

Zelena sinteza nanočestica srebra upotrebom ekstrakta ploda oraha

Kirchbauer, Klara

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:087051>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-30**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Klara Kirchbauer

Zelena sinteza nanočestica srebra upotrebom ekstrakta ploda oraha

Završni rad

Mentor : izv.prof.dr.sc. Vlatka Gvozdić

Osijek, 2023.

Sažetak

Nanočestice se mogu koristiti u medicini, tekstilnoj industriji, elektronici i brojnim drugim područjima korisnima za čovjeka. U njihovoj sintezi se sve više koristi postupak zelene sinteze jer je jeftin i ekološki prihvatljiv. U ovom radu provedena je zelena sinteza nanočestica srebra iz vodenog ekstrakta jednoga od dijelova ploda oraha (pregrade) i vodene otopine AgNO_3 . Dobivene nanočestice srebra karakterizirane su FT-IR analizom, UV-Vis spektroskopijom te rendgenskom difrakcijom na prahu – PXRD. Dobiveni su rezultati ukazali na uspješnu sintezu nanočestica srebra. Apsorpcijski maksimum nalazio se na približno 420 nm. Veličina sintetiziranih nanočestica izračunata uz pomoć Scherrer-ove formule iznosila je 9 nanometara. Rezultati FT-IR analize ukazali su na biomolekule odgovorne za uspješnu sintezu nanočestica srebra.

Ključne riječi : nanočestice, srebro, pregrade oraha, zelena sinteza

Abstract

Nanoparticles can be used in medicine, textile industry, electronic industry and many other fields useful to humans. The green synthesis is becoming more common in the synthesis of silver nanoparticles because it is cheaper and more ecologically acceptable. In this work, green synthesis of silver nanoparticles was conducted using aqueous extract of a part of a walnut fruit (partitions) and silver nitrate – aqueous solution of AgNO_3 . Synthesized silver nanoparticles were characterized using FT-IR analysis, UV-visible spectrophotometry and powder X-ray diffraction - PXRD. The results show that silver nanoparticles were produced successfully. The absorption maximum occurs at approximately 420 nm. The size of silver nanoparticles is 9 nm, which was determined using Scherrer's equation. The results of FT-IR analysis show which biomolecules are responsible for a successful synthesis of nanoparticles.

Key words : nanoparticles, silver, walnut partitions, green synthesis

Sadržaj

1. UVOD	1
2. MATERIJALI I METODE	3
2.1. Priprema uzorka	3
2.2. Ekstrakcija	3
2.3. Obrada podataka	4
2.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)	5
2.5. UV-Vis spektroskopija	6
2.6. Rendgenska difrakcija na prahu - PXRD metoda	7
3. REZULTATI I RASPRAVA	8
4. ZAKLJUČAK	15
5. LITERATURA	16

1. UVOD

Nanočestice se definiraju kao čestice čija se veličina kreće u rasponu od 1 do 100 nanometara. Razlikuju se po oblicima, površini, raspodjeli veličina i strukturi. U posljednja dva desetljeća došlo je do porasta zanimanja za nanočestice koje se sintetiziraju postupcima zelene sinteze i njihovog širokog spektra primjene. [1]

Kao posljedica napretka u znanstvenim istraživanjima, upotreba srebra i njegovo korištenje sve su rašireniji. Srebro je još od drevnih vremena, prije uporabe antibiotika, poznato kao materijal korišten u liječenju i prevenciji infekcija. [2] Nanočestice srebra posjeduju jedinstvena svojstva u usporedbi s većim česticama istog materijala. Ta svojstva nanočestica srebra omogućavaju njihovu raznoliku uporabu u nanomedicini, elektronici, optici, katalizi, tekstilnoj industriji te brojnim drugim područjima. [3] Nanočestice srebra, uz nanočestice bakra i zlata, jedne su od najuspješnijih oblika nanočestica proizvedenih zelenom sintezom. [4]

Najveću primjenu nanočestice imaju u medicini jer zbog svojih antimikrobnih svojstava mogu inhibirati rast virusa, gljivica i bakterija. Također, mogu se upotrebljavati u sprječavanju infekcija nastalih tijekom operativnih zahvata ili nakon njih. U dentalnoj medicini koriste se za proizvodnju materijala poput plombi te drugih materijala kojima je uloga sprječavanje upala usne šupljine i nastanka karijesa.

Zelena sinteza podrazumijeva metode koje su u skladu s načelima zelene kemije ili održive kemije. Poznata je po dvanaest koncepata [5] kojima se kemijski procesi sinteze pokušavaju unaprijediti kako bi se zaštitilo ljudsko zdravlje, smanjio štetan učinak na okoliš te kako bi procesi bili ekonomski više ostvarivi. Zahtijeva manji utrošak energije i ekološki je prihvatljivija. [6]

Orah je zbog svog jestivog ploda biljka čiji je uzgoj raširen, a većinom se upotrebljava samo jezgra ploda oraha. Ljuska, zelena kora, lišće i drugi dijelovi se uglavnom odbacuju, unatoč brojnim korisnim svojstvima. Jezgra ploda oraha sadrži velik broj fenolnih komponenata s visokim antioksidativnim učinkom, nezasićene masne kiseline i proteine, zbog čega ima visoku nutritivnu vrijednost i koristi se u ljudskoj prehrani. U provedenim istraživanjima pokazano je i da je zelena kora oraha izvor bioaktivnih spojeva koji pokazuju odlična antioksidativna i antimikrobna svojstva te antiradikalnu aktivnost. [7]

Istraživanja u kojima je provedena zelena sinteza uz pomoć ekstrakata dijelova ploda oraha relativno su rijetka, a postojeća su rađena većinom na vodenim ekstraktima ljuske ploda oraha. Nedavni radovi vezani za zelenu sintezu nanočestica srebra iz praha ljuske oraha govore o uspješnoj sintezi čestica veličine 46 i 109 nm, a otkriven je i značajan antibakterijski učinak na bakterije *Escherichia coli* i *Streptococcus mutans*. [6] Istraživan je i citotoksični učinak nanočestica bakra sintetiziranih iz celuloznog materijala ljuske oraha na stanice raka. [8] Također, nanočestice srebra iz praha ljuske oraha pokazale su značajne u inhibiciji rasta i Gram-pozitivnih i Gram-negativnih bakterija. [9,10] U sintezi nanočestica srebra iz dijelova ploda oraha, korišteni su pored vodenih i etanolni ekstrakti pri čemu su dobivene nanočestice znatno manjeg promjera (1-5 nm). [11]

Dijelovi oraha često ostaju kao nusproizvod u prehrambenoj industriji, stoga bi bilo korisno istražiti i njihovu daljnju primjenu u proizvodnji nanočestica, a potom i okarakterizirati njihova svojstva. Cilj i svrha ovog rada bio je sintetizirati nanočestice srebra iz vodenog ekstrakta jednog od dijelova ploda oraha (pregrade, Slika 1.) i okarakterizirati ih metodama UV-Vis i FT-IR spektroskopije i metodom rendgenske difrakcije na prahu.



Slika 1. Dio oraha korišten za sintezu nanočestica srebra

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Priprema uzorka

Orah korišten za sintezu prikupljen je na području Vukovarsko – srijemske županije, 2023. godine. Od ljuske oraha odvojena je veća količina pregrada. Pregrade su potom samljevene i korištene za daljnju pripremu ekstrakta.



Slika 2. Pregrade ploda oraha

2.2. Ekstrakcija

Za pripremu prvog uzorka, odvagano je 15 grama usitnjenih pregrada, dodano je 100 mL deionizirane vode. Uzorak je ostavljen da stoji na mračnom mjestu dva dana na temperaturi od 20°C.

Za pripremu drugog uzorka, 15 grama usitnjenih pregrada otopljeno je u 100 mL vode, zagrijano na temperaturu od 50°C, nakon čega je smjesa ostavljena da odstoji dva dana na mračnom mjestu pri temperaturi od 20°C.

Uzorci su profiltrirani preko Whatman No. 1 filter papira. Oba su ekstrakta nakon filtracije uz postepeno dolijevanje i miješanje pomiješana s vodenom otopinom AgNO₃, koncentracije c=3 mM, u omjeru 1 : 2. Nastale nanočestice okarakterizirane su uporabom UV-VIS, FT-IR i rendgenske difrakcije na prahu - PXDR metoda.

2.3. Obrada podataka

Podatci su obrađeni u programima Excel i Statistica Tibco 14.0.0.15.

2.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) metoda je kojom se na temelju apsorpcije ili prolaska infracrvenih zraka kroz uzorak može odrediti kemijski sastav molekula u uzorku. [12] Omogućava identifikaciju i analizu kemijskog sastava na temelju vibracijskih i rotacijskih stanja molekule. [13]

Za snimanje IR spektra priređenih uzoraka korišten je FTIR-8400S SHIMADZU spektrofotometar. Uređaj je dio opreme Odjela za kemiju, Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku i prikazan je na slici 3.

Za snimanje spektara 3 mg uzorka nanočestica srebra pomiješano je sa 100 mg KBr. Snimanje je izvedeno pri sobnoj temperaturi. Korak je iznosio 2 cm, a pratila se promjena vrijednosti apsorbancije. Učinjena je korekcija bazne linije, a podatci su obrađeni uz pomoć računalnog programa IR Solution 5.



Slika 3. FTIR-8400S SHIMADZU spektrofotometar

2.5. UV-Vis spektroskopija

UV-Vis spektroskopija eksperimentalna je analitička tehnika koja se temelji na interakcijama molekula i elektromagnetskog zračenja u ultraljubičastom (200 do 400 nm) te vidljivom (400 do 700 nm) dijelu spektra.

Glavna značajka ove metode jest molekulska apsorpcija elektromagnetskog zračenja određenih valnih duljina ili energija koja rezultira promjenom elektronskih stanja molekula. Apsorpcija se odražava kao promjena intenziteta svjetlosti koja je prošla kroz uzorak. [14]

Lambert-Beerov zakon opisuje povezanost eksperimentalno određivane fizikalne veličine, apsorpcije, i fizikalne veličine koju je potrebno odrediti računski, koncentracije. [15]

Zakon glasi :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon bc \quad (1)$$

Gdje je : A – apsorpcija na određenoj valnoj duljini svjetlosti

I_0/I – omjer intenziteta upadnog i propuštenog zračenja svjetlosti

ε – molarni apsorpcijski koeficijent, specifičan za svaku kemijsku vrstu

b – duljina puta svjetlosti kroz uzorak

c – koncentracija tvari u otopini

Za snimanje je korišten SHIMADZU UV-1900 UV-VIS spektrofotometar (Slika 4.)



Slika 4. SHIMADZU UV-1900 UV-VIS spektrofotometar

2.6. Rendgenska difrakcija na prahu - PXRD metoda

Valne duljine između 10 i 0.01 nm u elektromagnetskom spektru čine X-zrake, poznate i kao rendgenske zrake. Rendgenska difrakcija na prahu - PXRD (engleski *powder X – ray diffraction*) brza je analitička metoda koja se primarno koristi za analizu kristalne strukture materijala, a temeljena je na interakciji istoga s X-zrakama. [16] Prolaskom X-zraka kroz kristal, interferiraju se valne duljine raspršenih zraka i valne duljine zraka koje izlaze iz rešetke. [17]

Spektralni zapis naziva se difraktogram i uz pomoć njega se identificira uzorak. [18] Uređaj korišten za snimanje difraktograma je AERIS PANalytical X-ray difraktometar prikazan na slici 5., također vlasništvo Odjela za kemiju.



Slika 5. AERIS PANalytical X-ray difraktometar

3. REZULTATI I RASPRAVA

Dodatkom srebrova nitrata - AgNO_3 u vodeni ekstrakt orahovih pregrada, boja se iz svijetložute promijenila u smeđu. U literaturi je navedena promjena boje rezultat fenomena SPR (eng. *Surface plasmon resonance*). [19,20,21]

U svrhu usporedbe, razlike u boji vodene otopine AgNO_3 , ekstrakta i otopine u kojoj su pomiješane prethodne dvije, prikazane su na slici 6. Gotovi ekstrakti (nakon stajanja na 4 °C) i sintetizirane nanočestice srebra, prikazani su na slikama 7 i 8.



Slika 6. Vodena otopina AgNO_3 , ekstrakt pregrada oraha, ekstrakt i AgNO_3 (s lijeva na desno)

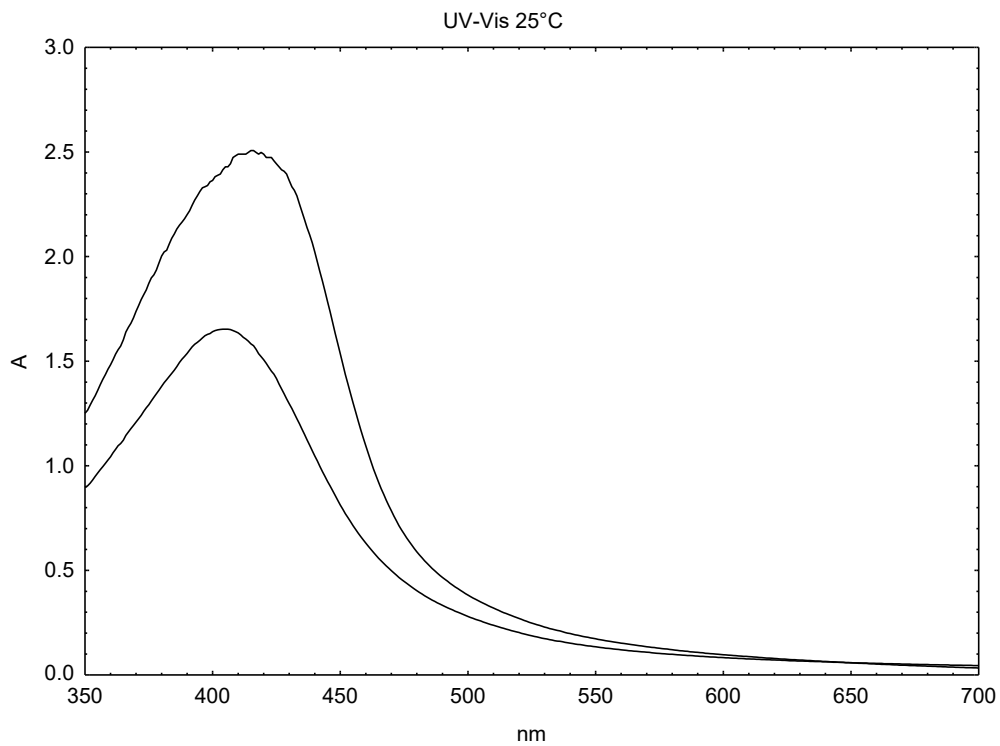


Slika 7. Ekstrakti nakon stajanja 24 sata na $+4^\circ\text{C}$

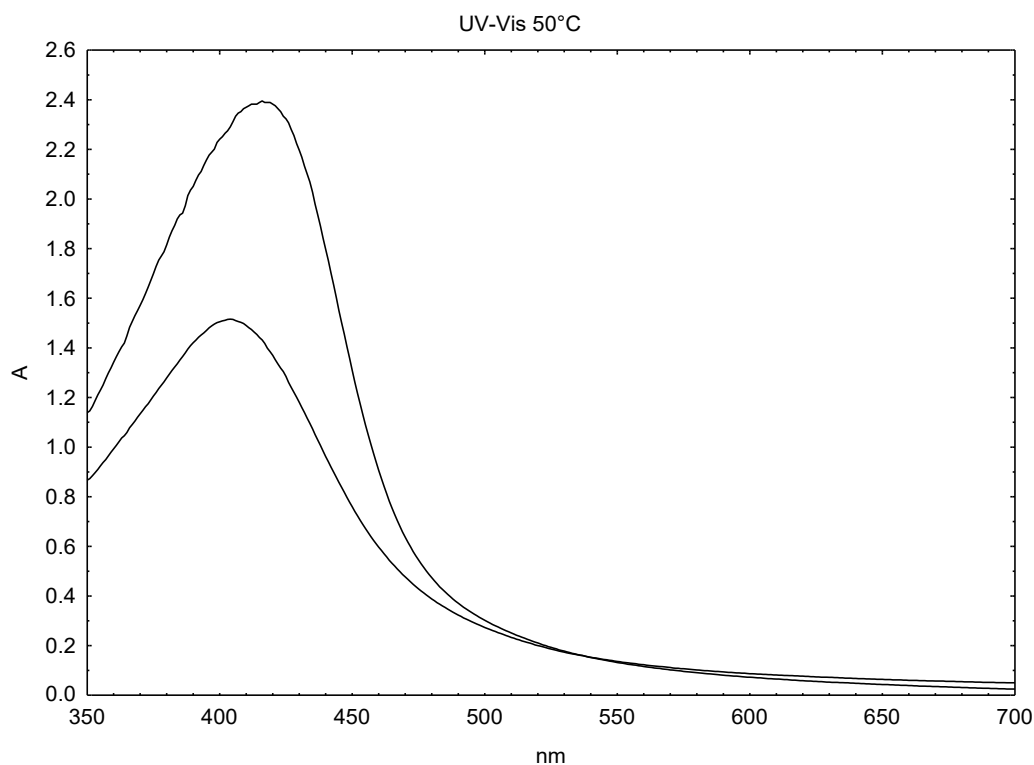


Slika 8. Sintetizirane nanočestice srebra

Na slikama 9 i 10 prikazani su UV-Vis spektri dobiveni na uzorcima priređenim na dva prethodno opisana načina. Boja otopina kroz čitav period praćenja ostala je nepromijenjena.



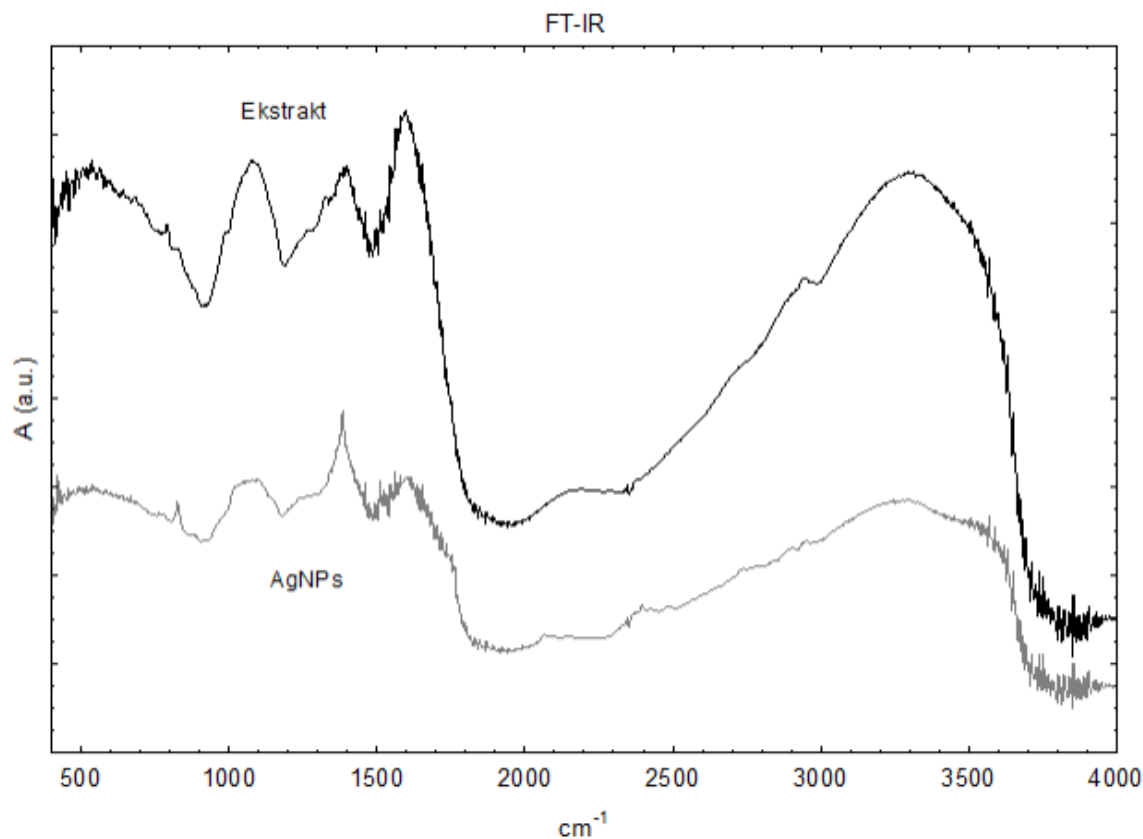
Slika 9. UV-Vis spektroskopija (25°C)



Slika 10. UV-Vis spektroskopija (50°C)

Na obje slike prikazana su dva spektra, prvi snimljen 24 sata nakon sinteze nanočestica i drugi, učinjen nakon 15 dana. Vidljivi su jasno izraženi maksimumi na valnoj duljini od približno 420 nm i manji pomaci u poziciji pika prema većim valnim duljinama (crveni pomak). Pomak prema većim valnim duljinama povezan je s aglomeracijom čestica ili povećanjem njihove veličine.[22] Oba priređena uzorka praćena su ukupno 30 dana, ali nisu zabilježene veće promjene u smislu povećanja intenziteta ili pomaka maksimuma UV-Vis spektara.

Na slici 11 prikazani su FT-IR spektri vodenog ekstrakta pregrada i sintetiziranih srebrnih nanočestica (AgNPs, *eng. silver nanoparticles*).



Slika 11. FTIR spektar ekstrakta pregrada oraha i nanočestica srebra

FTIR mjerenja provedena su kako bi se identificirale glavne funkcionalne skupine unutar ekstrakata pregrada oraha te njihovo moguće sudjelovanje u sintezi i stabilizaciji nanočestica srebra. [23]

Na prikazanim spektrima vidljivo je nekoliko karakterističnih vrpci koje gube na intenzitetu, pomiču se ili nestaju. Oba spektra pokazuju intenzivnu vrpcau pri 3300 cm^{-1} (vrpca karakteristična za O-H skupinu). Vrpca na 2870 cm^{-1} vidljiva u ekstraktu karakteristična za CH_3 vibracije u gubi na intenzitetu u spektru nanočestica srebra. Vrpca smještena na približno 1600 cm^{-1} karakteristika je C=C veze (alkena) i C=O veze (esteri, aldehidi, ketoni i karboksilne kiseline). Vrpca na 1400 cm^{-1} karakterizira prisutne C-C veze (alkani), a ona na 1327 cm^{-1} N-O i S=O veze. Vrpca na 1080 cm^{-1} predstavlja istezanja C-O skupine koja je karakteristična za terpenoide, flavonoidime i polisaharide. Vrpca na 700 cm^{-1} karakteristična je za aromatske spojeve. [24]

Maksimumi i intenziteti vrpci smještenih pri 3300 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} i 1080 cm^{-1} smanjuju se i pomiču, što ukazuje na to da u stvaranju srebrenih nanočestica učestvuju flavonoidi, terpenoidi, polisaharidi i lipidi. .

Na slici 13 prikazan je difraktogram uzorka sintetiziranih srebrenih nanočestica. Prosječna veličina kristalita određena je iz Scherrer-ove formule :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

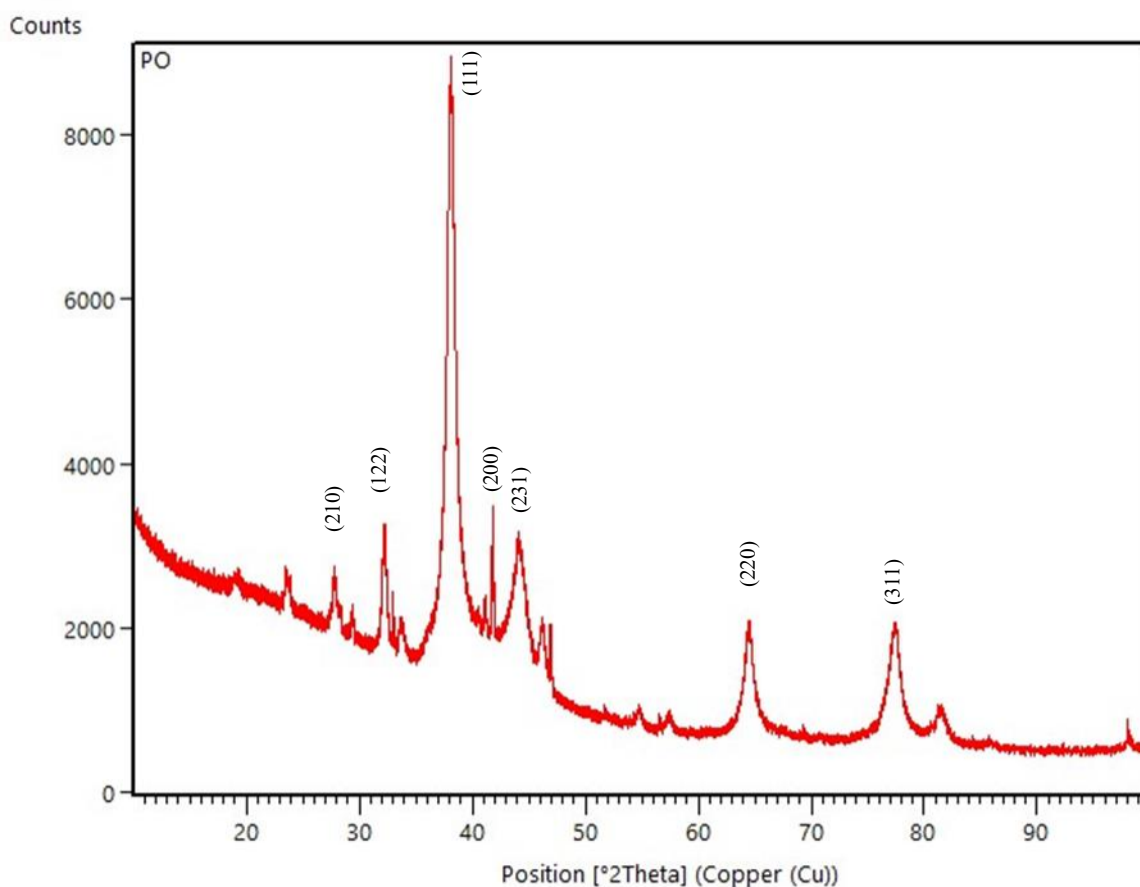
Gdje je: L - veličina kristalita u nm

K – faktor oblika

λ – valna duljina

β – širina na pola visine vrha, očitava se iz difraktograma

θ – kut koji se očitava iz difraktograma



Slika 12. Difraktogram uzoraka sintetiziranih nanočestica srebra

Na difraktogramu (Slika 12) prikazani su brojni pikovi uočeni pri 2θ vrijednostima od: 27.5° , 32.2° , 38.1° , 44° , 46° , 64° te 81° i indeksirani su kao (210), (122), (111), (200), (231), (220) te (311) kristalografske ravnine plošno centrirane kubične rešetke (fcc) srebra. [25] Prosječna veličina kristalita izračunata pomoću Scherrer-ove jednadžbe (2) iznosila je 9 nm. Pojavu dodatnih slabije izraženih pikova moguće je pripisati ostatcima organske tvari.

U ovome radu po prvi put je opisana uspješna sinteza nanočestica iz vodenog ekstrakta dijela ploda oraha (pregrade). U nastavku istraživanja sintetiziranih nanočestica bilo bi potrebno uz ostale analize (TEM, SEM, itd.) istražiti dodatno i njihovu sposobnost degradacije boja, kao i antibakterijska svojstva. Vodeni ekstrakt pregrada oraha pokazao se kao dobar reducirajući i stabilizirajući agens.

4. ZAKLJUČAK

U ovom je radu prikazana je po prvi puta, zelena, ekološki prihvatljiva i uspješna sinteza nanočestica srebra iz vodenog ekstrakta jednog od dijelova ploda oraha (pregrada) i vodene otopine AgNO_3 kao reducirajućeg i stabilizirajućeg agensa. Pored toga što je jeftina za izvođenje, prednost ovakve sinteze ogledala se i u tome što tijekom postupka nije bilo potrebe za uporabom toksičnih kemikalija.

5. LITERATURA

- [1] A. Ermukhambetova, D. Berillo, *Green synthesis of silver nanoparticles using paper wasp's hydrolysate with antibacterial activity*, Results in Surfaces and Interfaces, 11 (2023), 100-114
- [2] P. Vaid, P. Raizada, A.K. Saini, R.V. Saini, *Biogenic silver, gold and copper nanoparticles - a sustainable green chemistry approach for cancer therapy*, Sustainable Chemistry and Pharmacy, 16 (2020), 100-247
- [3] M. Rai, A. Yadav, A. Gade, *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*, Biotechnology Advances, 27(2009), 76-83
- [4] V.V. Makarov, A.J. Love, O.V. Sinitsyna, S.S. Makarova, I.V. Yaminsky, M.E. Taliansky, N.O. Kalinina, *"Green" nanotechnologies: synthesis of metal nanoparticles using plants*, Acta Naturae, 6 (2014), 35-44.
- [5] P.T. Anastas, M.M. Kirchoff, *Origins, current status, and future challenges of green chemistry*, Accounts of Chemical Research, 35 (2002), 686-694
- [6] İ. Erdem, Ş. Çakır, *Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Walnut Shell Powder and Cynara sp. and their Antibacterial Activities*, Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 50 (2022), 335-347
- [7] A. Jahanban-Esfahlan, A. Ostadrahimi, M. Tabibiazar, R. Amarowicz, *A Comprehensive Review on the Chemical Constituents and Functional Uses of Walnut (Juglans spp.) Husk*, International Journal of Molecular Sciences, 20 (2019)
- [8] T. Mehdizadeh, A. Zamani, S.M. Abtahi Froushani, *Preparation of Cu nanoparticles fixed on cellulosic walnut shell material and investigation of its antibacterial, antioxidant and anticancer effects*, Heliyon, 6 (2020), 28-35
- [9] S. Mohan, K. Panneerselvam, *An investigation on antibacterial filler property of silver nanoparticles generated from Walnut shell powder by insitu process*, Materials Today: Proceedings, 39 (2021), 368-372

- [10] T. Galinović, *Zelena sinteza nanočestica srebra i njihovo antibakterijsko djelovanje*, Završni rad, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za biologiju, 2017.
- [11] H. Korbekandi, G. Asghari, S.S. Jalayer, M.S. Jalayer, M. Bandegani, *Nanosilver Particle Production Using Juglans Regia L. (Walnut) Leaf Extract*, Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products, 8 (2013), 20-26
- [12] K. Kajfeš, *Fitokemijska analiza imele (Viscum album L.) FTIR spektroskopskom analizom*, Diplomski rad, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 2021.
- [13] S. Mađerić, *FT-IR analiza polimernih materijala*, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko – tehnološki fakultet, 2016.
- [14] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Nastavni_tekst_Molekulska_spektroskopija.pdf (29.08.2023.)
- [15] P. Bajt, *Lambert-Beerov zakon*, Završni rad, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 2018.
- [16] I. Ćorić, *Sonokemijska sinteza i karakterizacija nanočestica ZrO₂*, Diplomski rad, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, 2022.
- [17] Ł. Szeleszczuka, E. Jurczaka, M. Zielinska-Pisklak, J. Harwacki, D.M. Pisklak, *Comparison of the analytical methods (solid state NMR, FT-IR, PXRD) in the analysis of the solid drug forms with low concentration of an active ingredient – 17--estradiol case*, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 149 (2018), 160-165
- [18] <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%203-1%20i%203-2%20Difrakcijske%20i%20mikroskopske%20metode.pdf> (29.08.2023.)
- [19] J.R. Nakkala, R. Mata, K. Raja, V.K. Chandra, S.R. Sadras, *Green synthesized silver nanoparticles: catalytic dye degradation, in vitro anticancer activity and in vivo toxicity in rats*, Materials Science and Engineering : C, 91 (2018), 372-381
- [20] J.R. Nakkala, R. Mata, S.R. Sadras, *Green synthesized nano silver: synthesis, physicochemical profiling, antibacterial, anticancer activities and biological in vivo toxicity*, Journal of Colloid and Interface Science, 499 (2017), 33-45
- [21] K. Jadhav, D. Dhamecha, D. Bhattacharya, M. Patil, *Green and ecofriendly synthesis of silver nanoparticles: characterization, biocompatibility, studies and gel formulation for*

treatment of infections in burns, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 155 (2016), 109-115

[22] X.F. Zhang, Z.G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan, *Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches*, International Journal of Molecular Sciences, 17 (2016), 1-34

[23] B.T.Z. Damirchi, F.R. Charati, R. Akbari, A. Daneshvar, *Green synthesis of silver nanoparticles using the aqueous extract of Viscum album Fruit*, Nanochemistry Research, 5 (2020), 104-110

[24] R.I. Priyadharshini, G. Prasannaraj, N. Geetha, P. Venkatachalam, *Microwave-Mediated Extracellular Synthesis of Metallic Silver and Zinc Oxide Nanoparticles Using Macro-Algae (Gracilaria edulis) Extracts and Its Anticancer Activity Against Human PC3 Cell Lines*, Applied Biochemistry and Biotechnology, 174 (2014), 2777-2790

[25] Y. Meng, *A Sustainable Approach to Fabricating Ag Nanoparticles/PV A Hybrid Nanofiber and Its Catalytic Activity*, Nanomaterials, 5 (2015), 1124-1135