500 nm (Polman i sur., 2005). U eksperimentalnom radu su potvrdili da usmjeravanje svjetlosnih valova između metala i dielektrika (električni izolator) mogu pod odgovarajućim okolnostima izazvati rezonantnu interakciju između valova i pokretnih elektrona na površini metala. Znanstvenici su osamdesetih godina otkrili preusmjeravanje svjetlosnih valova na sučelju metala i električnog izolatora može izazvati interakciju između valova i pokretnih elektrona na površini metala što je posljednjih deset godina rezultiralo dizajniranjem novog sučelja metala-dielektrika kojim bi se moglo generirati površinske plazmone s istom frekvencijom magnetskih valova kao vanjski, ali s kraćom valnom duljinom (Martinez, 2007).

Godine 2000. grupa istražitelja s kalifornijskog tehnološkog instituta započela je istraživanja plazmonika te su došli do upotrebe plazmonske komponente u raznim instrumentima koji bi ih koristili za poboljšanja razlučivosti mikroskopa, za osjetljivost kemijskih i bioloških detektora te u medicini. Ovo istraživanje je dovelo do potpuno nove upotrebe plazmonske komponente u različitim instrumentima, kao što je poboljšanje razlučivosti mikroskopa, kemijskih i bioloških detektora i dioda koje emitiraju LED svjetlost (Polman i sur., 2005).

Riječ „nanotehnologija“ prvi je put uvedena na međunarodnoj konferenciji o industrijskoj proizvodnji u Tokiju 1974. od strane profesora Norio Taniguchi-a koji je tvrdio da se nanotehnologija sastoji od obrade, odvajanja, ujedinjenja i promjene materijala za jedan atom ili molekulu (Tolochko, 2009.). No, američki fizičar Richard Feynman je već 1959. godine na sastanku Američkog fizičkog društva predstavio predavanje pod nazivom "*Mnogo je prostora na dnu*" u kojemu je govorio o konceptu manipulacije materijom na atomskoj razini. Feynman je u svojem predavanju govorio kako postoje različiti čimbenici koji utječu na nano-razini. Konkretno je govorio kada bi skala postajala manja i manja, gravitacija bi bila zanemariva, dok bi Van Der Waalove sile i površinska napetost postale važne (Salil i sur., 2006).

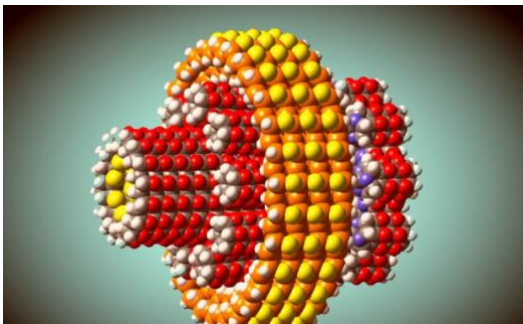
Eric Drexler jedan je od najpoznatijih znanstvenika 1970-ih i 1980-ih godina koji je proučavao potencijale molekularne nanotehnologije. Također, uvelike je poznat po svojim naprednim istraživanjima nanosustava i atomskoj preciznoj proizvodnji, odnosno perspektivnom tehnologijom koja koristi razne mjerne uređaje. (Salil i sur 2006)

Suvremenim razvojem i boljim shvaćanjem funkcije proteina, Drexter je stvorio glavne i revolucionarne temelje mnogim fizičarima i znanstvenicima te je time započeo razvoj nanotehnologije (Fanfair i sur., 2007).

Godine 1981. objavio je članak *“Molekularni inženjering: Pristup razvoju općih sposobnosti za molekularnu manipulaciju”* u kojem je sugerirao kako bi njegov pristup molekularnoj proizvodnji doveo do oblikovanja molekularnih strojeva. Navedeni članak i istraživanje bila je početna vizija o molekularnoj proizvodnji, a rezultat toga bilo je razvijanje polja i koncepata nanotehnologije (Drexler, 1981).

U knjizi 1986. *Motori stvaranja* godine rečeno je: *“Molekularni sastavljači donijet će revoluciju bez paralele od razvoja ribosoma, primitivnih sastavljača u stanicima. Rezultirajuća nanotehnologija može pomoći životu da se proširi izvan Zemlje - korak bez paralele budući da se život proširio izvan mora; može dopustiti našem umu da se obnovi i popraviti naša tijela - korak bez ikakve paralele.”*(Drexler, 1986).

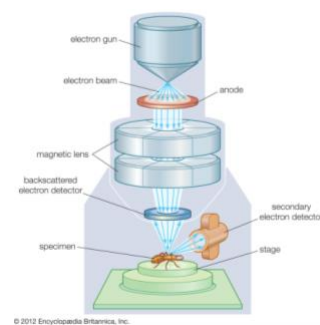
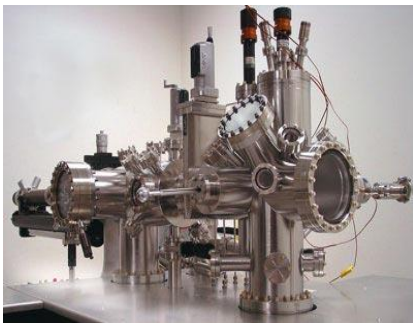
Drexler je naveden kao prva osoba koja je koristila riječ nanotehnologija kako bi opisao inženjerstvo na milijarditi dio mjerne ljestvice. Slika 1.2 prikazuje pokretne dijelove nano stroja ili “diferencijalnu opremu”. Opisao je kako atomi funkcioniraju poput malih klikera koji tvore molekule.



Slika 1.2 Eric Drexler: motor stvaranja (Drexler, 1986)

Kada se atomi, odnosno molekule spoje na ispravan način one mogu predstavljati alate kao što su primjerice zupčanici. Svi dijelovi nano stroja koji su pokretni formirani su od mnoštva atoma koji se drže zajedno s njihovim vlastitim atomskim vezama. Proučavajući i pojednostavljujući takvu viziju molekularne proizvodnje, doktor Drexler je teoretski dokazao kako se primjerice ugljen pretvara u dijamant te kako se čipovi kompjutera mogu proizvesti iz pijeska. Navedeni procesi bi se mogli dogoditi korištenjem proizvedenih atomskih alata za odvajanje atoma koji čine spomenute materijale (Kelty i sur., 2007).

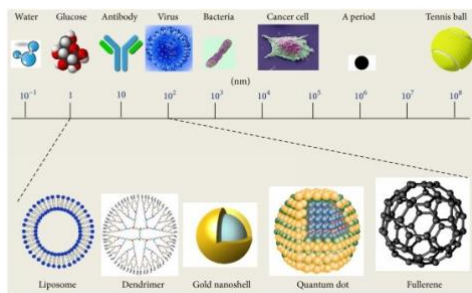
Uz viziju molekularne proizvodnje dogodila su se tri važna razvoja koja su pretvorila nanotehnologiju u široko znanstveno područje. Prvi važan je razvoj skenirajućeg tunelskog mikroskopa (STM) kojega su izumili 1981. Gerd Binnig i Heinrich Rohrer, koji je prikazan na Slici 1.3, dok je na Slici 1.4 prikazan shematski prikaz rada. STM je prvenstveno izgrađen s namjenom da bude alat za proučavanje lokalnih vidljivih površina. Za prvu sliku odabrana je površina zlata. Prikazana slika i površina je vrlo jasno prikazala svaki precizan red atoma te je to omogućilo promatranje atoma koji su odvojeni koracima u veličini jednog atoma. Koristeći takvu tehnologiju, određeni atomi su se po prvi puta mogli jasnije detektirati, odnosno ono što je prije bio samo pojam postalo je vidljivo i definirano (Within i sur., 2020).



Slika 1.3 Skenirajući tunelski mikroskop **Slika1.4** Shematski prikaz rada STM-a
(Izvor:<https://www.ibm.com/ibm/history/ibm100/us/en/icons/microscope>;
<https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>)

1.2 Definicija nanotehnologije

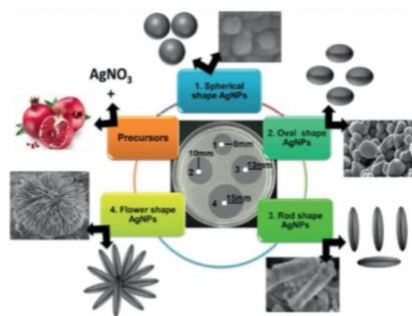
Nanotehnologija dolazi od grčke riječi *nánnos* što znači patuljak ili nešto vrlo malo što prikazuje tisućiti dio metra. (Bayda i sur, 2020.) Potrebno je razlikovati nanotehnologiju i nanoznanost. Na Slici 1.5. je prikaz veličine nanočestica u odnosu na druge veličine. Nanoznanost proučava strukture i molekule na nanoskalama veličine do 100 nm (Bayda i sur, 2020), proučava materijale i substance, kombinira kemiju, biologiju i znanost o materijalima te je interdisciplinarno polje koje zahtijeva međusobnu suradnju znanstvenika u grani biologije i kemije (Radique i sur., 2020), dok se nanotehnologija bavi proučavanjem i proizvodnjom materijala i uređaja s velikom atomskom preciznošću (Radique i sur., 2020). Nanotehnologija je jedna od najperspektivnijih tehnologija današnjice. (Bayda i sur., 2020).



Slika 1.5 Prikaz veličine nanočestica u odnosu na druge veličine.

(izvor: https://www.researchgate.net/figure/Several-nanomaterials-are-seen-ranging-from-a-scale-of-1-to-100nm-The-reduced-size-of_fig3_283487498)

Pri opisivanju nanostrukture potrebno je znati razlikovati ih prema broju dimenzija na nanoskali. Na Slici 1.6 je prikazan oblik nanočestica, a nanomaterijali se dijele na nanostrukturirane površine koje su jednodimenzijske i kod kojih je samo debljina površine objekta između 0,1 i 100 nm; nanocjevčice koje su dvodimenzionalne čiji je promjer cjevčice između 0,1 i 100 nm dok duljina može biti mnogo veća te kuglaste nanočestice koje su trodimenzionalne čija je prostorna dimenzija između 0,1 i 100 nm. Najvažnija značajka nanomaterijala koja određuje sva ostala njegova fizikalno-kemijska i biološka svojstva je veliki omjer površine i volumena. Smanjenjem nanočestica dolazi do povećanja specifične površine nanočestica koje dobivaju nova svojstva u odnosu na tvari na atomskoj i molekularnoj razini. Zbog velikog omjera površina/volumen mijenjaju optička, magnetska, elektronska, katalitička i druga svojstva (Paresh-Chira, 2011; Chaturvedi i sur., 2012; Barbero i sur., 2017; Conde i sur., 2014).



Slika 1.6 Prikaz oblika nanočestica. Izvor: Silver Nanoparticles: Fabrication, Characterization and Applications - Google Knjige

Nanočestice se primjenjuju u mnogim disciplinama, kao što je medicina, tehnologija, energija i očuvanje okoliša, prehrambena industrija u proizvodnji razni potrošački proizvodi. Vrlo opsežna primjena nanotehnologije omogućava razvoj impresivnih izuma i otkrića. Upotreba nanotehnologije i njezin razvoj može pružiti čišće izvore energije te naposljetku poboljšati život u raznim aspektima. Iako proizvedeni nanomaterijali imaju veliki potencijal, obzirom da imaju u potpunosti drugačiji oblik nego bilo koje tvari koje su u mikro obliku, oni mogu imati veću snagu ili reaktivnost. Nanomaterijali se sastoje od malih čestica koje sadrže veliki broj atoma. Korištenjem nanotehnologije moguće je proizvesti nove, jeftinije i snažnije materijale. Obzirom da je znanost nanotehnologije i dalje u nastajanju i stalnom razvoju, predviđanja su da će pridonijeti sve većem gospodarskom rastu i razvoju (EUON, 2021). Znanstvenici sve više istražuju mogućnosti kako bi razvili koncept takozvanog „sigurnog dizajna” nanomaterijala. Njihova temeljna pretpostavka glasi: *“...umjesto da se ispituje sigurnost nanomaterijala nakon što ih se već stavi na tržište, procjena sigurnosti trebala bi biti dio faze dizajna i inovacija u postupku razvoja nanomaterijala.”* (EUON, 2021; <https://euon.echa.europa.eu/hr/the-future-of-nanotechnology>).

1.3. Priroda i nanotehnologija

Zemlja koja postoji već preko četiri milijarde godina, treća je planeta udaljena od Sunca. Otkriće molekula, atoma i čestica dovelo je do razvoja raznih multidisciplinarnih znanosti bez kojih svijet kojeg danas poznajemo ne bi bio isti. Molekule su na zemlji počele stvarati kompleksne strukture te je to dovelo do evolucije. Biljni pokrov doveo je do stvaranja zraka koje je rezultiralo fotosintezom biljaka te se tim utjecajem stvorio omotač Zemlje koji štiti od jakog utjecaja štetnih sunčevih zraka i stvorio zrak koji je potreban za nastajanje života odnosno živog svijeta na planeti. Bez odvijanja fotosinteze u kloroplastima u kojoj se Sunčeva energija spaja s vodom i ugljičnim dioksidom te stvara ugljikohidrate i naposljetku nastaje kisik, nema života. Procesi koji su vrlo važni za svaki organizam događaju se na nano razini te se tako uočavaju važnosti svih struktura u mikrosvijetu.

Primjena nanotehnologije kroz razne aspekte primjene ima utjecaj na okoliš i ekologiju. Proizvodnja i primjena nanomaterijala može stvoriti prirodne zabrinutosti ponajviše zbog toga što bi određeni nanomaterijali mogli reagirati u doticaju s drugim organizmom koji se nalazi u okolišu. Primjerice nanočestice određenog materijala mogu štetno utjecati na biljke i životinje u doticaju s vodom i tlom. Mnoge organizacije smatraju da je korištenjem i proučavanjem nanoznanosti i nanotehnologije moguće doći do raznih tehničkih i tehnoloških rješenja kako bi se voda pročistila ili kako osigurati vodu za piće ljudima u nerazvijenim zemljama. Niz uređaja za pročišćavanje vode koji funkcioniraju na razini nanotehnologije se već mogu pronaći na tržištu (Hillie i sur., 2007).

Postoje posebne ekološke korisne primjene nanotehnologije kao što su nanotehnološke industrije. Neke od tih specifičnih ekološki prihvatljivih industrija mogu biti učinkovita tehnologija za proizvodnju energije, solarne i obnovljive energije, ali također omogućava učinkovitu uporabu fosilnih goriva koji pomažu pri filtriranju vode i zraka (Scrinis, 2006).

1.4 Vrste i primjena nanočestica

1.4.1 Srebro

Srebro je poznato još od davnina, a ime mu dolazi od grčke riječi *argentum* što znači sjajan, bijel. Srebro je najbolji vodič topline i električne struje. Osnovno stanje srebra je bijeli, sjajan i vrlo rastezljiv metal koji ima gustoću od 10,5 g/cm³, 961,8°C te vrelište na 2162°C. Elementarno srebro se upotrebljava za posrebrivanje manjih plemenitih metala ili legura i stakla te se primjerice koristi u izradi nakita, kovanog novca i slično. Na zraku ne oksidira, ali potamni nakon određenog vremena zbog reakcije sa sumporovodikom u tragovima u zraku. Zbog svojeg baktericidnog djelovanja često se koristi u dezinfekciji i sterilizaciji vode za piće, u medicini za pripremu lijekova i u kirurgiji. Primjena srebra je široka, a najčešća primjena je uglavnom usmjerena prema nakitu, srebrnini, električnim kontaktima i slično, a najvažniji je u fotografiji (<http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ag/spojevi.html>). Svojstva srebra koristili su drevni Egipćani, Grci i Feničani ponajviše u medicinske svrhe. Nakon što se razvila nanotehnologija kao znanstvena grana, pri proučavanju nanočestica srebra mnogi znanstvenici su došli do zaključka da upravo te čestice vrlo učinkovito uzrokuju na primjerice jake opekline, ali i na određene kronične bolesti (<http://www.koval.hr/blogey/minerali/minerali/srebro.html>).

1.4.2. Primjena i važnost nanočestica srebra

Srebrne nanočestice (AgNP) koriste se u raznim područjima zbog svojih jedinstvenih kemijskih i fizičkih svojstava prvenstveno radi njihove male veličine, ali i izuzetne površine materijala. Prethodno spomenuta svojstva uključuju optička, elektronička i biološka svojstva te visoku električnu vodljivost (Zhang i sur., 2016). Napredak u sintezi nanočestica srebra kontinuirano potiče novu generaciju raznih komercijalnih proizvoda i osnažuje znanstvena istraživanja u području nanotehnologije (Jiménez i sur., 2017). Srebrne nanočestice jedne su od najpoznatijih i najpopularnijih nanočestica u posljednjem desetljeću. Sadrže 20 do 15000 srebrnih atoma te su im promjeri obično manji od 100 nm. Uslijed velikog omjera površine i volumena, nanočestice srebra ukazuju na izvanrednu antimikrobnu aktivnost, čak i pri niskoj koncentraciji (Yin i sur., 2020). Nanočestice srebra imaju pozitivan naboj te se zbog toga međusobno odbijaju u vodi, a takav utjecaj ih drži u ravnoteži i održava ih ravnomjerno raspoređenim u vodi. Odbijanje koje se događa prilikom približavanja čestica vidljiv je pod mikroskopom te je poznato pod nazivom Brownovo kretanje (Kühni i sur., 2016).

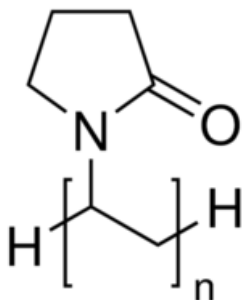
Srebrne nanočestice privlače veliki interes javnosti ponajviše zbog svojih izuzetnih antibakterijskih, provodnih i optičkih svojstava. Njihova primjena je vrlo široka u raznim aspektima, koriste se u sustavima za osvježavanje vode, kozmetici i plastici i odjeći. Široka uporaba srebrnih nanočestica izaziva i zabrinutost zbog njihove sigurnosti i potencijalnog ugrožavanja zdravlja. Primjerice, srebrne nanočestice mogu osloboditi ione srebra ili proizvesti reaktivne vrste kisika koji mogu poremetiti strukturu staničnih membrana, agregaciju proteina ili funkcionalnost mitohondrija (Yue i sur., 2019).

1.4.3. Omotači nanočestica

Omotači nanočestica se koriste zato što kontroliraju veličinu i oblik nanočestica čime im daju stabilnost i produžuju vrijeme vrijeme oksidativnog otapanja kod AgNP.

Polivinilpirolidon (eng. *Polyvinylpyrrolidone*, PVP)

Polivinilpirolidon (PVP) je netoksičan i biorazgradiv polimer koji se koristi najviše u medicini. Polivinilpirolidon (Slika 1.7) je poliamid bez mirisa i okusa, topiv u vodi, alkoholu, aminima te u većini anorganskih soli, a ne topiv je u acetonu i eteru. Razgradnja PVP-a je vrlo jednostavna zbog velike izloženosti vlažnosti. Koncentracija PVP-a proporcionalna je promjeru nano vlakana (Sriyanti i sur., 2021).



Slika 1.7. Polivinilpirolidon (PVP)

(izvor: <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/substance/polyvinylpyrrolidone123459003398>)

Cetiltrimetilamonijev bromid (eng. *Cetyltrimethylammonium bromide*, CTAB)

Cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB) je organska bromidna sol, odnosno kvaterna amonijeva sol i organska bromidna sol, koja sadrži ion cetiltrimetilamonij. Cetiltrimetilamonijev bromid (Slika 1.8) je topiv u vodenim otopinama i metanolu, slabije je topiv u acetone, a netopiv je

benzene i dietil eteru. Bijele je boje (<https://www.bio-world.com/biodetergents/cetyltrimethylammonium-bromide-ctab-p-40330044>).

Kod sinteze nanočestica, CTAB ima ključnu ulogu, adsorbira se na površinu nanočestica i smanjuje njezinu površinsku energiju čime sprječava nakupljanje nanočestica, a također može biti glavni u kontroli veličine i oblika nanočestica (Mehta i sur., 2009).



Slika 1.8. Cetiltrimetilamonijev bromid (CTAB)

(izvor: [https://en.wikipedia.org/wiki/Cetrimonium_bromide#/media/File:\(C16\)\(C1\)3NBr.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Cetrimonium_bromide#/media/File:(C16)(C1)3NBr.jpg))

Natrijev citrate dihidrat (eng. *Sodium citrate dihydrate*)

Natrijev citrat dihidrat je natrijeva sol limunske kiseline koja se koristi kao pufer i konzervans za hranu, dok se u medicini koristi kao antikoagulans u krvi te u prevenciji bubrežnih kamenaca. Može biti bijeli, kristalni prah ili bijeli zrnati kristal (Slika 1.9) koji je topiv u vodi, a gotovo ne topiv u alkoholu. Natrijev citrat nakon apsorpcije disocira na natrijeve katione i citratne ione koje se metaboliziraju u bikarbonatne ione što dovodi do povećanja koncentracije bikarbonata (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-citrate>).



Slika 1.9. Natrijev citrate dihidrat

(izvor:<https://www.indiamart.com/proddetail/sodium-citrate-dihydrate-usp-12828511191.html>)

1.5 Glina

Glina je meka, slobodno vezana, sitnozrnata prirodna stijena ili zemljani materijal manji od 0,005 mm, a sastoji se od čestica gline. Gline su uglavnom anorganski materijali koji sadrže veliku količinu prirodnih materijala čije čestice nastaju uslijed vremenskih utjecaja ili erozije stijena (Kumari i Mohan, 2021). Minerali izgledaju kao da su plastični kada se nalaze u vodi, ali se učvršćuju prilikom sušenja. Na zemljinoj površini glina je jedan od najdostupnijeg minerala. Stvara stijene poznate kao škriljevac te je glavni sadržaj sedimentnih stijena (Manaa i sur., 2017). Nanoznanost o glini nalazi se na granici između fizike i kemije krutih tvari na atomskom i molekularnom području razine (< 1 nm) (Annabi-Bergaya, 2007). Okruženje nastajanja gline uključuje horizont tla, kontinentalne i morske sedimente, geotermalna polja, vulkanske naslage i stijene koje izazivaju vremenske uvjete (Manaa i sur., 2017). Vremenskim utjecajima dolazi do propadanja stijena i tla te je to primarni način na koji se formira glina i minerali gline na Zemlji. Obzirom da je glina upijajući materijal, postoje tri načina na koje minerali gline i minerali na bazi gline mogu ispoljavati nekovalentnu adsorpcijsku moć na različite molekule od tekućeg do plinovitog stanja. Prva je fizikalna adsorpcija, zatim adsorpcija kroz ionsku izmjenu elektrostatska interakcija i naposljetku izmjena uključivanja malih molekula u pore ili šupljine te djelomično ili potpuno isključivanje većih molekula tim šupljinama kroz djelovanje adsorpcije zeolita (Brigatti i sur., 2002).

Svojstva minerala gline potječu od kemijskih spojeva prisutnih u mineralima gline, simetričnog rasporeda atoma, iona i sila koje ih povezuju. Minerali glina su uglavnom poznati kao složeni silikati različitih iona (aluminija, magnezija i željeza) (Kumari i Mohan, 2021). Glina i minerali gline imaju dobra adsorpcijska svojstva, a to ovisi o različitim čimbenicima kao što su visok adsorpcijski kapacitet minerala gline za ione metala, niska propusnost te visoki kapacitet izmjene kationa i velike sposobnosti zadržavanja (Kumari i Mohan, 2021).

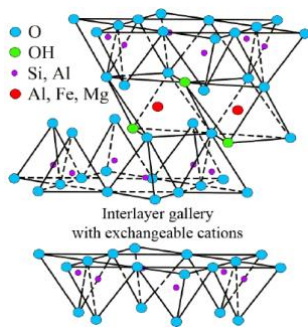
1.6 Vrste sedimenta

Sediment je materijal čije je podrijetlo od trošenja i erozije stijena, aktivnosti organizama, vulkanskih erupcija te kemijskih procesa u morskoj vodi. Od sedimenta je izgrađeno morsko dno, a sastoji se od anorganskih i organskih tvari te vode koja ispunjava prostore između čestica sedimenta, tzv. porne vode. Prema teksturi, odnosno veličini čestica, sedimenti se dijele na stijene (> 2 mm), pijesak ($62 \mu\text{m}$ do 1 mm), mulj (4 do $31 \mu\text{m}$) i glinu ($< 1,5 \mu\text{m}$). Prema porijeklu sedimenti mogu biti terigenog, organskog i halmirogenog podrijetla i sedimenti koji vuku podrijetlo od prvotnog sastava Zemljine kore. U morskom okolišu veličinu zrnaca sedimenta određuju morske struje koje finiji sediment odnose i time povećavaju veličinu zrnaca sedimenta. Na mjestima gdje je stalna snaga struje sediment će biti dobro sortiran. Obzirom na vrste sedimenta, postoje organizmi koji žive u sedimentu, na sedimentu, prostorima između čestica sedimenta te organizmi koji povremeno žive u sedimentu, a povremeno na sedimentu (Benac, 2016).

Montmorilonit (eng. *Montorillonite*, MON)

Montmorilonit je glina od aluminijskog stupa (monoklinski mineral). On je glavni sastav minerala gline u sedimentu i suspendiranim česticama te pripada klasi grupe smektita. To je prirodno bogati materijal te je kemijski modificiran metodom kationske izmjene za pripremu polimernih nanokompozita. Uglavnom nastaje trošenjem vulkanskog pepela u alkalnim vodama. Glavna nalazišta montmorilonita su Himalaja (Kina), Ural (Pakistan), Ande (Peru i Ekvador) te Wasatch (SAD). Primjena montmorilonita je široka, a najčešće se koristi kao nanopunilo za poboljšanje mehaničkih svojstva polivinilpirolidona (PVP) za potencijalnu uporabu u ambalaži te kao katalizator u pretvorbi lipida ulja polarnih algi u biodizel (Uddin, 2018).

Fizikalna svojstva montmorilonita su monoklinski kristalni sustav, mekani i sitnozrnati, savršenog presjeka, ali nepravilnog i neujednačenog prijeloma. Prema boji može biti bijeli, žuti, zeleni te rijetko blijedo ružičasti do crveni. Upijanjem vode se širi (Uddin, 2018). Na slici 1.10 prikazana je struktura montmorilonita.



Slika 1.10 Struktura montmorilonita.

(Izvor: https://www.researchgate.net/figure/The-structure-of-montmorillonite-clay_fig2_28675168)

Montmorilonit i njegovi modificirani oblici su pokazali značajno povećanu sposobnost adsorpcije metala u odnosu na kaolinit i modificirani kaolinit. Modificirani oblici se mogu proizvesti korištenjem kvartarnih amonijevih kationa te stubovanjem montmorilonita ili kaolinita korištenjem polioksi kationa (Zn^{4+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{3+}). Važna primjena adsorpcijskih svojstava montmorilonita vidljiva je kod uklanjanja otrovnih teških metala iz vodene otopine. (Uddin, 2018)

Sitne čestice gline mogu rezultirati povećanom površinom po jedinici mase. Manja veličina čestica (0,002-0,001 mm) rezultira znatno većom površinom na kojoj se može adsorbirati veliki broj kationa. Montmorilonit koji je modificiran pomoću natrijevog dodecilsulfata (SDS) može ukloniti Cu^{2+} i Zn^{2+} sorpcijom iz vode (Uddin, 2018).

Dijatomejska zemlja (eng. *diatomaceous earth*, DIA)

Dijatomejska zemlja je prirodni amorfni silicijev dioksid nastao od fosilnih kostura dijatomeja. Ima visoku sposobnost upijanja vode i ulja. Smatra se jednom od najstarijih izolacijskih materijala, a prirodi ju možemo pronaći kao posljedicu taloženja izumrlih sitnih algi kremenjašica (Šticha, 1965). Primjena dijatomejske zemlje (Slika 1.11) je kao adsorbent za kromatografiju na stupcu. Može se koristiti u sintezi kitozana modificiranog za ekstrakciju humične kiseline iz sirove vode, sunčevog silicija visoke čistoće i porozne silikatne keramike.



Slika 1.11. Dijatomejska zemlja (DIA)

(izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Diatomaceous_Earth.jpg)

Kaolinit (eng. *Kaolinite*, KAO)

Kaolinit je prirodni slojeviti mineral silikatne gline koji potječe od kaolina koji nastaje kemijskim trošenjem feldspata ili drugih minerala silikata aluminijska, a njegova kemijska formula je $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abdullahi i sur., 2017). U prirodi može sadržavati nečistoće kao što su kalcijev karbonat, magnezij, silicij, željezo, bakar i druge tvari koje uvelike pridonose razvoju razne kozmetike i farmaceutskih proizvoda. Kaolinit (Slika 1.12) ima nizak kapacitet skupljanja i bubrenja, kao i izmjene kationa što rezultira nižim kapacitetom adsorbiranja iona (Kumari i Mohan, 2021). Ima široku upotrebu, najčešće se koristi u pripremi polisilatnih polimera, za sintezu mikoporoznih materijala, kao punilo i pigment za premazivanje u industriji papira, u keramici, dok se kod organskog uzgoja koristi za suzbijanje štetočina, a u medicini kao aktivni sastojak lijekova protiv probavnih problema (<https://mineralseducationcoalition.org/minerals-database/kaolinite/>).



Slika 1.12 Kaolinit

(izvor: <https://www.britannica.com/science/kaolinite>)

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj rada bio je ispitati da li se srebrne nanočestice adsorbiraju na glinu i kako se adsorpcija mijenja ovisno o količini nanočestica u vodenom stupcu.

Nadalje, obzirom da različite vrste gline mogu adsorbirati spojevi i materijali na drugačiji način, istraživanje se usmjerava ka definiranju moguće razlike u kapacitetu adsorpcije gline.

3. MATERIJALI I METODE

3.1 Kemikalije

Za izradu ovog završnog rada koristio se srebrov nitrat (AgNO_3) od dobavljača Kemike (Hrvatska), a natrijev citrat dihidrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), montmorilonit, montmorilonit K10, montmorilonit K30, montmorilonit KSF, dijatomejska zemlja i kaolinit od dobavljača SigmaAldrich. U sintezi nanočestica korištena je ultračista voda (MilliQ, $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$).

3.2 Sinteza srebrnih nanočestica (AgNP)

Izvagano je 0.0212 g srebrovog nitrata (AgNO_3) koje je otopljeno u 125 ml ultračiste vode u tikvici s ravnim dnom od 250 ml (Slika 3.1). Otopina se zagrijala do točke vrenja, s konstantnim miješanjem, te je 5 ml otopine 1% w/v natrijevog citrata, koji djeluje kao reducens, dodano u tikvicu. Zagrijavanje se nastavilo dok otopina nije postala žuta nakon čega se otopina ohladila pod mlazom hladne vode (Slika 3.2).



Slika 3.1 Zagrijavanje otopine



Slika 3.2 Disperzija AgNP-citrat

Od sintetiziranih AgNP (107 mg l^{-1}), pripremljena je štok disperzija od 5 mg l^{-1} . Kao *proxy* (eng. zamjena) za sediment, izvagano je 100 mg svake gline te je dodano 3 ml AgNP štok disperzije (Slika 3.3). Dio uzoraka je postavljen na miješalicu (Slika 3.4, 3.5), a dio uzoraka je bio u stanju mirovanja do 25 dana. Periodično su se uzorci s miješalice centrifugirali te je mjerena adsorpcija. Uzorci koji nisu bili miješani mjereni su bez centrifugiranja.



Slika 3.3 Vaganje gline



Slika 3.4 Uzorci na miješalici

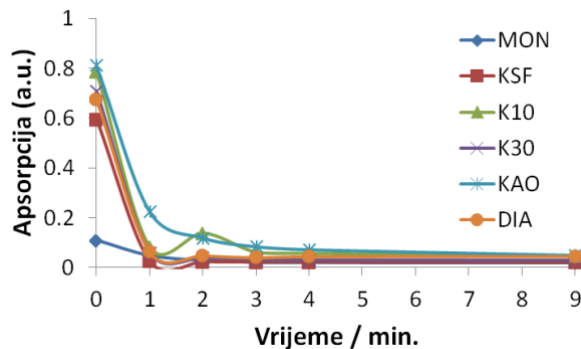


Slika 3.5 Uzorci nakon 25 dana

Za mjerenje adsorpcije koristio se Shimadzu UV1800 spektrofotometar s dva snopa svjetlosti pri valnoj duljini od 420 nm koja odgovara površinskoj plazma rezonanciji srebrnih nanočestica. Kontrolni uzorak u spektrofotometru tzv. 'blank', odnosno korištena je voda, iz razloga što voda i kiveta imaju same po sebi malu adsorpciju koja se mora uzeti u obzir. Drugi kontrolni uzorak bio je disperzija AgNP bez gline - taj uzorak je rađen kao kontrola adsorpcije zbog nanočestica i ne bi se trebalo mijenjati kroz vrijeme jer u suspenziji nema ništa što bi moglo uzrokovati aglomeraciju ili otapanje nanočestica. Kod uzoraka u koje je dodana glina se očekivalo da će glina adsorbirati i maknuti čestice u vodenom stupcu te će adsorpcija padati s vremenom.

4. REZULTATI

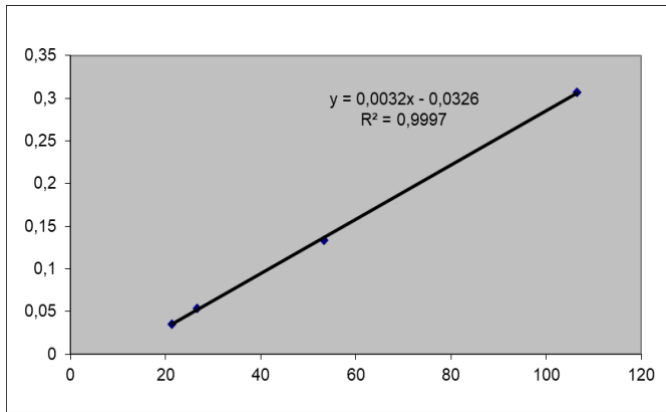
Glina i materijali nalik glini, *proxy* za sedimente prisutni na ušćima i u obalnom morskom okolišu, raspršeni su u ultračistoj vodi i centrifugirani na 1800 g u različitim vremenskim razdobljima. Apsorpcija je mjerena na valnoj duljini od 420 nm u odnosu na vrijeme centrifugiranja, a rezultati su prikazani na Slici 4.1.



Slika 4.1 Apsorpcije sedimenta raspršenim u ultračistoj vodi nakon centrifugiranja na valnoj duljinu 420 nm.

Kod svih uzoraka vidljiv je veliki pad apsorpcije u prvoj minuti, a nakon dvije minute apsorpcije zbog sedimenta, vrijednosti su na nižoj razini. Graf pokazuje minimalno vrijeme koje je potrebno za centrifugiranje uzoraka kako bi se sediment taložio bez smetnje mjerenja apsorpcije AgNP. Lagani porast za neke uzorke nakon dvije minute centrifugiranja bio je posljedica neadekvatnog rukovanja kada se kiveta premještala iz centrifuge na spektrofotometar, što je rezultiralo resuspenzijom taloga.

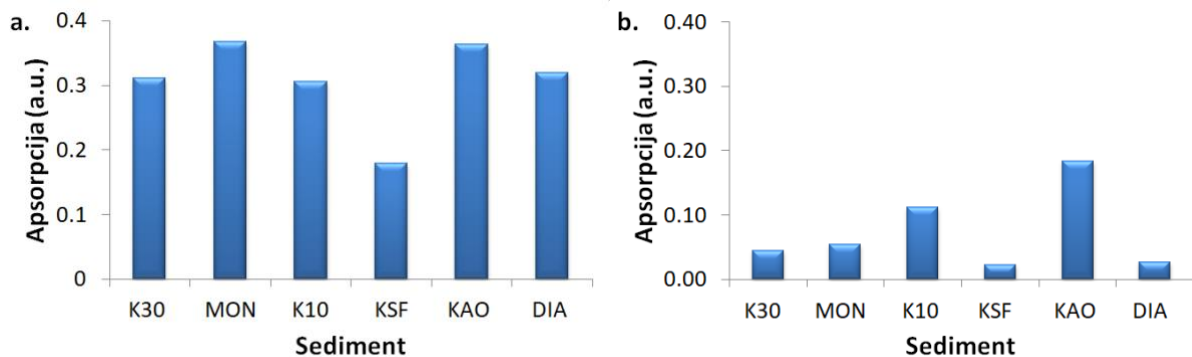
Apsorpcija sintetiziranih nanočestica srebra mjerena je kao funkcija koncentracije, kao što je prikazano na Slici 4.2. Utvrđeno je da je apsorpcija na valnoj duljini od 420 nm, što odgovara površinskoj plazmonskoj rezonanciji AgNP-a koja je linearna u rasponu koncentracija nanočestica 20-107 mg l⁻¹ ($y = 0,0032x - 0,0326$; $R^2 = 0,9997$).



Slika 4.2 Apsorpcija AgNP s citratnim omotačem u odnos na koncentraciju AgNP.

Sukladno navedenom, može se zaključiti da je apsorbancija na 420 nm točan pokazatelj koncentracije AgNP-a u ultračistoj vodi, a centrifugiranje na 1800 g tijekom 2 minute dovoljno je za uklanjanje sedimenta iz vode koji bi inače ometao mjerenje apsorpcije AgNP-a.

Na Slici 4.3a predstavljena je disperzija AgNP s citratnim omotačem i sedimenti gline koji su stajali 24 h bez miješanja te prije mjerenja nisu centrifugirani. Na grafu je vidljivo da je najmanje čestica adsorbirano u uzorku montmorilonita, kod K10, K30 i dijatomejske zemlje adsorpcija je podjednaka s vrijednošću od 0,318, dok se najveća količina nanočestica adsorbirala kod KSF.

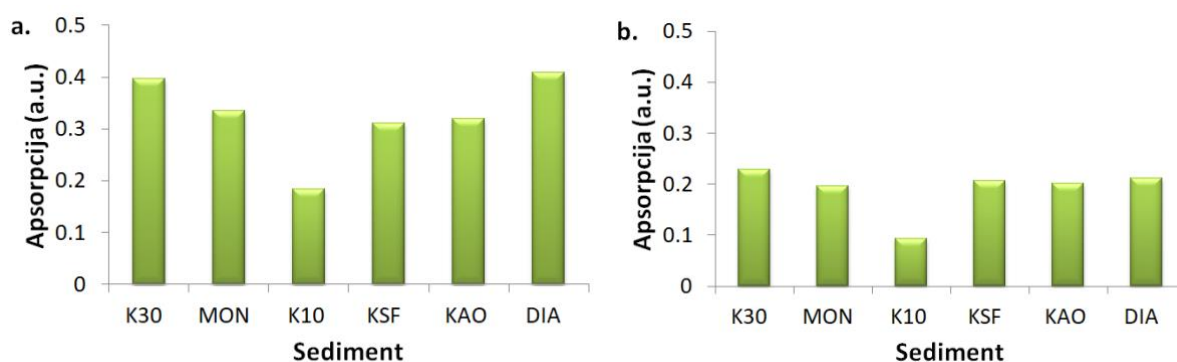


Slika 4.3 Apsorpcija AgNP-cit na valnoj duljini 420 nm nakon 24 h u dodiru sa sedimentima (a) s miješanjem, i (b) bez miješanja.

Slika 4.3b prikazuje rezultate mjerenja uzoraka nakon miješanja 24 h i centrifugiranja. Prema rezultatima vidljivo je da se kod uzorka KSF najviše čestica adsorbiralo, nešto manje kod dijatomejske zemlje, K30 i montmorilonita, a najmanje kod kaolinita s apsorpcijom od 0,184.

Prema ovim grafovima može se zaključiti kako je više adsorbiranih nanočestica kod uzoraka koji su se stalno miješali sa sedimentom tijekom 24 h u odnosu na disperziju AgNP koji su u dodiru sa sedimentom taloženi na dnu kiveta bez miješanja. Od svih sedimentata, KSF je pokazao najveći afinitet za AgNP-cit neovisno je li uzorak prethodno miješan ili ne.

Slični su podaci zabilježeni za AgNP-cit u dodiru s različitim sedimentima u razdoblju od 72 h, kao što je prikazano na slici 4.4. Za nanočestice u dodiru s taloženim sedimentima u stacionarnom sustavu općenito je zabilježeno malo smanjenje apsorpcije (slika 4.4a) što upućuje na ograničenu adsorpciju nanočestica na površini taloga. Međutim, za kontinuirano miješane uzorke nanočestica-sediment (slika 4.4b) došlo je do većeg smanjenja vrijednosti apsorpcije što ukazuje na veće adsorbiranje nanočestica u sedimentima. Dok je većina sedimentata pokazala sličan unos AgNP-cit nakon 72 h, utvrđeno je da K10 ima najveći afinitet prema nanočesticama s padom koncentracije nanočestica na jednu četvrtinu svoje izvorne vrijednosti nakon miješanja s K10, dok je najmanja adsorpcija u uzorcima dijatomejske zemlje i K30.

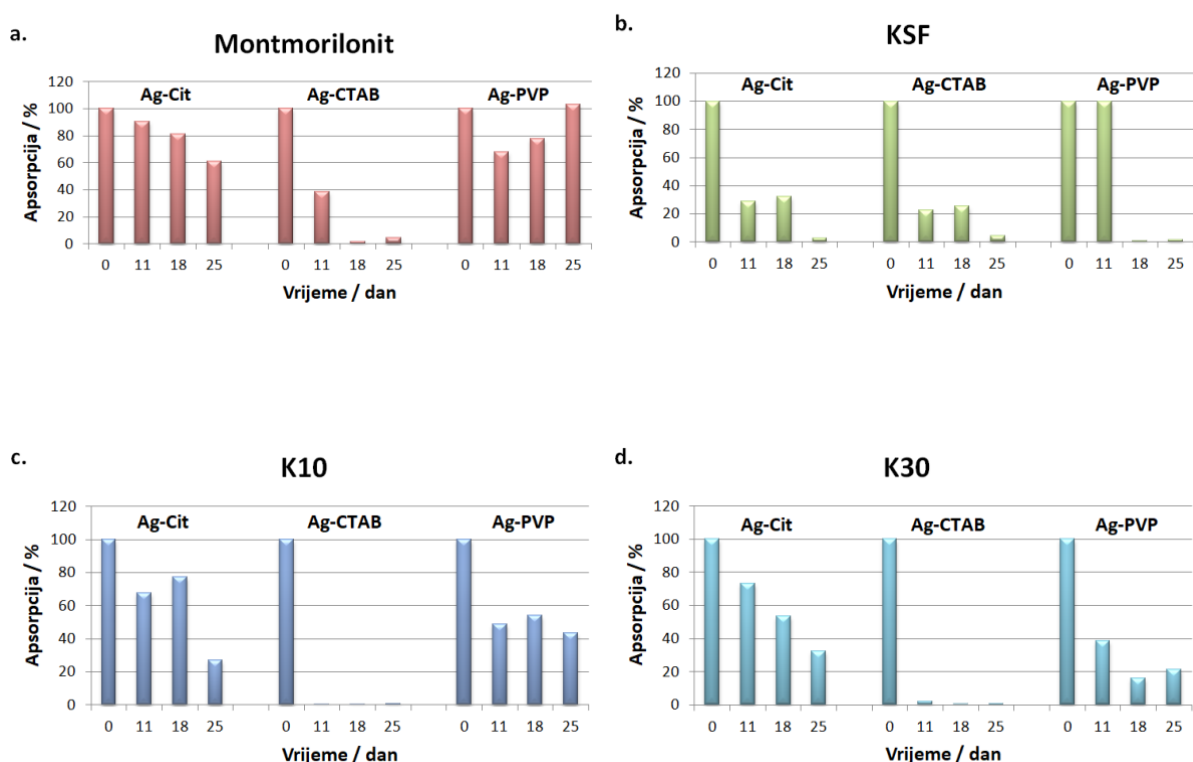


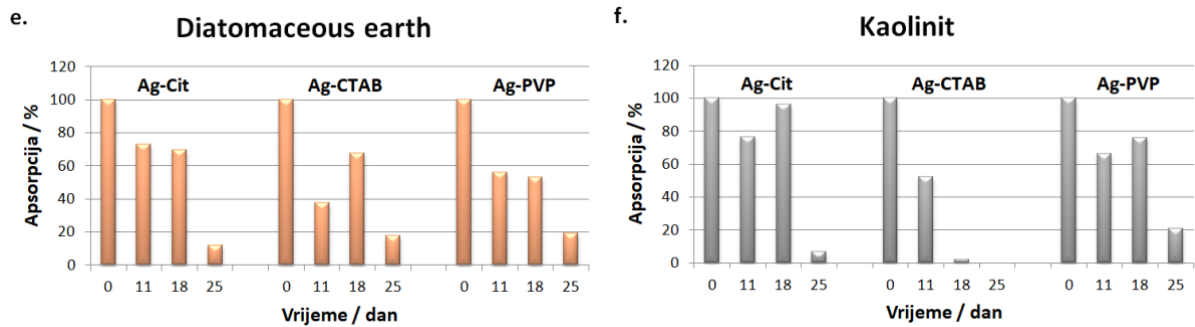
Slika 4.4 Apsorpcija AgNP-cit na valnoj duljini 420 nm nakon 72 h u dodiru sa sedimentima (a) s miješanjem, i (b) bez miješanja.

Slični niz uzoraka koji se sastoji od AgNP-a s različitim omotačama pomiješan s različitim sedimentima u razdoblju od 25 dana prikazan je na Slici 4.5. Kvalitativno, AgNP s CTAB omotačem (Ag-CTAB) općenito je pokazao najveće smanjenje apsorbcije površinske

plazmonske rezonance na valnoj duljini od 420 nm tijekom istraživnog razdoblja, što ukazuje na najveći afinitet za različite sedimente. Konkretno, Ag-CTAB se najlakše adsorbirao na K10 (Slika 4.5c) i K30 (Slika 4.5d), gdje su nakon 11 dana zabilježene vrlo niske vrijednosti apsorpcije, a time i niska koncentracija nanočestica u vodenoj disperziji. Montmorilonit (Slika 4.5a) i kaolinit (Slika 4.5f) također su pokazali umjereni afinitet prema Ag-CTAB s većinom nanočestica adsorbiranih do 18. dana. Međutim, KSF-u (Slika 4.5b) je bilo potrebno 25 dana da adsorbira skoro sve nanočestice dok je dijatomejska zemlja (Slika 4.5e) adsorbirala samo 80 % nanočestica do 25. dana.

Sedimenti su općenito adsorbirani od AgNP obloženih citratom (Ag-cit) u manjoj mjeri od Ag-CTAB, uz relativnu konstantnu adsorpciju tijekom ispitivanog razdoblja, npr. na montmorilonitu i K30. Osim KSF-a i kaolinita, visoke koncentracije Ag-cit uočene su u disperziji čak i do 25 dana, npr. 60% početne koncentracije preostalo je za montmorilonit. AgNP obložen PVP-om (Ag-PVP) u većini je slučajeva pokazao smanjenje koncentracije nanočestica za 40-60% do 18. dana, iako je KSF do tog trenutka pokazao potpunu adsorpciju. S druge strane, montmorilonit je pokazao obrnuti trend u kojem je, nakon početnog smanjenja nanočestica u disperziji do 11. dana, koncentracija nanočestica počela rasti i dosegla svoju početnu koncentraciju do 25. dana što ukazuje na to da je došlo do određene desorpcije s površine.





Slika 4.5 Vremenska promjena relativne apsorpcije pri 420 nm za nanočestice srebra s citratnim, CTAB i PVP omotačima u prisutnosti (a) montmorilonita, (b) KSF, (c) K10, (d) K30, (e) dijatomejske zemlje, i (f) kaolinita.

5. DISKUSIJA

Sediment predstavlja važnu sastavnicu svih vodenih ekosustava i sastoji se od složene mješavine anorganske i organske tvari koja podržava bogate biocenoze. Kao materijal koji potječe iz abiotičkih i biotičkih procesa, primjerice erozijom stijena, nakupljanjem tvrdih vapnenačkih ljuski biote i organske tvari, predstavlja vrlo raznoliku kemijsku strukturu na temelju točnih komponenti i njihovih omjera koji čine sediment.

Primarna komponenta sedimenta je glina koja se sastoji od poroznih, slojevitih otvorenih okvira koji imaju sposobnost interkaliranja iona. Struktura, velika površina gline i činjenica da može zadržati blagi naboj na površini omogućuje adsorpciju iona iz okolne tekuće faze i na raznim mjestima (Tian i sur., 2016). Naime, veliki se naponi usmjeravaju na izmjenu glina kako bi se dodatno povećali njihovi adsorpcijski kapaciteti dodavanjem, na primjer, biouglja (eng. *Bio-char*) ili natrijevog alginata (Han i sur., 2019).

U ovom radu ispitivana je sposobnost pet vrsta glina i dijatomejske zemlje, kao zamjene za komponente koje često čine značajan dio sedimenta, te djeluju kao matrica na ili unutar koje se nanočestice srebra mogu adsorbirati ili sekvstrirati. Iako se gline obično sastoje od aluminosilikata, rezultati su pokazali da promjena strukture gline može imati značajne učinke na adsorpcijsku sposobnost materijala.

Konkretno, u ovom radu nije samo pokazano da struktura gline ili kemijski sastav utječu na adsorpciju nanočestica metala, već i da se tijekom dužih vremenskih razdoblja mogu pojaviti i procesi desorpcije. Jedna od najpoznatijih glina, montmorilonit ima blago negativan površinski naboj koji može biti odgovoran za naizgled veći afinitet nanočestica srebra na površinu nego na neke druge gline ili dijatomejsku zemlju. Takav afinitet mogao se dodatno povećati upotrebom kationskog CTAB-a premaza oko čestice. Doista, već je poznat pristup ugradnje CTAB -a u montmorilonit s ciljem povećanja njegove sorpcijske sposobnosti (Chen i sur., 2011). Ovaj učinak premazivanja s CTAB-om može se vidjeti u usporedbi s citratnim ili PVP omotačima koji su u mnogim slučajevima pokazali mnogo nižu razinu adsorpcije od nanočestica omotanih CTAB-om. Zapravo, nanočestice omotane citratom često su se najsporije adsorbirale u sedimentu, vjerojatno zbog elektrostatičkog odbijanja između negativno nabijenih citratnih aniona i glinenih površina. Čestice omotane PVP-om pokazale su srednje ponašanje u smislu kinetike adsorpcije. Konkretno, na adsorpcijske procese mogu utjecati steričke interakcije budući da je molekula PVP oko nanočestice prilično velika i ne može potaknuti interkalaciju ili snažnu interakciju s površinom, kao u slučaju nanočestica omotanih CTAB-om.

Nedostatak snažne interakcije neutralnih nanočestica presvučenih PVP -om s površinama najlakše se uočava kod montmorilonita, jer je, za razliku od svih drugih slučajeva gdje je zabilježena samo adsorpcija, količina nanočestica srebra u disperziji, procijenjena prema intenzitetu površinske plazma rezonancije, počela padati nakon 11 dana što ukazuje na to da je desorpcija počela mijenjati ravnotežu (Park i sur., 2017). Razlozi za to trenutno su nejasni, iako se također mora uzeti u obzir redukcijski kapacitet PVP -a. Zapravo, PVP ima anionska mjesta u svojim lancima koja mogu stabilizirati ione srebra i mogu potaknuti stvaranje srebrnih nakupina (eng. *Clusters*) ili nanočestica uz potencijalno sudjelovanje gline montmorilonita (Henglein, 1993). Slično ponašanje zabilježeno je i za humičnu kiselinu za koju je, u prisutnosti UV svjetla, dokazano da reducira ionsko srebro na nanočestice (Akaiğhe i sur., 2011). Od svakog povećanja koncentracije nanočestica srebra u disperziji također će se povećati intenzitet površinske plazmonske rezonancije. Dakle, povećani intenzitet apsorpcije iz smjese Ag-PVP/montmorilonit nakon 11 dana mogao bi biti posljedica desorpcije, ionske redukcije srebra ili njihove kombinacije.

Nasuprot ponašanju Ag-PVP u prisutnosti montmorilonita, kod aluminosilikat K10 primjećuje se da za glinu intenzitet apsorpcije površinskog plazmanskog rezonancija ostaje relativno konstantan od 11. do 25. dana, što ukazuje da se neto adsorpcija više ne događa. Iako je malo vjerojatno da je adsorpcija potpuno prestala, konstantna intenziteta apsorpcije površinske plazmonske rezonancije može ukazivati da je postignuta dinamička ravnoteža između procesa adsorpcije i desorpcije. Sve ostale kombinacije premaza od gline i nanočestica pokazale su srednje ponašanje između gore navedenih ekstrema, što ukazuje na složene interakcije koje ovise i o strukturi gline i o vrsti organskih molekula koje prekrivaju nanočestice.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu pokazana je mogućnost korištenja jednostavne, brze i prikladne spektrofotometrijske metode za istraživanje interakcije između dva materijala na nano-skali, posebno između nanočestica srebra i aluminosilikatnih glina/kalcijevih karbonata. Intenzitet površinske plazmonske rezonancije omogućio je određivanje koncentracije nanočestica srebra u razdoblju od 25 dana pa se mogao pratiti proces adsorpcije-desorpcije. Zanimljivo je da kationski površinski premazi na nanočesticama mogu imati pojačanu adsorpciju na glinama u nekim slučajevima, anionski premazi imali su manje snažan učinak, s napredovanjem adsorpcije sporijim tempom. Uzorci s neutralnim polimernim premazima u nekim su slučajevima pokazali povećanje koncentracije nanočestica srebra što bi moglo biti povezano sa složenijim ponašanjem u kojem se paralelno odvijaju redoks i fiziosorpcijski procesi. Takvi preliminarni rezultati ukazuju na neophodnost daljnjih istraživanja kako bi se u potpunosti otkrili procesi koji se događaju, budući da postoje ekološki značajne posljedice za to kako se potencijalno toksične nanočestice mogu ukloniti ili otpustiti u sediment.

7. LITERATURA

Abdullahiab T.; Haruna Z., Othmanc Dz.H.M (2017), A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process, *Advanced Powder Technology*, 1827-1840

Akaighe, N.; MacCuspie, R.I.; Navarro, D.A.; Aga, D.S.; Banerjee, S.; Sohn, M.; Sharma, V.K. (2011), Humic Acid-Induced Silver Nanoparticle Formation Under Environmentally Relevant Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 45, 3895-3901.

Annabi-Bergaya F. (2017), Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications, 1-2

Atwater A.H., Polman Albert (2005), *Materials Today*, Plasmonics: optics at the nanoscale.56

Banjac Č. (2016), Rječnik pojmova u općoj i primijenjenoj geologiji

Bayda S.; Adeel M.; Tuccinardi T.; Cordani M.; Rizzolio (2020) The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine (<https://doi.org/10.3390/molecules25010112>)

Binnig, G.; Rohrer, H. (1987), Scanning tunneling microscopy: from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.* 59, 615.

Brigatti, M.F.; Poppi, L.; Medic, L. (2002), Chemo-Mechanical Coupling in Clays- Effect of ionic solutions on clay mineral crystal chemistry, in *Chemo-Mechanical Coupling in Clays From Nano-Scale to Engineering Applications*. Di Maio, C.; Hueckel, T.; Loret, B. (Eds.). Routledge, London. 29–46.

Calderón-Jiménez B.; Johnson E.M; Bustos M.R.A.; Winchester R.M; Baudit R.J.V (2017), Silver Nanoparticles: Technological Advances, Societal Impacts, and Metrological Challenges (<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2017.00006/full>)

Chen, D.; Chen, J.; Luan, X.; Ji, H.; Xia, Z. (2011), Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chem. Eng. J.* 171, 1150-1158.

Kumari N. and Mohan C. (2021), Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties [Online First], IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.97672. (<https://www.intechopen.com/online-first/76780>)

- Desai S.; Fanfair D.; Kelty C. (2006), *Nanotechnology: Content and Context*, poglavlje 1.3
- Drexler, K.E. (1981), Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. *PNAS* 78, 5275-5278.
- Drexler, K.E. (1986), *Engines of Creation: The coming era of Nanotechnology*. Anchor, NY. 320 pp.
- Han, H.W.; Rafiq, M.K.; Zhou, T.Y.; Xu, R.; Masek, O.; Li, X.K. (2019), A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *J. Haz. Mater.* 369, 780-796.
- Henglein, A. (1993), Physicochemical properties of small metal particles in solution: “microelectrode” reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition. *J. Phys. Chem.* 97, 5457–5471.
- Hillie T., Hlophe M. (2007), Nanotechnology and the challenge of clean water, *Nature Nanotechnol.* 2, 663-664.
- Kühni W., Walter von Holst (2016), *Colloidal Silver: The Natural Antibiotic*
- Leon, L.; Chung, E.J.; Rinaldi, C. (2020), A brief history of nanotechnology and introduction to nanoparticles for biomedical applications, in *Nanoparticles for Biomedical Applications, Fundamental Concepts, Biological Interactions and Clinical Applications*. Chung, E.J.; Leon, L.; Rinaldi, C. (Eds.) Elsevier, The Netherlands, 1-4.
- Manaa A.S.C.; Hanafiahb M.M.; Chowdhury K.J.A. (2017), Environmental characteristics of clay and clay-based minerals, 155-161
- Mehta SK; Kumar S.; Chaudhary S.; Bhasin KK (2009), effect of Cationic Surfactant Head Groups on Synthesis, Growth and Agglomeration Behavior of ZnS Nanoparticles (doi: [10.1007/s11671-009-9377-8](https://doi.org/10.1007/s11671-009-9377-8))
- Oberdörster G.; Stone V.; Donaldson K., Toxicology of nanoparticles: A historical perspective. *Nanotoxicology* 2007, 1, 2-25.
- Park, C.W.; Kim, B.H.; Yang, H.M.; Seo, B.K.; Lee, K.W. (2017), Enhanced desorption of Cs from clays by a polymeric cation-exchange agent. *J. Haz. Mater.* 327, 127-134.

Scrinis G. (2006), Nanotechnology and the environment: the nano-atomic reconstruction of nature, *Chain Reaction*, 23-26

Sriyanti I.; Marlina L; Fudholi A.; Marsela S.; Jauhari J. (2021), Physicochemical properties and In vitro evaluation studies of polyvinylpyrrolidone/cellulose acetate composite nanofibres loaded with *Chromolaena odorata* (L) King extract, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume12, 2021, Pages333-342, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.02.083>.

Theng, B.K.G. (2012), *Developments in Clay Science. The Clay Minerals*. pp 3-45.

Tian, G.; Wang, W.; Zong, L.; Kang, Y.; Wang, A. (2016), A functionalized hybrid silicate adsorbent derived from naturally abundant low-grade palygorskite clay for highly efficient removal of hazardous antibiotics. *Chem. Eng. J.* 293, 376-385.

Tolochko N.K. (2009.), *History Of Nanotechnology*. (<https://www.eolss.net/sample-chapters/C05/E6-152-01.pdf>)

Uddin F. (2018). *Montmorillonite: An Introduction to Properties and Utilization, Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*, Mansoor Zoveidavianpoor, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.77987

<https://www.intechopen.com/chapters/61845>.

Within S.N; Reddy T.N, Vinod P. (2020.), *Investigation on Nanoscale Imaging of Gold Sputtered Sample by Scanning Tunneling Microscope* 2439-2445

Xi-Feng Zhang, Zhi-Guo Liu, Shen W.; Gurunathan S. (2016.) *Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches* (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5037809>)

Yin X.I.; Zhang J; Zhao S.I.; Mei L.M.; Li Q; Che H.C (2020), *The Antibacterial Mechanism of Silver Nanoparticles and Its Application in Dentistry* (<https://www.dovepress.com/the-antibacterial-mechanism-of-silver-nanoparticles-and-its-applicatio-peer-reviewed-fulltext-article-IJN>)

Yue L.; Zhao W.; Wang D.; Meng M.; Zheng Y.; Li Y.; Qiu J.; Yu J.; Yan Y.; Lu P.; Sun Y.; Fu J.; Wang J.; Zhang Q.; Xu L.; Xinran (2019), Silver nanoparticles inhibit beige fat function and promote adiposity. *Molecular metabolism*. (str. 1-11)

7.1. Internetske veze:

Nacionalni centar za biotehnoške informacije (2021). Sažetak PubChem spoja za CID 6224, natrijev citrat. Preuzeto 5. listopada 2021. S

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-citrate> .

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Jurja Dobrile u Puli

Završni rad

Sveučilišni preddiplomski studij Znanost o moru

Utjecaj omotača na adsorpciju srebrnih nanočestica na sediment

Elena Bolf

Institut Ruđer Bošković, Centar za istraživanje mora, G. Paliaga 5, 52210 Rovinj

Sažetak

Nanočestice nalaze primjenu u sve širem spektru proizvoda u svakodnevnom životu. S povećanjem proizvodnje i uporabe, raste vjerojatnost da će doći u vodeni okoliš. Dok se veći dio dosadašnjih istraživanja usredotočio na ponašanje nanočestica u vodenom stupcu, osobito u smislu procesa aglomeracije i otapanja, relativno se malo pažnje pridaje njihovoj interakciji sa sedimentom. U ovom je radu proveden niz pokusa kako bi se ispitala adsorpcijska sposobnost različitih glina za nanočestice srebra koje su bile inkapsulirane s različitim premazima u razdoblju od 25 dana. Uočeni su opći trendovi gdje su kationski tenzidi poput CTAB -a pojačali adsorpciju nanočestica, dok su anionski premazi pokazali sporiju adsorpciju. Nanočestice obrađene neutralnim polimernim premazima velike molekularne težine, poput PVP -a, pokazale su određeno ponašanje desorpcije nakon početne adsorpcije, iako je mogućnost određene redukcije iona srebra mogla dovesti do većih adsorpcijskih vrijednosti površinske plazmonske rezonancije pa ometaju mjerenje koncentracije nanočestica srebra. Da bi se razumjeli točni procesi koji se događaju u ovom sustavu potrebna su daljnja istraživanja kako bi se potvrdilo da se adsorpcijsko-desorpcijska ravnoteža pomaknula prema desorpciji nakon 11 dana. Sveukupno, ovdje prikazani podaci pokazuju da su interakcije nanočestica s glinama i kalcijevim karbonatima složene i da vjerojatno ovise o kemijskom sastavu i fizičkoj strukturi adsorbenta te da takve interakcije dodatno značajno moduliraju premaz nanočestica.

Ključne riječi: adsorpcija, glina, kinetika, montmorilonit, nanočestica, srebro

Mentor: prof. dr. sc. Daniel Mark Lyons

Ocjenjivači: doc. dr. sc. Petra Burić

izv. prof. dr. sc. Dijana Pavičić-Hamer
prof. dr. sc. Daniel Mark Lyons

Datum obrane: 30. 9. 2021

BASIC DOCUMENTATION CARD

Juraj Dobrila University of Pula

Bachelor thesis

University Undergraduate Study Programme – Marine Sciences

Influence of nanoparticle coating on adsorption of silver nanoparticles to sediment

Elena Bolf

Ruđer Bošković Institute, Center for Marine Research, G. Paliaga 5, 52210 Rovinj

Abstract

Nanoparticles are finding application in an increasingly wide array of products in everyday life. With increasing production and use, the likelihood that they will reach aquatic environments is growing. While much of the research to date has focused on the behaviour of nanoparticles in the water column, particularly in terms of agglomeration and dissolution processes, relatively little attention has been given to their interaction with sediment. In this work a range of experiments were carried out to test the sorptive ability of various clays for silver nanoparticles which had been encapsulated with different coatings over a period of 25 days. General trends were noted where cationic surfactants such as CTAB enhanced the adsorption of nanoparticles while anionic coatings showed slower adsorption. Nanoparticles treated with neutral high molecular weight polymer coatings such as PVP showed some desorption behaviour after initial adsorption although the possibility of some silver ion reduction may have led to higher surface plasmon resonance absorption values hence interfering with silver nanoparticle concentration measurements. To understand the exact processes occurring in this system further research is required to confirm that the adsorption-desorption equilibrium had shifted towards desorption after 11 days. Overall, the data presented herein show that nanoparticle interactions with clays and calcium carbonates are complex and are likely governed by both the chemical composition and the physical structure of the sorbent, and that such interactions are further significantly modulated by the nanoparticle coating.

Key words: adsorption, clay, kinetics, montmorillonite, nanoparticle, silver

Supervisor: Prof. Daniel Mark Lyons

Reviewers: Asst. prof. Petra Burić
Assoc. prof. Dijana Pavičić-Hamer

Prof. Daniel Mark Lyons

Thesis defence: 30. 9. 2021