TEDI International Interdisciplinary Journal of Young Scientists from the Faculty of Textile Technology

Spektrometrijska analiza ekstrakta s medicinskog tekstila

Tena Tomić

SAŽETAK
Ovaj diplomski rad govori o spektrometrijskoj analizi ekstrakta nanočestica srebra s medicinskog tekstila. U teorijskom dijelu opisano je srebro kao kemijski element, njegova svojstva i upotreba u raznim područjima. Opisana je primjena, rast i razvoj medicinskog tekstila kao jednog od vodećih grana tehničkog tesktila, te svojstva koja medicinski tekstil mora ispunjavati, kao i antimikrobne obrade koje su od značajne važnosti u njegovoj primjeni. Obuhvaćen je i pojam nanotehnologije i nanočestica srebra koje se pronašle svoju primjenu na medicinskim tekstilijama, upravo zbog izrazitih antimikrobnih svojstava. Pobliže su objašnjeni pojmovi ekstrakcije, ultrazvuka i ultrazvučne ekstrakcije, ali i sol-gel postupka kao ključnih metoda ovog eksperimenta. Također, detaljno su obuhvaćeni pojmovi spektrometrije i spektroskopije, njihove pojave i instrumenti, te razumijevanje osnovnih zakona svjetlosti i valno-čestičnih svojstava svjetlosti. U eksperimentalnom dijelu opisan je postupak pripreme, odnosno modifikacije uzoraka medicinskog tekstila sol-gel postupkom (metodom dubokog uranjanja), ultrazvučna ekstrakcija, te analiza uzoraka nakon ultrazvučne ekstrakcije u kojima se nalaze metalni ioni. Uzorci su analizirani ICP-OES metodom, koja je izabrana zbog svojih brojnih prednosti.

I. UVOD

U današnje vrijeme nanotehnologija je prisutna u svim sferama ljudskog života. Industrije gotovo ne mogu zamisliti napredak bez upotrebe nanočestica koje su svoju primjenu pronašle u brojnim područjima. Nanočestice su čestice reda veličine između 1 i 100 nm, te kao takve posjeduju brojna fizikalno-kemijska svojstva.
Povećani razvoj otpornosti bakterija na antibiotike počeo je predstavljati ozbiljan problem u medicini. Mikrobi koji su razvili otpornost, postali su veliki izazov u znanosti. Zbog stoljetnih antimikrobnih svojstava i učinaka srebra, uočio se veliki potencijal njegove primjene u nanotehnologiji. Potreba za razvojem nove razine obrane, rezultirala je velikom upotrebom nanočestica srebra u medicini, koje su pokazale obećavajuće rezultate.
U ovom radu je proveden eksperiment koji uključuje nanočestice srebra kao antimikrobnu zaštitu medicinskog tekstila.

II. TEORIJSKI DIO

2.1. SREBRO

Engleski naziv za srebro potječe od anglo-saksonske riječi *siolfur*. Kemijski simbol za srebro dolazi od latinske riječi *argentum*, Ag. Srebro je mekan plemenit metal, karakteristične sjajne boje i srebrnog sjaja kada se ulašti. Ion srebra Ag^+ je bezbojan. Poput zlata, srebro se lako oblikuje, a može se raskovati tako da postane gotovo prozirno. Gram kovine moguće je razvući u žicu dugačku oko 2 kilometra.
Srebro je stabilno, odnosno postojano u dodiru sa zrakom i vodom, ne oksidira. Međutim, nakon duljeg vremena u maloj količini počinje reagirati sa sumpornim spojevima iz zraka s kojima čini crni sulfidni spoj (Ag_2S), te se iz tog razloga srebro redovito mora čistiti [1].
Zbog izrazito visokog standardnog elektrodnog potencijala, srebro se otapa samo u kiselinama koje imaju jako oksidacijsko djelovanje. Kiseline u kojima se otapa su koncentrirana sulfatna (H_2SO_4) i razrijeđena dušična (HNO_3) [2].



Slika 1. Kristal čistog srebra [3]

Tablica 1: Osnovna svojstva srebra [1]

Kemijski simbol	Ag
Atomski broj	47
Atomska težina	107,8682
Talište	962 °C
Vrelište	2212 °C
Gustoća	10,5 kg/l (10,5 g/cm^3)
Oksidi	Ag_2O

2.1.1. SREBRO U LJUDSKOM TIJELU

Za pravilan rad i funkciju ljudskog tijela potrebno je 25 elemenata koje nazivamo „esencijalni elementi“. Srebro ne pripada toj skupini, te je poprilično otrovno za niže organizme. Topive soli srebra iritiraju kožu i sluznicu, a mogu biti smrtonosne ako se progutaju. Otprilike 90 % progutanog srebra prođe kroz crijeva a da se ne apsorbira. Tijekom 50 godina, čovjek u svome tijelu može nakupiti i do 9 miligrama srebra, od kojeg se najveća količina nakuplja u jetri i koži. Dnevni unos srebra u ljudskom tijelu iznosi između 20 i 80 mikrograma srebra, te takva male količine ne predstavljaju opasnost za zdravlje [1].

Tablica 2: Koncentracija srebra u ljudskom tijelu [1]

Krv	3 ppb*
Kosti	Promijenjivo (10-40 ppb)
Tkivo	Promijenjivo (10-250 ppb)
Ukupna količina u tijelu	Oko 2 mg

*ppb=parts per billion

2.1.2 SREBRO U MEDICINI

Uvođenje srebra u medicinu započelo je u 16. stoljeću kada je njemački liječnik i alkemičar Paracelsus uveo u upotrebu srebrov nitrat za liječenje rana. Srebrov nitrat (lapis) koristio se i kao sredstvo za uklanjanje bradavica. Njemački specijalist za porođaje, dr. F. Crede, 1844. godine, dokazao je da je upotrebom otopine srebrova nitrata kao kapi za oči, moguće spriječiti sljepilo koje se javljalo kod novorođenčadi. Srebrni nitrat upotrebljavao se i za lječenje opeklina, u svrhu sprječavanja infekcija.
Srebrni acetat svoju upotrebu je imao u obliku tableta koje su se koristile za odvikavanje od pušenja cigareta. Danas, u prodaji još uvijek možemo pronaći koloidno sredstvo protiv prištića koje sadrži otprilike 30 mg/kg srebra [1].
Prisutni su i nedostatci liječenja upotrebom srebra. Prekomjereni unos srebra u ljudsko tijelo može uzrokovati da koža, kosa i oči posive. Ova pojava poznata je pod nazivom *agririja*. Međutim, zbog nekih korisnih efekata iona srebra, poželjno bi bilo vratiti srebrove preparate u medicinu jer uništavaju uzročnike infekcija otporne na antibiotike [1].

2.1.3. SREBRO U POVIJESTI

Srebro je mnogo raširenije od zlata, ali njegova primjena je kaskala jer se u prirodi rijetko nalazilo kao čisti metal. Prvi puta se pojavilo u starom Egiptu, a smatra se da su naslage srebra iskopanje još 3000 godina p.n.e. u Grčkoj i Turskoj. Oko 2500. godine p.n.e., kaldejci su izumili, postupak dobivanja srebra kupelacijom. Rastaljeni metal se zagrijavao u plitkoj, propustljivoj posudi, kupelu, preko kojega je strujao zrak. Time je došlo do oksidacije drugih metala kao što su bakar, olovo i željezo, dok je samo srebro zaostajalo u kuglicama rastaljenog metala [1].

Usponu Atene jednim dijelom je prethodilo iskorištavanje prirodnih bogatstava, odnosno rudnika srebra u Lauriumu, u kojemu se između 600. i 300. godine p.n.e. godišnje proizvodilo oko 30 tona srebra. Dobivalo se iz smjese olovog sulfida (galenita) s malim udjelom srebra. Najveći dio srebra u to doba je dolazio iz Španjolske. U srednjem vijeku njemački rudnici bili su glavni opskrbljivači Europe srebrom. Stare civilizacije u Srednjoj i Južnoj Americi također su bili pronalazači srebra, iako se trgovina tog metala razvila tek nakon španjolskog osvajanja. Jedna od bogatih nalazišta srebra otkrivena su 1535. godine u Karakasu i Peruu. Zatim, 1545. godine u Boliviji, te 1548. godine u Meksiku. Ukupnja godišnja proizvodnja tih nalazišta srebra je iznosila više od 500 tona. U SAD-u srebro je otkriveno u devetnaestom stoljeću, a svjetska godišnja proizvodnja u to vrijeme dosegla je 3000 tona, te nastavila rasti [1].

2.1.4. SREBRO U GOSPODARSTVU

Metalno srebro u prirodi se može nalaziti u obliku kristala i češće, u kompaktnim grudama. Glavne rude srebra su argentit (srebrni sulfid, Ag_2S) i stefanit (srebro antimonov sulfid, $AgSbS_4$). Srebra također ima u mineralu kerargiritu (AgCl) i srebrnom arsenidu (Ag_3As) [1]. U današnje vrijeme glavnina srebra se dobiva pri eksploataciji i metalruškoj preradi olovo-cinkovih i bakrenih ruda. Najvažnije tehnike izdvajanja srebra uključuju flotaciju taloga i elektrolitičko pročišćavanje [1, 2]. Današnja svjetska proizvodnja srebra iznosi oko 17000 tona godišnje, pri čemu najmanja količina dolazi iz rudnika srebra, a najveća iz pročišćavanja drugih metala (40% iz rudnika cinka i olova, 22% iz bakra, te 13 % iz zlata). Glavni proizvođači srebra su Meksiko, Peru, SAD i Australija. Legure srebra nekada su se koristile za izradu kovanog novca. Međutim, veliki nedostatak srebrnjaka je bio taj što su lako i relativno brzo istrošili, unatoč otvrdnjavanju koje se postiže uz pomoć malo bakra [1].



Slika 2. Potamnjela srebrna kovanica zbog naslaga srebrova sulfida [3]

Srebro i njegove legure imaju veliku primjenu u elektrotehnici i elektronici, te u domaćinstvu za izradu pribora za jelo, nakita, zrcala i dr. Nakit najčešće sadrži 80% srebra i 20% bakra [1, 2].



Slika 3. Pribor za jelo izrađen od srebra [4]



Slika 4. Srebrni nakit[4]

Široka upotreba u elektroindustriji razlog je tome što je srebro izuzetan vodič topline i elektriciteta, ono sadrži visoku reflektivnost (osobito u infracvrenom i vidljivom dijelu spektra) i veliku otpornost prema koroziji[1, 2].
Velike količine srebrovih soli pronašle su upotrebu pri izradi fotografijskog materijala, unatoč razvoju digitalne slike. Ostale važnije upotrebe srebra su: za lemljenje (spajanje jednog metala s drugim, najčešće sa slitinama srebra uz dodatak male

količine bakra ili titana), u stomatologiji kao srebro-kositar-živin ili srebro-kositar-bakar-živin amalgam), kao oksid u cinkovim baterijama velikog kapaciteta i ponekad kao jodid za poticanje oborina i sprječavanja tuče [1].
Ion srebra (Ag^+) ima baktericidno djelovanje, te iz tog razloga je poželjno vodu čuvati srebrnoj posudi kako bi ostala svježa. AgCl ima učinkovitije djelovanje za sterilizaciju vode, jer je u vodi znatno topljiviji od metalnog srebra [5].

2.2. MEDICINSKI TEKSTIL

Medicinski tekstil jedna je od najvažnijih podskupina tehničkog tekstila, a obuhvaća sve tekstilne proizvode i konstrukcije koje se koriste u medicini za higijenske namjene, rehabilitaciju i prvu pomoć [6].
S obzirom na primjenu medicinski tekstil možemo podijeliti u nekoliko skupina:

1. Tekstilni materijali koji se ne ugrađuju
Ovakvi materijali služe za vanjsku primjenu, odnosno kao zaštita od infekcija, sredstvo za apsorpciju krvi i eksudata, podloga za apliciranje lijekova i pospješivanje zacjeljivanja. Općenito to su zavoji, komprese, flasteri i slično [6].
Komprese pružaju zaštitu od infekcija, upijaju krv i druge tjelesne tekućine, posjpješuju zacjeljivanje, a u nekim slučajevima kroz njih se čak apliciraju lijekovi na ranu.
Adsorptivne komprese i tuferi imaju veliku vertikalnu adsorptivnost zahvaljujući poroznim celuloznim vlaknima. Njihova šupljina ovalnog oblika olakšava stvaranje i održavanje strukture finih pora koje su neophodne za visoki stupanj upijanja tekućina.
Funkcija zavoja je široka. Mogu biti elastični, neelastični, tkani, pleteni ili od netkanog tekstila. Najčešće služe kako bi držali kompresu na rani [6].

Tablica 3: Neimplantirani materijali [6]

Područja primjene	Vrsta vlakna	Vrsta proizvoda
Adsorpcijska kompresa za zbrinjavanje rane	pamučna, viskozna vlakna	Netkani tekstil
Dodirna obloga za ranu	Svilena, PA, CV, PE, kolagenska, alginatna vlakna	Pletivo, tkanina, netkani tekstil
Zavoji – jednostavni elastični/neelastični	Pamučna, CV, PA, elastomerna vlakna	Pletivo, tkanina, netkani tekstil
Gaze	Pamučna, PA vlakna	Tkanina, netkani tekstil
Tupferi	Pamučna, CV, drvna pulpa	Netkani tekstil



Slika 5. Upijajuća kompresa s aktivnim ugljenom [7]



Slika 6. Medicinski zavoj [8]



Slika 7. Medicinski flaster [9]

2. Materijali koji su sastavni dio složenih aparata (tzv. mehanički organi)
U ove materijale ubrajamo umjetne bubrege, pluća i jetra [6].

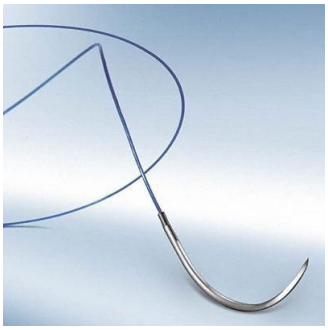
Tablica 4: Materijali koji su sastavni dio složenih aparata [6]

Područja primjene	Vrsta vlakana	Djelovanje
Umjetni bubreg	Šuplja viskozna vlakna, šuplja poliesterska vlakna, šuplja bakrena vlakna	Uklanja proizvode metabolizma iz krvi
Umjetna jetra	Šuplja viskozna vlakna, šuplja bakrena vlakna	Razdvaja i uklanja plazmu te dovodi svježu
Oksigenatori	Šuplja polipropilenska vlakna, šuplja silikonska vlakna, silikonska membrana	Uklanja ugljični dioksid iz krvi i dovodi svježi kisik

3. Ugradbeni tekstilni materijali (implantati)

Tablica 5: Implantati [6]

Područja primjene	Vrsta vlakna	Vrsta proizvoda
Biorazgradljivi kiruški konac	Kolagenska, polilaktidna, poliglikolidna vlakna	Pleteni, monofilament
Nerazgradljivi kiruški konac	PA, PES, PP, PE, teflonska, čelična vlakna	
Umjetni ligamenti	PES, GF vlakna	pleten
Srčane kljetke	PES vlakna	Pletivo, tkanina
Kardiovasklurani implatati, vaskularne proteze	PES, teflonska vlakna	Pletivo, tkanina
Umjetna koža	Hitinska vlakna	netkani
Implantati mekog tkiva, umjetne tetive	Teflonska, PES, PA vlakna	Tkanina, pleten



Slika 8. Kiruški konac s iglom [10]

4. Tekstil koji pokriva područje brige o zdravlju i higijeni bolničkog osoblja i pacijenata (kiruška odjeća, različiti brisači, posteljina i slično) [6].



Slika 9. Tekstil koji pokriva područje brige o zdravlju i higijeni (kiruška odjeća, maske, kape, rukavice, posteljina) [11]

Tekstilije koje se primjenjuju za medicinski tekstil ne smiju biti toksične, alergijske i kancerogene, te moraju imati mogućnost sterilizacije, a da im se pri tome ne promijene fizikalna i kemijska svojstva. S obzirom na trajnost materijale koje koristimo za medicinski tekstil možemo podijeliti na biorazgradljive materijale i materijale koji nisu biorazgradljivi. Biorazgradljivost je osobito važna kod tekstilija za implantate. Biorazgradljivi materijali se apsorbiraju u tijelu kroz 2-3 mjeseca nakon implantiranja. Biorazgradljivi materijali su viskoza, kolagen, pamuk, alginat i drugi. Materijale koji nisu biorazgradljivi tijelo sporo apsorbira. Potrebno je više od šest mjeseci kako bi došlo do njihove degradacije. To su: PP, PES, PTFE, ugljikova, metalna vlakna i druga [6].

Za efikasnos primjenjivanje u liječenju, medicinske tekstilije moraju ispunjavati slijedeće uvjete:

- sigurnost u primjeni, uz mogućnost kemijske ili toplinske sterilizacije
- dobra fizikalno-mehanička svojstva i postojanost oblika i dimenzija
- dobra apsorpcijska svojstva tekućina i izlučevina
- da su proizvedene od bio uskladivih sirovina i da ne djeluju štetno na organizam
- brza i efikasna primjena sa specifičnom prilagodbom
- mogućnost racionalne i jeftine proizvodnje [6].

2.2.1. ANTIMIKROBNE OBRADE TEKSTILA

Tekstilije od prirodnih materijala osjetljive su na djelovanje mikroorganizama (služe im kao izvor hrane i energije, osobito u toplim i vlažnim uvjetima koji im pogoduju. Materijali posljedično gube uporabna svojstva i dolazi do mogućnosti kolonizacije patogenih klica s bolesnika i okoliša, što dovodi do bolničkih infekcija [6].
Zahtjevi:

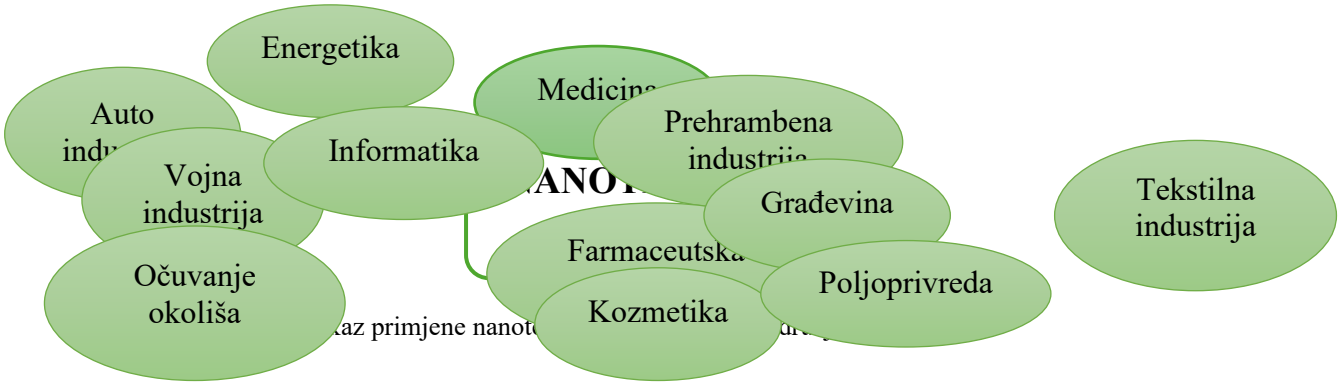
- obrada tekstila ne smije ugrožavati korisnika (citotoksičnost, iritacija, alergije i dr.)

- obrada ne smije uništiti prirodnu floru nepatogenih mikroorganizama koji se nalaze na koži i predstavljaju prirodnu zaštitu od patogenih klica
- trajnost obrade (pranje, kemijsko čišćenje, sterilizacija i dr.)
- ne smiju se mijenjati tekstilna svojstva [6].

Na tržištu je moguće naći brojna sredstva od kojih razlikujemo biocide i biostate. Biocidi potpuno uništavaju ciljanje mikroorganizme, dok biostati samo smanjuju, odnosno inhibiraju njihov rast. Većina komercijalnih antimikrobnih sredstava su biocidi. To su naprimjer, metali i metalne soli (srebro) koje deaktiviraju proteine, triklosan (2,4,4-triklor-2-hidroksidifenileter), poliheksametilenbigvanid (PHMB), te kvaterne amonijeve soli koje izazivaju oštećenje staničnih membrana. Oni djeluju na staničnu stjenku ili propusnost stanične membrane denaturiranjem proteina [6].

2.3. NANOTEHNOLOGIJA

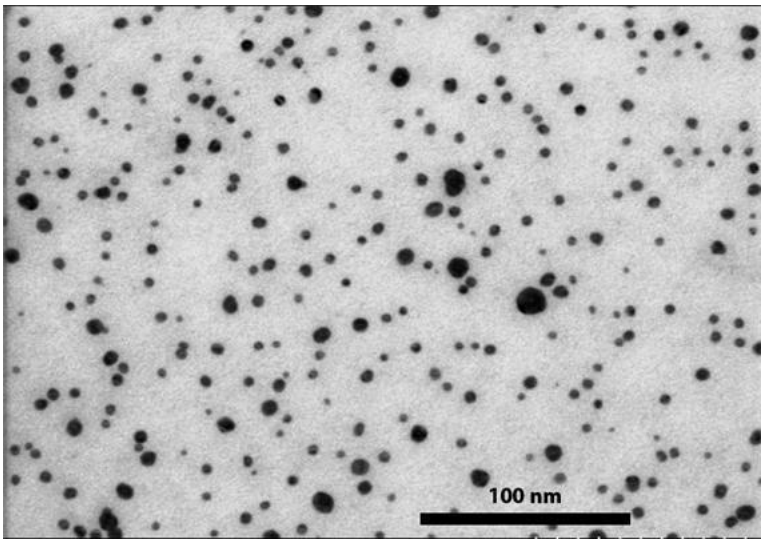
Nanotehnologija je znanost koja proučava svojstva materije na nanoskali [12]. Prefiks „nano“ dolazi od grčke riječi „nannos“ što prevodimo kao „nešto sićušno“, a odnosi se na čestice reda veličina između 1 do 100 nanometara. Zbog izrazito male površine, nanočestice posjeduju neka nova svojstva, koja mogu unaprijediti život ljudi u različitim područjima, poput medicine, tehnologije materijala, elektronike, zaštite okoliša, ali i negativno utjecati na ljude i okoliš [13].



Slika 11. Prikaz veličine nanočestica u odnosu na druge veličine [14]

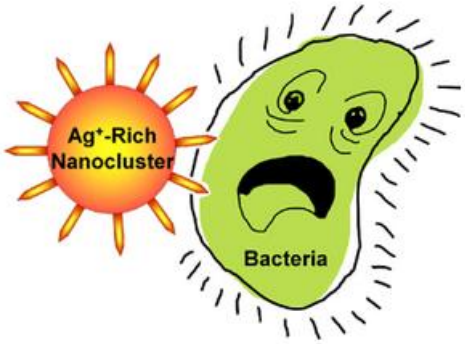
2.3.1. NANOČESTICE SREBRA

Nanočestice srebra, ali i drugih metala imaju karakteristična fizikalna, kemijska, biološka i optička svojstva u odnosu na „standardne“ kemikalije. Zbog izrazito male veličine, a pod utjecajem kemijskog sastava i površinske strukture mogu im se modificirati različita svojstva, poput topljivosti, oblika i sklonosti agregiranju [15].



Slika 12. Mikroskopski prikaz nanočestica srebra [16]

Zbog raznih svojstava nanočestice srebra imaju vrlo raširenu primjenu i upotrebu u raznim područjima, biomedicini, energiji, agronomiji i transportu. Njihova primjena se našla i u SERS spektroskopiji, za detekciju DNA slijedova, laserskoj desorpciji, ionizacijskoj masenoj spektrometriji peptida, kolorimetrijskom određivanju histina i herbicida, identifikaciji bakterija, ali i mnogim drugim područjima. U industriji se koriste kao katalizatori, a srebrne žice od nanomaterijala služe kao nanokonektori i nanoelektrode za elektroničke uređaje. Zahvaljujući antibakterijskom učinku, danas se primjenjuju u tekstilu, šamponima, filterima za zrak, premazima na hladnjacima i perilicama rublja, spremnicima za hranu i dr. [15]. Znanstvenici su dokazali da je antibakterijski učinak nanočestica srebra posljedica neprekidnog oslobađanja slobodnih iona srebra iz nanočestica [17].



Slika 13. Antibakterijski učinak nanočestica srebra [17]

Veliku primjenu nanočestice srebra pronašle su u medicini, zbog svojih antimikrobnih svojstava, te se upotrebljavaju za liječenje opeklina, ali i kao presvlake na kiruškim instrumentima i implantacijskim spravama. Primjenjuju se također kao biosenzori za detektiranje *E. Colli* u mlijeku i sokovima [18].

Tablica 6: Primjena nanočestica srebra u medicinskim proizvodima [19]

Područje	Primjeri
Anesteziologija	Impregnacija maski za disanje, endotrahealne

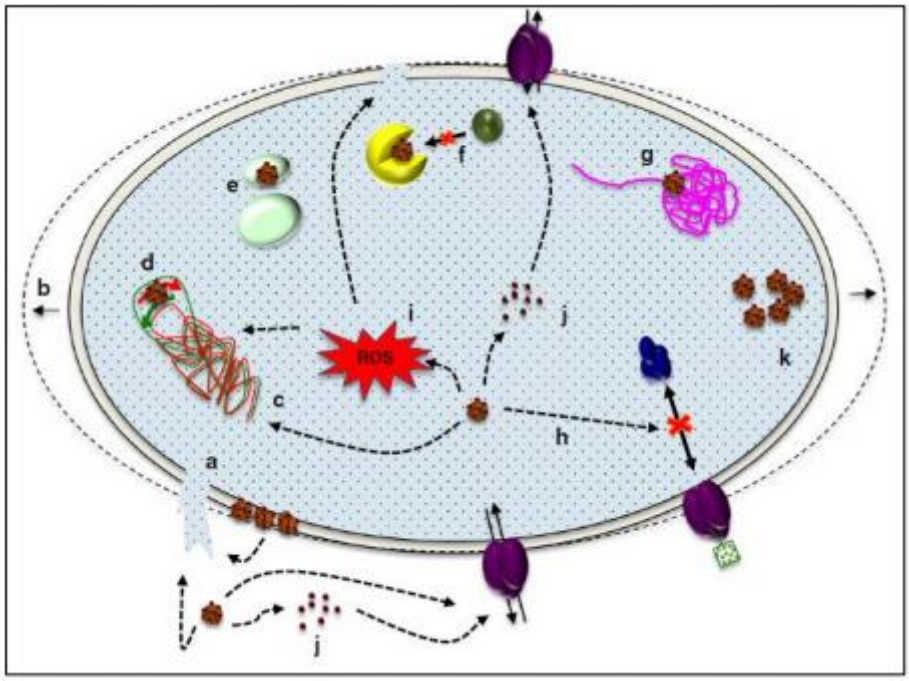
	cijevi za mehaničku ventilacijsku pomoć
Kardiologija	Impregnacija katetera za praćenje
Stomatologija	Aditivi u dentalnim materijalima, srebrom punjene SiO_2 nanokompozitne smole
Dijagnostika	Biodetekcija, ultraosjetljive i ultrabrze platforme za kliničke testove za dijagnozu infarkta miokarda, fluorescentno opažanje RNA
Dostava lijekova	Udaljenom laserskom zrakom inducirani otvor mikrokapsula
Očna njega	Prevlaka na kontaktnim lećima
Vizualizacija	Nanokompoziti za stanično obilježavanje i vizualiziranje
Neurokirurgija	Impregnacija katetera za drenažu cerebrospinalne tekućine
Ortopedija	Aditivi u cementima za kost, implantati za zamjenu zglobova, ortopedske čarape
Palijativa	Superapsorbirajući hidrogel za materijale za inkontinenciju
Farmaceutici	Tretmani za dermatitis, ulcerozni kolitis i akne, inhibicija HIV-1 replikacije
Kirurgija	Impregnacija bolničkog tekstila (kiruške odore, maske...)
Urologija	Impregnacija kiruške mreže za zdjeličnu rekonstrukciju

2.3.2. ANTIMIKROBNA AKTIVNOST NANOČESTICA SREBRA

Inhibirajuće djelovanje srebra i njegovih spojeva na više od 650 različitih vrsta mikroorganizama, od bakterija i gljivica (Aspergillus, Candida, Saccharomyces) , do virusa kao što je HIV, danas je i znanstveno utvrđeno. Međutim, saznanja o njegovim antimikrobnim svojstvima sežu u daleku prošlost kada se osim u svakodnevnoj upotrebi (u obliku posuđa) , koristi i u medicinske svrhe. Drugim riječima, do otkrića penicilina, srebro je korišteno kao antimikrobni agens [20, 21].
Upravo zbog sposobnosti izvanredne obrane od širokog spektra mikroorganizama, nanočestice srebra u novije vrijeme mnogim znanstvenicima postaju predmet istraživanja. Provedena istraživanja pružaju različite podatke, što se može pripisati strukturalnim razlikama bakterijskih vrsta, veličini i obliku čestica, veličini inokuluma, vremenu ekspozicije ili mediju korištenom tijekom analize antibakterijske učinkovitosti. Njegova inhibicijska djelovanja zabilježena su i na Gram–pozitivnim *(Bacillus cereus, Bacillus lichenifromis, Brevibacterium casei, Lactobacillus fermentum, Staphylococcus aureus, Streptomyces sp.)*, ali i Gram–negativnim bakterijama *(Enterobacter sp., Escherichia coli, Ureobacillus thermo sphaerinus)*. Navedena svojstva različitog djelovanja, omogućila su primjenu srebra u biomedicini, razvoju lijekova, pročišćavanju vode i zraka [22].

Mehanizam antimikrobne aktivnosti
Ionizirani oblik srebra, iz kojeg proizlaze sva njegova svojstva, omogućava mu da bez obzira na inertnost, u vlažnoj okolini otpušta ione. Zbog toga svaki oblik srebra može poslužiti kao izvor iona. Predloženi mehanizam pretpostavlja da Ag^+ ima sposobnost formiranja kompleksa s nukleinskim kiselinama tako da Ag^+ ion ulazi u ulazi u stanicu i interkalira se između parova baza ometajući vodikove veze između DNA lanaca uzrokujući denaturaciju. Nastavno na inhibirajuće djelovanje, ioni srebra mogu mijenjati trodimenzionalnu strukturu proteina interferirajući s disulfidnim vezama glikoproteinskog/proteinskog sadržaja, čineći ih nefunkcionalnima u mikroorganizmima kao što su bakterije, gljivice i virusi [20].
Elektrostatska privlačnost s bakterijskom stanicom nanočestice srebra čini najprikladnijim baktericidnim agensom. Neke znanstvene studije pretpostavljaju sposobnost prihvaćanja nanočestica za površinu stanične membrane što uzrokuje promjene u staničnoj permeabilnosti, osmoregulaciji, transportu elektrona i respiratornoj funkciji. Akumuliranjem nanočestica srebra na vanjskoj površini stanične membrane dolazi do prodiranja u stanicu, što uzrokuje oštećenja na samoj membrani. Vezanjem za tiolnu skupinu –SH, atomi srebra tvore stabilnu S-Ag vezu uzrokujući deaktivaciju enzima u staničnoj membrani koji imaju ulogu u proizvodnji energije i transportu iona [20, 23].
Stjenka Gram-pozitivnih bakterija otpornija je na Ag^+ od stjenke Gram-negativnih bakterija, zahvaljujući peptidoglikanu kojeg izgrađuju polisaharidni linearni lanci povezani kratkim peptidama. Takva građa čini ju negativnije nabijenom, zbog čega je omogućeno usporavanje djelovanja nanočestica srebra, što je i dokazano na *Staphylococus aureus* [23, 24].

Predložen je i mehanizam koji se osvrće na interakciju molekula srebra s biološkim makromolekulama (enzimi ili DNA) proizvodnjom slobodnih radikala ili kroz mehanizam oslobađanja elektrona. Nanočestice srebra izazivaju inhibiciju sintezu stanične stjenke i proteina, što dovodi do curenja ATP-a [20].



Slika 14. Model mogućih interakcija nanočestica srebra s bakterijom [25]
(Nanočestice srebra (a) prihvaćaju se za staničnu membranu uzrokujući nastanak pora. Iskrivljavanje morfologije stanice (b). Lom dsDNA (c). Inhibicija DNA replikacije (d). Interakcija s 30S ribosomima (e). Inaktivacija vitalnih enzima (f). Denaturacija proteina (g). Modulacija stanične signalizacije (h). Nastanak ROS (i) koji utječu na DNA i staničnu membranu. Otpuštanje srebrovih iona (j) koji utječu na normalnu funkciju membranskih proteina. Akumulacija u letalnim koncentracijama (k).)

2.3.3. NANOČESTICE SREBRA U MEDICINI

Velika rizičnost zaraze infekcijom unutar bolnice zbog otpornosti patogena, postao je veliki problem javnog zdravstva koji je zahtjevao razvoj nove razine obrane. Zahvaljujući dugoj povijesti srebra kao antiseptika i dezinfekcijskog sredstva, opasnosti su bitno umanjene. Kako bi se spriječilo nastajanje biofilma, kateteri se prekrivaju nanočesticama srebra [20].
Koriste se i kao aerosol i uklopljene u polimetalmetakrilat (PMMA) poznat pod nazivom *„bone cement"*. Sintetiziranjem s antibioticima (penicilin, amoksicilin, klindamicin i dr.), nanočestice srebra pojačavaju antibakterijsko djelovanje, što je dokazano istraživanjem levofloxacinom na *B. subtilis, S. aureus, P. aeruginosa i E. Coli. A. baumannii* AIIMS7, inače rezistentna na 10 antibiotika, u prisutnosti srebra postala je osjetljiva na njih 7. Ovakva saznanja od velike su važnosti zbog sve veće rezistentnosti bakterija i smanjenja doze prilikom terapije antibiotikom [21, 24].
Nanočestice srebra djeluju kroz nekoliko mehanizama, od spomenutog razaranja stanične membrane: inaktivacije i denaturacije enzima i proteina, restrukturiranje DNA, nastanak reaktivnih kisikovih jedinki (ROS), oksidativni stres, curenje ATP-a te moduliranje stanične signalizacije. Zbog višestrukih sposobnosti izvrsni su borci protiv velikog broja mikroorganizama jer ih prisiljavaju na razvoj većeg broja mutacija. Ipak, izlaganje bakterija nanočesticama srebra ne smije biti konstantno zbog rezultata studija koji ukazuju stjecanje potpune rezistentnosti nakon određenog broja generacija (u slučaju *E. Coli* 225 generacija) [25].

2.3.4. TOKSIKOLOGIJA NANOČESTICA SREBRA

Osim povoljnih učinaka, nanočestice srebra mogu izazvati i neke toksične, upravo zbog svojih posebnih kemijskih i fizičkih svojstava. U skladu s tim, razvila se posebna grana toksikologije koja se bavi proučavanjem odnosa nanočestica s biološkim

sustavima, odnosno proučavanjem i objašnjavanjem veze između fizikalnih i kemijskih svojstava nanočestica i toksičnih učinaka, *nanotoksikologija* [26].

Nanočestice mogu doći u interakciju sa stanicama i općenito živim organizmima na drugačiji način od ostalih malih molekula. Čestice koje su manje od 100 nm mogu ući u stanicu, manje od 40 nm mogu ući u jezgru, a čestice manje od 35 nm mogu proći krvno-moždanu barijeru [27].

Izloženost ljudi nanočesticama može biti putem različitih unosa, disanjem, gutanjem itd.

Biološka toksičnost nanočestica srebra pripisuje se slijedećim karakteristikama:

- kemijski sastav čestice povećava reaktivnost
- topljivost, u interakciji s komponentama biološkog medija (aminokiselina i proteina) može izazvati toksičnost
- visoki omjer površine i volumena, povećava interakcije s okolnim molekulama, čime se neizravno povećava toksičnost
- hidrofobnost može omogućiti česticama ulazak u interakciju s proteinima i staničnim membranama
- komplementarnost nanostruktura može prouzročiti inhibiciju enzimske aktivnosti
- površinski naboj koji sudjeluje u elektrostatskim interakcijama, a koji je karakteriziran potencijalom, važan je faktor kod stvaranja agregata, te u interakciji nanočestiva i stanica, utječe na količinu adsorbiranih proteina na površini čestice
- mogućnost adsorpcije bimolekula dovodi do učinka „ Trojanskog konja“ (unos stranih čestica u stanicu, koje na sebi imaju adsorbiranu biomolekulu)
- prilagodba inertne čestice u tijelu može pokrenuti stvaranje tkiva oko stranog tijela i dovesti do nastanka ožiljka [26].

Upravo zbog toksičnih svojstava nanočestica, za područje tekstila, bilo bi poželjno dodati vrijednosti za nanočestice metala u standardiziranu tablicu oko tex standarda.

Tablica 7: Prikaz dopuštenih vrijednosti prema STANDARD 100 by OEKO-TEX® (prvi dio) [28]

Product Class / Produktklasse	**I** Baby	**II** in direct contact with skin / mit Hautkontakt	**III** with no direct contact with skin / ohne Hautkontakt	**IV** Decoration material / Ausstattungsmaterialien
pH value / pH-Wert[1]				
	4.0 - 7.5	4.0 - 7.5	4.0 - 9.0	4.0 - 9.0
Formaldehyde, free and partially releasable / Formaldehyd, freies und teilweise abspaltbares [mg/kg]				
Law 112	n.d.[2]	75	300	300
Extractable heavy-metals / Extrahierbare Schwermetalle [mg/kg]*				
Sb (Antimony / Antimon)	30.0	30.0	30.0	30.0
As (Arsenic / Arsen)	0.2	0.2	0.2	0.2
Pb (Lead / Blei)	0.2	0.2[3]	0.2[3]	0.2[3]
Cd (Cadmium)	0.1	0.1	0.1	0.1
Cr (Chromium / Chrom)	1.0	1.0	1.0	1.0
Cr(VI)	< 0.5			
Co (Cobalt)	1.0	1.0	1.0	1.0
Cu (Copper / Kupfer)	25.0[4]	50.0[4]	50.0[4]	50.0[4]
Ni (Nickel)[5]	1.0[6]	1.0[7]	1.0[7]	1.0[7]
Hg (Mercury / Quecksilber)	0.02	0.02	0.02	0.02
Zn (Zinc / Zink)	750	750	750	750
Mn (Manganese / Mangan)	90.0	90.0	90.0	90.0
Heavy metals in digested sample / Schwermetalle im Aufschluss [mg/kg][8]*				
Pb (Lead / Blei) at metallic material / bei metallischen Material	90.0	90.0	90.0	90.0
Pb (Lead / Blei) at plastic, coatings etc. / bei Kunststoffen, Beschichtungen etc.	75.0	75.0[3]	75.0[3]	75.0[3]
Cd (Cadmium)	40.0	40.0[3]	40.0[3]	40.0[3]

Tablica 8: Prikaz dopuštenih vrijednosti prema STANDARD 100 by OEKO-TEX® (drugi dio) [28]

Product Class / Produktklasse	I Baby	II in direct contact with skin / mit Hautkontakt	III with no direct contact with skin / ohne Hautkontakt	IV Decoration material / Ausstattungsmaterialien
Pesticides / Pestizide [mg/kg][9,10]				
Sum / Summe[10]	0.5	1.0	1.0	1.0
Chlorinated phenols / Chlorierte Phenole [mg/kg][10*]				
Pentachlorophenol / Pentachlorphenol (PCP)	0.05	0.25	0.25	0.25
Tetrachlorophenols / Tetrachlorphenole (TeCP), Sum / Summe	0.05	0.25	0.25	0.25
Trichlorophenols / Trichlorphenole (TrCP), Sum / Summe	0.2	1.00	1.00	1.00
Dichlorophenols / Dichlorphenole (DCP), Sum / Summe	0.50	1.00	1.00	1.00
Monochlorophenols / Monochlorphenole (MCP), Sum / Summe	0.50	1.00	1.00	1.00
Phthalates / Phthalate [w-%][11*]				
Sum / Summe[10]	0.025	0.025	0.025	0.025
Organic tin compounds / Zinnorganische Verbindungen [mg/kg][10*]				
TBT, TPhT	0.5	0.5	0.5	0.5
DBT, DMT, DOT, DPhT, DPT, MBT, MOT, MMT, MPhT, TeBT, TeET, TCyHT, TMT, TOT, TPT	0.5	0.5	0.5	0.5
Other chemical residues / Andere Rückstandschemikalien				
OPP [mg/kg][10]	10	10	10	10
Cancerogenic Arylamines / Krebserregende Arylamine [mg/kg][10,12,13]	< 20	< 20	< 20	< 20
Aniline / Anilin [mg/kg][10,14]	100	100	100	100
SCCP [mg/kg][10*]	50	50	50	50
TCEP [mg/kg][10]	10	10	10	10
Bisphenol A [w-%][10]	0.025	0.025	0.025	0.025
DMFu [mg/kg][10]	0.1	0.1	0.1	0.1
Phenol [mg/kg][10]	20	50	50	50
Quinoline / Quinolin [mg/kg][10]	u.o. / u.B.[15]	u.o. / u.B.[15]	u.o. / u.B.[15]	u.o. / u.B.[15]
Colorants / Farbmittel [mg/kg]*				
Cleavable cancerogenic arylamines / Abspaltbare krebserregende Arylamine[10,13*]	< 20			
cleavable Aniline / abspaltbares Anilin[10,14]	100			
Carcinogens / Krebserregende[10*]	< 20			
Allergens / Allergisierende[10*]	< 20			
Others / Andere[10*]	< 20			
Navy Blue[10]	not used / nicht verwendet			

2.4. SPEKTROMETRIJA

Spektrometrija je grana analitičke kemije koja se bavi proučavanjem međudjelovanja elektromagnetskog zračenja i tvari, čime se određuje kemijski sastav i struktura tvari, dok je spektroskopija grana fizike koja proučava efekte vezane uz emisiju i apsorpciju elektromagnetskog zračenja. Tako nastali spektri, karakteristični su za određenu tvar. U svrhu kvalitativnih i kvantitativnih ispitivanja tvari, spektrometrija koristi apsorpciju, emisiju ili rasipanje elektromagnetskog zračenja. Spektrometrijom je moguće ispitivati različite tvari: atome, molekule, ione atoma ili molekula te čvrste tvari [29].

Pojave u spektrometriji:

- Apsorpcija: prijenos energije svjetlosti (fotona) na atom ili molekulu, pri čemu dolazi do prelaska iz osnovnog u pobuđeno stanje.
- Emisija: dovođenjem energije dolazi do pobuđivanja elektrona na viši energetski nivo, te u vrlo kratkom vremenu uz povratak u osnovno stanje emitiraju energiju.
- Fluorescencija: unutar vidljivog dijela spektra, odvija se emisija zračenja [29].

Osnovni zakoni svjetlosti

Svjetlost se najprije širi u prostoru, zatim pada na pravilnu plohu materijala od koje se odbija (reflektira), te prolazi kroz glatku pravilnu plohu između dva prozirna sredstva i u njoj se lomi i reflektira. Pojava svjetlosti, obuhvaćena je zakonima: širenja svjetlosti, refleksije, refrakcije i povratka svjetlosti kroz sustav [29].

Valno-čestična svojstva svjetlosti

Elektromagnetsko zračenje predstavlja vrstu energije koja izrazito velikom brzinom prolazi prostorom, a sastoji se od fotona koji imaju valna svojstva. Foton se sastoji od oscilirajućeg električnog polja (E) i oscilirajućeg magnetskog polja (M) koja su međusobno okomita i okomita na smjer širenja [29].

Elektromagnetsko zračenje karakteriziraju frekvencija i valna duljina:

$\Delta E = h \cdot v$ [29] $v = c / \lambda$ [29]

ν = frekvencija

λ = valna duljina

c = brzina svjetlosti (3 · 1010 cm/s)

E = energija

h = Planckova konstanta (6.6 · 10-27 erg sec) [29].

S obzirom na energiju koju posjeduju, fotoni se klasificiraju u različita područja spektra [29].

Beer-Lambert-ov zakon

Prolaskom bijelog svjetla (vidljivi dio elektromagnetskog zračenja) kroz obojenu supstancu, dolazi do apsorpcije dijela zračenja. Boja koju vidimo nastaje kada preostali dio zračenja prolazi kroz supstancu, a predstavlja komplementarnu boju apsorbiranom području valnih duljina. Kod supstanci koje nisu prozirne, boja koju vidimo predstavlja reflektirani dio upadnog zračenja (bijelog svijetla) [29].

Ovaj zakon opisuje apsorpciju zračenja:

$A = a\lambda \cdot b \cdot c$ [29]

A = apsorbancija

aλ = apsorptivnost

b = duljina puta zračenja kroz uzorak u cm

c = analitička koncentracija [29].

Eksperimentalna ispitivanja provode se mjerenjem transmitancije, T. Transmintanciju definiramo kao mjeru za količinu neapsorbiranog zračenja [29].

$$T = P / P_0 \quad [29]$$

P = intenzitet propuštenog zračenja kroz uzorak

P_0 = intenzitet ulaznog (početnog) zračenja [29].

Odnos između A i T:

$$A = - \log (T) = - \log (P / P_0) \quad [29]$$

Spektrometar

Analitički instrumenti za apsorpcijsku, emisijsku i fluorescencijsku spektroskopiju su vrlo slični, a sastoje se od pet elemenata: stabilnog izvora energije zračenja, selektora valnih duljina koji omogućuje izdvajanje određenog valnog područja, jednog ili više spremnika za uzorke, detektora zračenja ili pretvornika energije zračenja u mjerljiv signal (najčešće električne) te procesora signala i uređaja za njegovo očitanje. Različite spektroskopije imaju različite izvore zračenja, ali za svako snimanje spektra potrebno je:

1. Izvor zračenja

Elektromagnetsko zračenje se usmjerava iz izvora, na uzorak, koji može apsorbirati, raspršiti ili reflektirati svjetlo. Ako uzorak emitira zračenje, izvor zračenja je sam uzorak. Izvor može biti: Kalorimetrija- žarulja; UV – VIS – halogena lampa za VIS , a deuterijska za UV; ICP OES – plazma; AAS- šuplja katodna lampa [29].

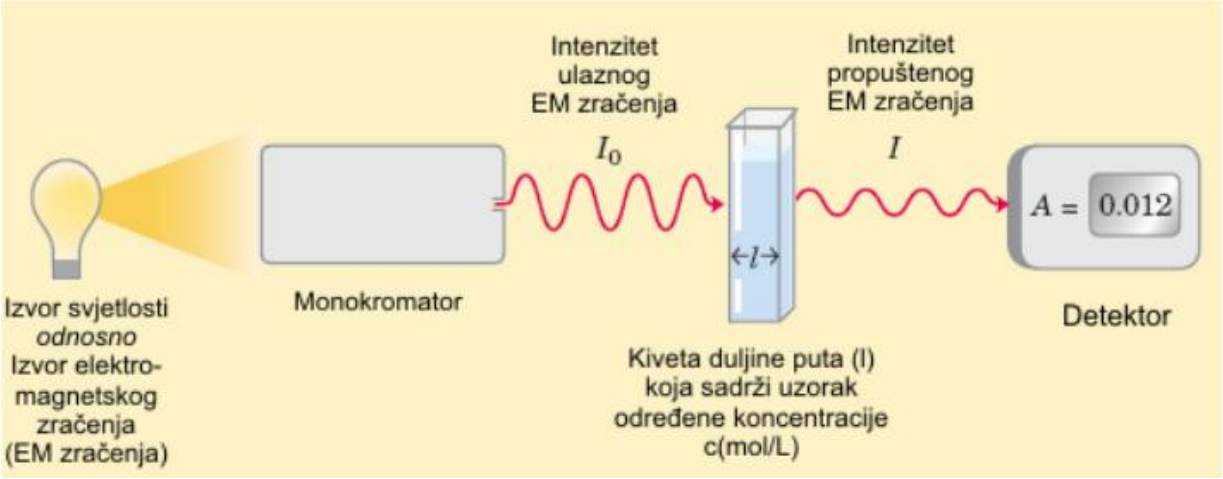
2. Optički dijelovi

Zračenje sa uzorka se odvodi prema monokromatoru, koji propušta samo jednu valnu duljinu prema detektoru. Zadatak optičkih dijelova, selektora valnih duljina je sužavanje mjernog područje od uske vrpce koju uzorak apsorbira. Selektor koji bi mogao izdvojiti zračenje samo jedne valne duljine ne postoji, već se izdvaja skupina valnih duljina kojnazivamo vrpca. Osnovni tipovi selektora su monokromatori i filtri, koji mogu biti Kontinuirani (prizma i rešetke) ili Diskontinuirani. Ćelije ili kivete naziv je za posebne spremnike za uzorke koji se koriste uz njih. Takvi spremnici moraju imati prozirne prozore u određenom spektralnom području. Kivete ili ćelije mogu biti od kvarcnog stakla (za ultraljubičasto područje), silikatnog stakla (za područje između 350 – 2000 nm) ili plastične posude (za vidljivo područje). Materijal koji se koristi za infracrveni dio spektra je kristalinični NaCl [29].

3. Mjesto unošenja uzorka

4. Detektor

Uloga detektora je pretvaranje primljenog zračenja u signal, koji se zapisuje kao spektar. Najčešće u upotrebi su fotomultiplikatori i silicijske fotodiode [29].



Slika 18. Glavne komponente spektrofotometra [31]

Molekulska apsorpcijska spektroskopija
Molekulska spektroskopija temelji se na aposrbciji ultraljubičastog, vidljivog i infracrvenog zračenja, a svoju široku upotrebu pronašla je u identifikaciji i određivanju mnogih organskih i anorganskih vrsta. Infracrvena apsorpcijska spektroskopija primjenjuje se za određivanje strukture anorganskih i organskih spojeva. Također, u današnje vrijeme predviđa se njezina uloga u kvantitativnoj analizi, osobito za određivanje zagađivača (polutanata) u okolišu. Ultraljubičasta i vidljiva apsorpcijska spektroskopija koristi se za kvantitativna određivanja organskih i anorganskih tvari u kemijskim i kliničkim laboratorijima. Molekulske fluorescencijske metode se manje primjenjuju od apsorpcijskih metoda, ali nikako nisu manje važne, upravo zbog visoke selektivnosti i izuzetne osjetljivosti. Ove metode koriste se poprilično u kvantitativnoj analizi bioloških i biokemijskih molekula [32].

Ultraljubičasta i vidljiva apsorpcijska spektroskopija (UV-VIS)
Temelji se na mjerenju količine apsorbirane svjetlosti u UV (190-380 nm) i vidljivom području (380-800 nm). UV i vidljivo zračenje posjeduje dovoljnu količinu energije da vanjske elektrone podigne na viši energijski nivo. Primjenjuje se za kvantitativnu analizu molekula ili anorganskih kompleksa u otopinama [29].

Postoje razne vrste spektroskopija:
• Spektroskopija vidljivog zračenja
• Spektroskopija infracrvenog zračenja
• Ramanova spektroskopija (raspršenje svjetla)
• Mikrovalna spektroskopija
• Spektroskopija dalekog ultraljubičastog zračenja
• Nuklearna magnetska rezonancija
• Elektronska spinska rezonancija
• Fotoelektronska spektroskopija
• Mößbauerova spektroskopija (gama zračenje) [29].
Ostale tehnike:
• masena spektrometrija
• akustička spektroskopija
• dielektrična spektroskopija
• mehanička spektroskopija i
• radiometrijske tehnike [29].

Ove tehnike nemaju veze s elektromagnetskim spektrom, ali kao rezultat tih metoda je spektar (maseni spektar, spektar zvučnih valova, spektar frekvencija električnog polja, spektar frekvencija mehaničkog naprezanja, spektar \alpha, \beta, \gamma, zračenja...), stoga ih uvjetno možemo ubrojiti u spektroskopiju [29].

2.5. EKSTRAKCIJA

Ekstrakcija je metoda izdvajanja tvari iz homogenih smjesa na osnovi njene različite topljivosti u različitim otapalima koja se međusobno ne miješaju. Kada se otopina neke tvari dovede u kontakt s drugim otapalom, zbog različite topljivosti, otopljena tvar će se raspodijeliti između njih. Postoje dvije osnovne vrste ektrakcija, ekstrakcija kapljevito-kapljevito i ekstrakcija čvrsto-kapljevito. Ekstrakcija slijedi Nernstov zakon raspodjele, koji glasi: „Tvar se raspodjeljuje između dva otapala tako da je omjer koncentracija te tvari pri nekoj temperaturi stalan, uz uvjet da se u oba otapala tvar nalazi u istom molekularnom obliku.“ [33].

Nernstov zakon raspodjele

Konstanta (koeficijent) raspodjele je odnos koncentracija tvari u otapalima A i B na određenoj temperaturi.

$$K=\frac{a_1}{a_2} \qquad [33]$$

a_1 i a_2 = aktiviteti otopljene tvari u obje otopine.

K= konstanta raspodjele koja ovisi o temperaturi, a može se izraziti i preko koncentracija otopine:

$$K=\frac{c_1}{c_2} \qquad [33]$$

Razdjeljivanje s obzirom na ukupnu koncentraciju neće slijediti Nernstov zakon ako u jednoj fazi otopljena tvar disocira ili se udružuje u veće molekule ili se zbiva neki drugi sporedni proces. Kod takvih složenih ravnoteža vrijedi sljedeći izraz:

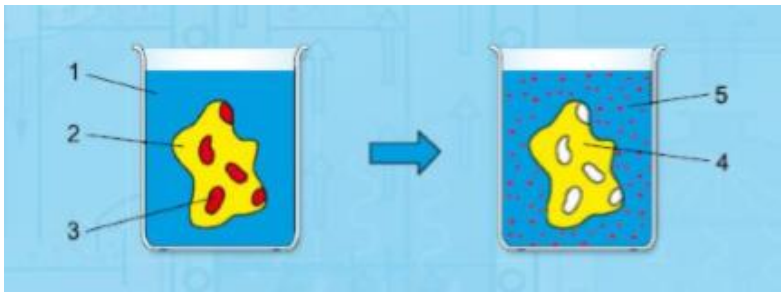
$$K=\frac{c_1}{c_2^n} \qquad [33]$$

Ekstrakcija kapljevito-kapljevito

Kod ekstrakcije kapljevito-kapljevito do raspodjele tvari dolazi između dvije kapljevite faze koje se u pravilu ne miješaju. Nakon razdvajanja otapala na dva sloja omjer koncentracija u otapalima je stalan, bez obzira na volumene otapala i količinu otopljene tvari (ravnoteža). Do prijelaza tvari dolazi na kontaktnoj površini dvaju otapala. Kako bi se povećala uspješnost i brzina ekstrakcije, kontaktnu površinu je potrebno povećati mućkanjem. Postupak ekstrakcije kapljevito-kapljevito provodi se u lijevku za odjeljivanje [33].

Ekstrakcija čvrsto-kapljevito

Postupak ekstrakcije tvari iz čvrstog materijala vodom naziva se izluživanje [34].



Slika 23. Ekstrakcija čvrsto-kapljevito [35]
(1-otapalo; 2-čvrsta faza, 3-topljive čestice; 4-osiromašena čvrsta faza; 5-otopina s otopljenim komponentama)

Provodi se u šaržnim i kontinuiranim ekstraktorima, tijekom čega čvrsta faza i otapalo dolaze u kontakt na dva načina. U prvom načinu otapalo struji kroz sloj čvrstih čestica, a u drugom se čvrste čestice unose u otapalo, gdje se uz odgovarajuće miješanje provodi odjeljivanje [34].

Odvija se u tri koraka:

1. Fazna promjena komponente koja prelazi iz čvrste u kapljevitu fazu (otapanje)
2. Difuzija otopljene komponente kroz otapalo koje ispunjava poroznu strukturu prema površini materijala.
3. Prijenos otopljene komponente u masu otapala [34].

Kod procesa ekstrakcije potrebno je voditi računa o tri osnovna pravila:
1. Kod ekstrakcije čvrstih tvari potrebno je povećati površinu uzajamnog djelovanja među fazama (usitnjavanje)
2. Kod ekstrakcije u sredini potrebno je povećati brzinu gibanja faza
3. Kako bi se povećala količina tvari, potrebno je produljiti vrijeme trajanja ekstrakcije [34].
Vrijeme trajanja ekstrakcije ovisi o nizu faktora (temperaturi, topivosti komponente u otapalu, površini uzorka koja je izložena otapalu, volumnom protoku otapala i viskoznosti otapala), a u cilju ga je skratiti te povećati prinos. Prije početka ekstrakcije, uzorak je potrebno usitniti i homogenizirati, a izbor otapala ovisi o vrsti i svojstvima komponente koju treba ekstrahirati. U skladu s tim, prilikom izbora otapala, potrebno je uzeti u obzir:

- polarnost
- reaktivnost (otapalo ne smije reagirati s ekstraktom, niti se razrjeđivati)
- viskoznost (niska viskoznost otapala)
- točku ključanja (što niža, kako bi olakšala odvajanje otapala od komponente)
- sigurnost pri upotrebi (nezapaljivo, neškodljivo za ljudsko zdravlje, ne šteti okolišu)
- stabilnost otapala na svjetlo, kisik i toplinu
- niska cijena
- mogućnost ponovne upotrebe [34].

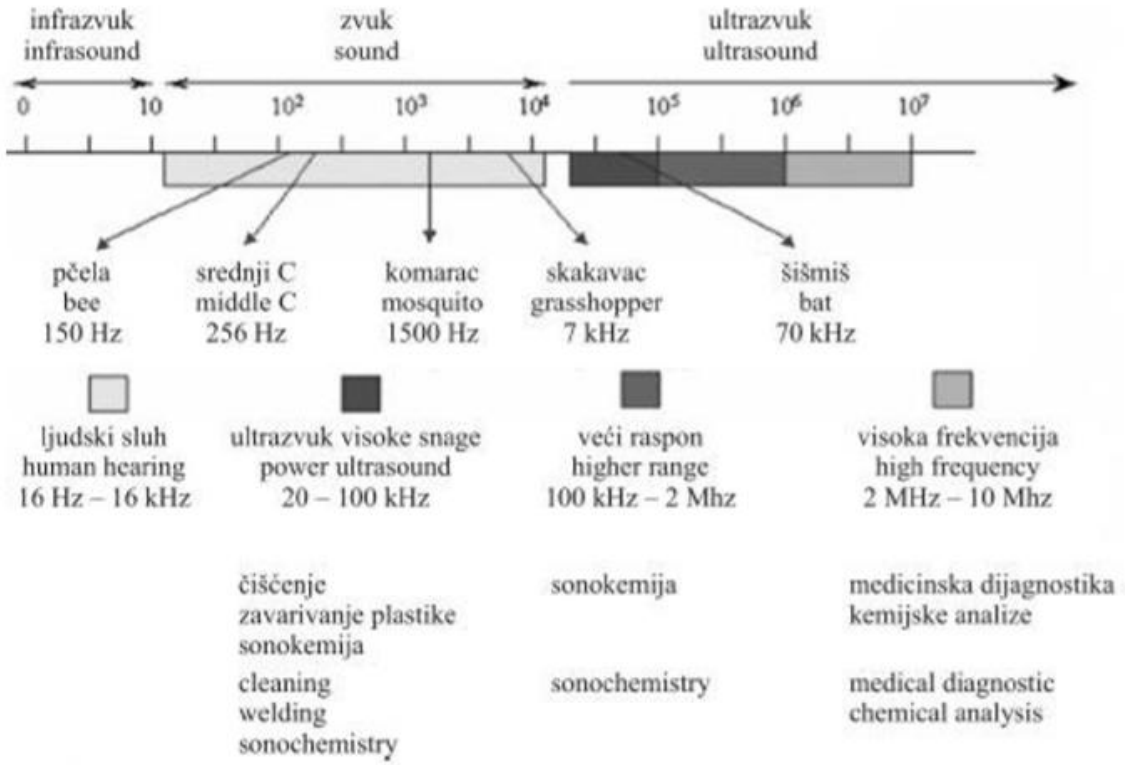
Zbog sve veće primjene ekstrakcija u mnogim tehnologijama, razvojem i istraživanjem došlo je do unaprijeđenja tehnika s ciljem skraćivanja vremena ekstrakcije i povećanja prinosa. Na taj način došlo je do razvoja i primjene ultrazvučne ekstrakcije, odnosno ekstrakcije potpomognute ultrazvukom [34].

2.6. ULTRAZVUK

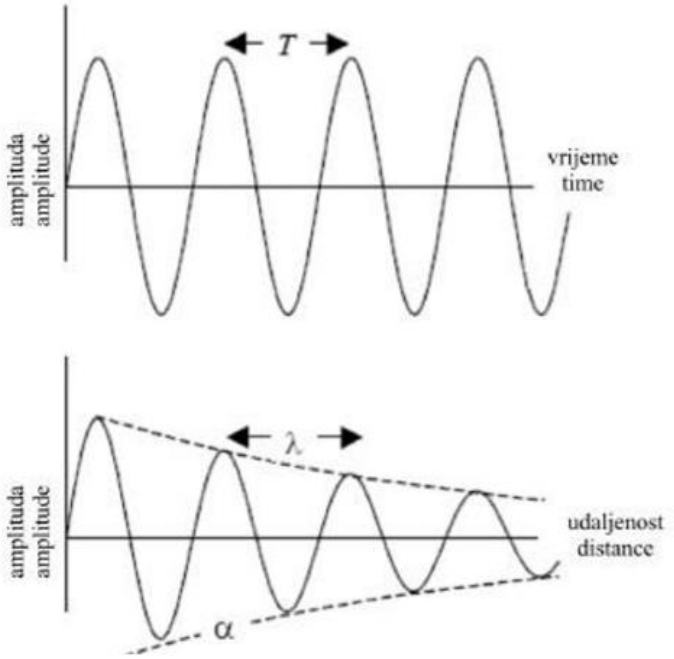
Najpovoljnije frekvencije ultrazvuka za primjenu su one koje su više od 20 Hz.
Karakteristike koje određuju zvučni val su: amplituda, A
frekvencija, f
valna duljina, l
koeficijent prigušenja, a
Zbog prigušenja, amplituda se smanjuje s porastom udaljenosti. Koeficijent prigušenja je mjera smanjenja ultrazvučnog vala nakon njegova prolaska materijalom, a može se definirati izrazom:

$$A = A_0 \cdot e^{-ax}$$

A_0 – početna amplituda zvučnog vala
x – prijeđena udaljenost
Adsorpcija i raspršivanje glavni su uzroci prigušenja. Uzrok adsorpcije je fizikalni mehanizam koji omogućuje pretvorbu ultrazvučne energije u toplinu. Raspršivanje se odvija u heterogenim materijalima kao što su emulzije, pjene i suspenzije [36].



Slika 24. Podjela zvuka prema frekvencijama [36]



Slika 25. Promjene amplitude ultrazvuka kod određenih položaja u materijalu (gore) te kod određenog vremena (dolje) [36]
T = udaljenost između susjednih maksimuma vala
l = valna duljina
a = koeficijent atenuacije (prigušivanja)

Ultrazvuk niske snage primjenjuje se za neinvazivnu detekciju, za karakterizaciju fizikalno-kemijskih svojstava materijala, te stimulaciju aktivnosti živih stanica, površinsko čišćenje hrane, utjecaj na enzime, ekstrakciju potpomognutu ultrazvukom,

emulgiranje, kristalizaciju, filtraciju, postupke sušenja i zamrzavanja i omekšavanja mesa. Intenzitet ultrazvuka niske snage je manji od 1 W cm^{-2} i frekvencije više od 100 kHz. Ultrazvuk niske snage posjeduje karakteristike koje ga čine prikladnim za ispitivanje strukturа [36].
Ultrazvuk visoke snage karakterizira intenzitet viši od 1 W cm^{-2}, odnosno raspon od 10 – 1000 W cm^{-2}, te frekvencija između 18 i 100 kHz. Ultrazvuk nižih frekvencija (20-100 kHz), a veće snage uzrokuje kavitaciju, te se smatra „snažnim ultrazvukom“. Primjenjuje se kod odzračivanja tekuće hrane, za induciranje reakcija oksidacije/redukcije, za ekstrakciju enzima i proteina, za inaktivaciju enzima i za indukciju nukleacije kod kristalizacije. Također, istraživanjem je dokazano da snažni ultrazvuk olakšava prijenos topline, te se zbog toga primjenjue kod emulgiranja, sterilizacije, ekstrakcije, odzračivanja, filtriranja, sušenja i pojačavanja oksidacije [36].

2.7. KAVITACIJA

Pojava u kojoj dolazi do stvaranja, rasta i snažnog rasprsnuća mjehurića ili praznina u tekućini kao rezultat fluktuacije tlaka, naziva se kavitacija [37].
Širenjem zvučnog vala kroz tekući medij stvaraju se longitudinalni valovi, pri čemu dolazi do izmjeničnih cikusa kontrakcije i ekspanzije, te ekspanzivnih vrtloga. Kao poslijedica oscilacije tlaka u mediju mjehurići osciliraju, te u fazi ekspanzije dolazi do njihovog porasta, koje je značajnije od njihovog smanjenja koje je rezultat kompresije [38]. Prestanak učinkovitog apsorbiranja energije, događa se kada mjehurić dosegne određenu kritičnu veličinu. Kritična veličina mjehurića ovisi o frekvenciji i mediju koji se primjenjuju [39]. Takvim ciklusnim fluktuacijama tlaka dolazi do stvaranja velikog broja udubljenja. Ciklusne fluktuacije nastaju povećanjem difuzije plina u mjehuriću tijekom ciklusa ekspanzije, uslijed povećanje površine mjehurića. U slučaju da energija ultrazvuka nije dovoljna kako bi se održala plinska faza, dolazi do sudaranja kondenziranih molekula velikom brzinom, pri čemu nastaju udarni valovi. Takvim udarnim valovima postižu se visoke temperature (do 5500 K) i tlakovi (do 100 MPa), te dolazi do promijene fizikalno – kemijskih svojstava molekula [40].
Frekvencija ultrazvuka ključan je faktor u stvaranju kavitacije. Frekvencije više od 1 MHz teško mogu dovesti do kavitacije, odnosno male su šanse za kavitaciju. Iznad frekvencije 2,5 MHz kavitacije nema. Osim frekvencije i intenziteta ultrazvuka, kavitacija ovisi i o svojstvima proizvoda poput viskoznosti medija, gustoći, površinskoj napetosti medija, prisutnim otopljenim plinovima itd. Temperatura je obrnuto proporcionalna početku kavitacije. Svojstva koja se odnose na broj atoma, molekula, iona u mediju, poput tlaka pare, površinske napetosti, viskoziteta i gustoće, utječu na intenzitet kavitacije koja se odvija u tekućem mediju. Energija bez koje je nemoguće formiranje mjehurića kavitacije u tekućem mediju, razmjerna je površinskoj napetosti i tlaku pare. Što je veća površinska napetost tekućine, energija potrebna za stvaranje kavitacijskih mjehurića biti će veća. Posljedično, energija udarnog vala koji nastaje kada mjehurić implodira, biti će veća. Svaka tekućina ima određenu temperaturu pri kojoj kavitacija ima najveću aktivnost [40].

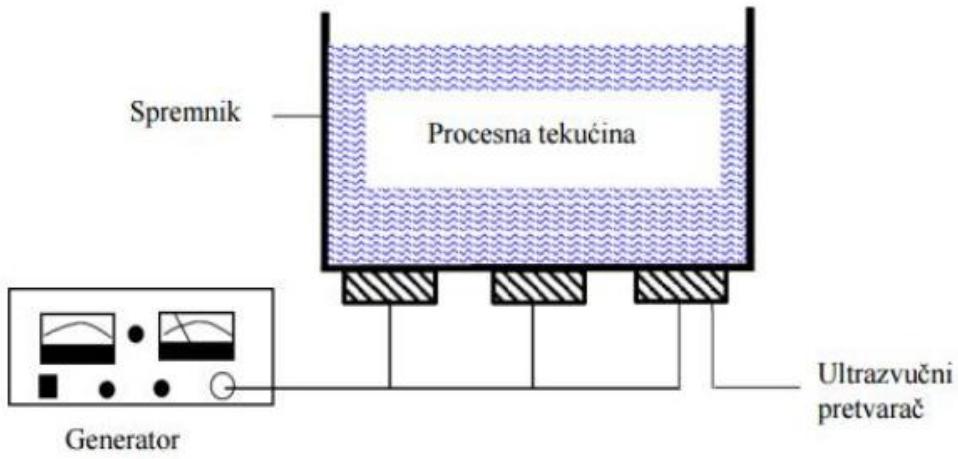


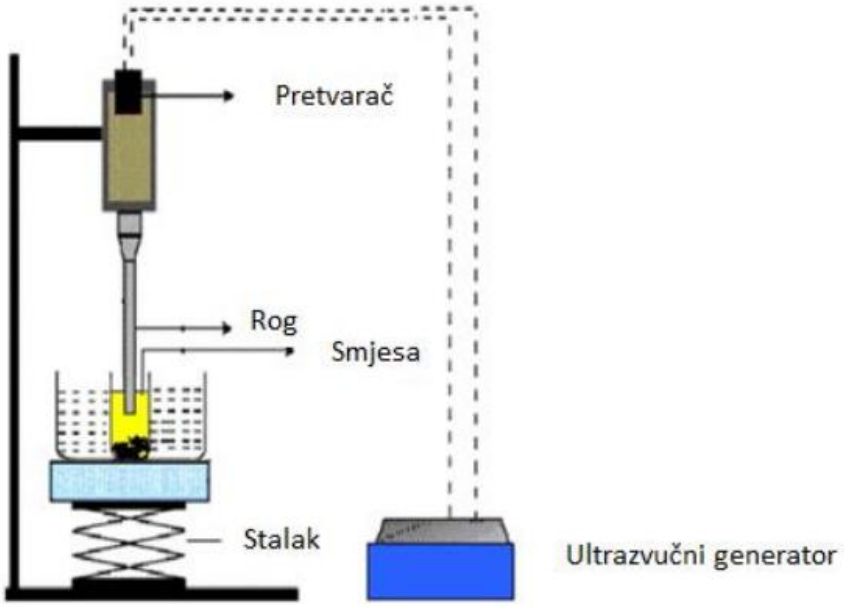
Slika 26. Nastajanje mjehurića kavitacije [41]

2.8. ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA

Ultrazvučnu ekstrakciju (engl. Ultrasound assisted extraction-UAE) definiramo kao ekstrakciju potpomognutu ultrazvukom. Njome se znatno skraćuje vrijeme trajanja procesa, povećava prinos te kvaliteta ekstrakta. Princip rada zasniva se na pojavi kavitacije, tijekom korištenja ultrazvuka visoke snage, a malih frekvencija. Takvim mehaničkim efektom oštećuje se matriks uzorka, a čime se potiče oslobađanje topivih sastojaka iz uzorka. Uslijed pucanja matriksa dolazi do direktnog kontakta sa sadržajem uzorka. Time je otapalu olakšan dolazak do sadržaja uzorka, te se povećava prijenos tvari. Takvim procesom olakšana je i ubrzana ekstrakcija, a njezina djelotvornost se povećava [42, 43].

Slika 27. Ultrazvučna kupelj [41]





Slika 28. Uređaj za ultrazvučnu ekstrakciju [41]

Stanična stijenka ima sposobnost izdržati visoki osmotski tlak iznutra, pa je njezino razaranje veoma osjetljiv proces, te ga je važno kontrolirati. Razaranjem stanične stijenke dolazi do ispuštanja intercelularnih sastojaka. Ultrazvuk može dovesti do propustljivosti stanične stijenke za ione, te umanjiti selektivnost stanične membrane. Primjena ultrazvuka je od velike važnosti u mnogim industrijama, jer djelovanjem ultrazvučne kavitacije dolazi do smanjenja veličina čestica, te se povećava kontaktna površina čvrste i kapljevite faze. Ultrazvučnom ekstrakcijom možemo potencijalno povećati ekstrakciju određenih komponenti, kao što su aromatske tvari, polifenolim antocijani, polisaharidi, ulja i funkcionalni spojevi, kada se koristi u svrhu predobrade uzorka [43, 44].

2.9. SOL – GEL POSTUPAK

Postupak koji omogućuje stvaranje materijala u obliku prašaka, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala za različita područja primjene, danas je vrlo raširen, a naziva se Sol-gel postupak. Primjenuje se u različitim područjima poput kemijskog inženjerstva, zrakoplovstva, svemirske tehnologije, optike, strojarstva, te tekstilnog inženjerstva. Razvojem organsko-anorganskih hibridnih materijala postigla se kombinacija anorganskih i organskih dijelova na molekularnoj razini uz postizanje zajedničke kombinacije svojstava karakterističnih za svaki sastavni dio. Sol-gel postupak smatra se jednim od presudnih otkrića znanosti o materijalima i inženjerstva materijala, radi potpuno novog i drugačijeg pristupa u površinskoj modifikaciji tekstilija. Modifikacijom tekstilnih materijala sol-gel postupkom stvaraju se nova višefunkcionalna površinska svojstva materijala, odnosno visokoučinkoviti naslojeni tekstilni materijali [45].

Tablica 9. Primjena sol-gel postupka na tekstilijama [45]

Primjena sol-gel postupka na tekstilijama	
Tekstilna svojstva	Pad tkanine, udobnost, opip, apsorptivnost, propusnost
Svojstva površine	Vodoodbojnost, uljeodbojnost, otpornost na habanje, (foto-) katalitička aktivnost, funkcija barijere
Optička svojstva	Boja, fotokromatski učinak, UV-apsorpcija
(Bio-) aktivni sustavi	Biocidne prevlake
Poboljšana svojstva	Otpornost na toplinu, magnetska svojstva, električna vodljivost

Primjena sol-gel postupka može se provesti pomoću više tehnika:

- uranjanje (engl. dip coating),
- naštrcavanje (engl. spray coating),
- izlijevanje (engl. flow coating),
- vrtnja (engl. spin coating),
- kapilarno prevlačenje (engl. capillary coating),
- valjanje (engl. roll coating),
- tiskanje (engl. printing coating),
- kemijsko prevlačenje (engl. chemical coating) [45].

Modifikacijom sol-gel postupkom važno je odabrati odgovarajući postupak nanošenja prevlake, ali i biti upoznat sa svojstvima podloge i prevlake kako bi ona bila stabilna. Ovim postupkom dolazi do formiranja anorganske mreže iz koloidne otopine (sol) preko geliranja sola do nastajanja mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Koloidna otopina (sol) sadrži vrlo sitne čestice, koje su jednoliko suspendirane, a čiji promjer se može kretati između 1 nm do 1 μm. Gel je koloidna suspenzija tekućine u krutini, prilikom čega nastaje želatinasti materijal koji je krući od sola. Reakcije koje su važne za provođenje sol-gel postupka su: hidroliza, kondenzacija alkohola i kondenzacija vode. S tim u vezi, možemo reći da sol-gel postupak obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida, tijekom čega nastaje neprekinuta trodimenzijska metaloksidna mreža. Prekursor (polazni materijal) se sastoji od atoma metala koje okružuju različiti reaktivni ligandi (atomi vezani na centralni atom). Metalni alkoksidi su najčešći jer reagiraju s vodom. Prvi korak sol-gel sinteze je hidroliza SiO-R veze, gdje R najčešće predstavlja alifatksi lanac [45].

$$Si(OR)_4 + H_2O \leftrightarrow HO\text{-}Si(OR)_3 + ROH$$

Ovisno o količini vode i katalizatora, hidroliza može biti:

- potpuna
  $Si(OR)_4 + 4H_2O \leftrightarrow Si(OH)_4 + 4ROH$
- praćena kondenzacijom uz izdvajanje vode
  $(OR)_3Si\text{-}OH + HO\text{-}Si(OR)_3 \rightarrow (OR)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OR)$
- praćena kondenzacijom uz izdvajanje alkohola
  $(OR)_3Si\text{-}OR + HO\text{-}Si(OR)_3 \rightarrow (OR)_3Si\text{-}O\text{-}Si(OR)_3 + ROH$

Reakcija hidrolize se ne prekida, navedene reakcije teku jedna za drugom do nastanka gela. Proces sol-gel se time ne zaustavlja, s obzirom na to da gel stari, odnosno grana se daljnjim stvaranjem Si-O-Si veza. Silicijevi alkoksidi nisu uvjet kao polazna tvar za pripremu gela sol-gel postupkom, upotrebljavaju se i organometalni spojevi drugih metala [45].

Prednosti sol-gel postupka:

- Sol-gel prevlake mogu se nanositi na sve vrste podloga (na metale, staklo, polimere itd.)
- Ne mora se nanositi u posebnim uvjetima (vakuum, visoke temperature itd.), već se mogu nanijeti i jednostavnim uranjanjem, što ne zahtijeva skupu opremu

- Prikladan zbog mogućnosti prilagođavanja i nastajanja anorganske faze pri niskim temperaturama (u pravilu ispod 100 °C) , čime se izbjegava raspad osjetljivih organskih sastojaka
- Nanošenjem prevlaka sol-gel postupkom moguće je dobiti veoma tanke slojeve (čak monomolekulni-u pravilu prozirni zbog male veličine čestica) [45].

Nedostaci sol-gel postupka:

- Složene reakcije hidrolize i kondenzacije
- Građa nastalog materijala osjetljiva na uvjete priprave
- Važan način i postupak miješanja smjesa
- Nemogućnost praćenja reakcije od početka do kraja na molekulnoj razini bez obzira na napredak u instrumentalnim metodama (kada hidroliza krene, nije je moguće zaustaviti, čak i ako se ukloni voda [45].

Utjecaji na sol-gel postupak:

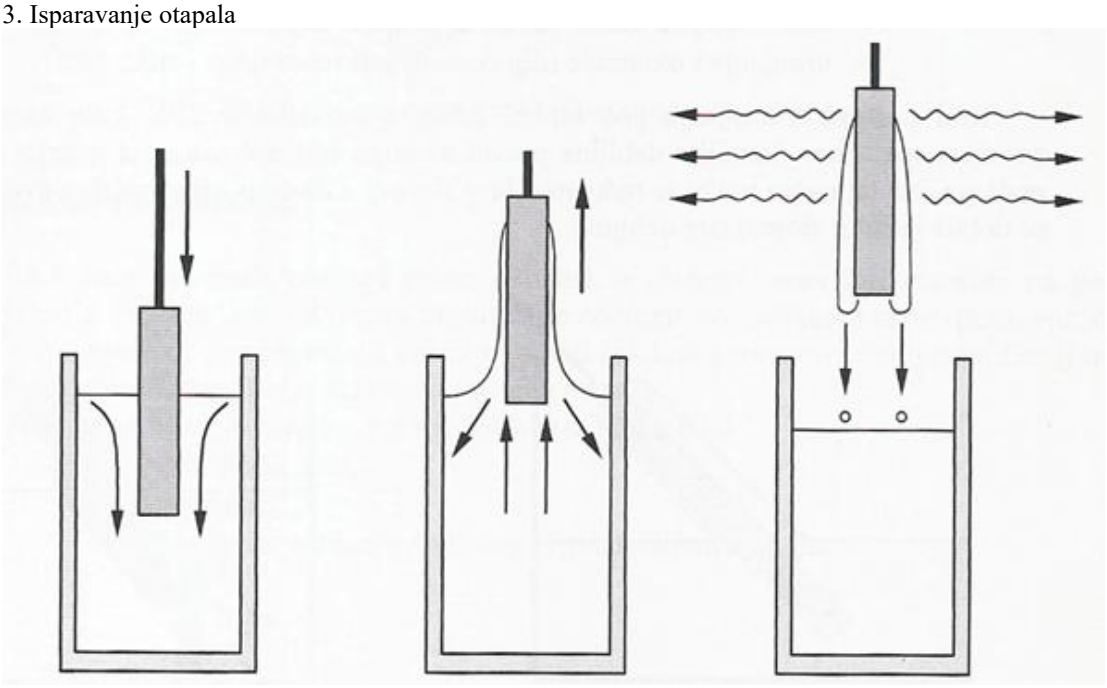
- vrsta katalizatora
- koncentracija reaktanata
- vrsta alkoksidnih skupina
- vrsta organskih skupina
- otapalo
- temperatura
- čistoća kemikalija [45].

Postupak uranjanja

Postupak uranjanja podloge u tekućinu, te naknadnog izvlačenja definiranom brzinom pri kontroliranoj temperaturi i atmosferskim uvjetima. Debljina prevlačenja u pravilu je određena brzinom izvlačenja, sadržajem krutine i viskoznošću tekućine [45].

Postupak se sastoji od tri faze:

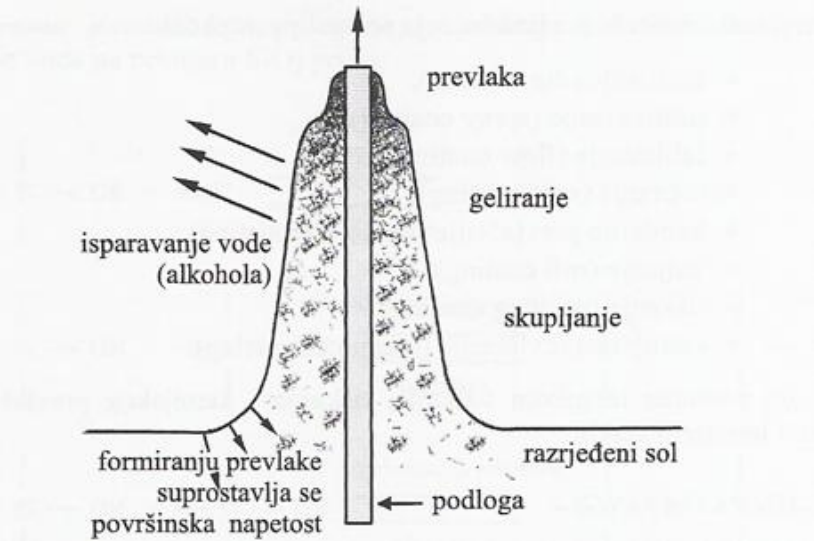
1. Uranjanje
2. Formiranje vlažnog sloja
3. Isparavanje otapala



(1.) (2.) (3.)

Slika 29. Shematski prikaz postupka uranjanja [45]

Kod sol-gel postupka koji koristi alkokside, važno je kontroliranje atmosfere, jer je za postupak prevlačenja izabran reaktivni sustav.Faza geliranja i stvaranje tanke prevlake, posljedica su isparavanja otapala i daljne destabilizacije sola [45].



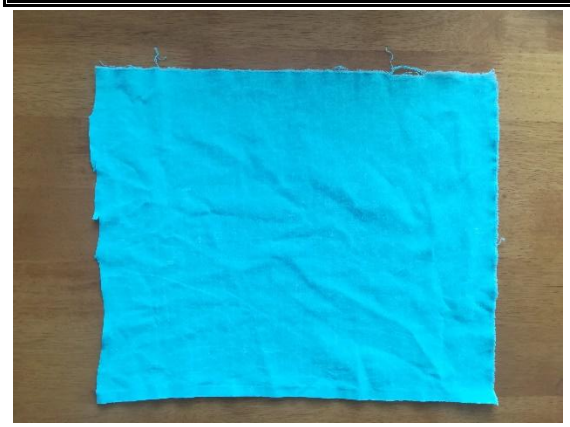
Slika 30. Proces geliranja [45]

Sol čestice se stabiliziraju uslijed površinske napetosti slijedeći Stern-ova energetska razmatranja. Prema toj teoriji proces geliranja objašnjava se pristupanjem nabijenih čestica na udaljenost ispod potencijalnih odbijanja. Zatim se odbijanje mijenja u privlačenje, čime dolazi do postupka vrlo jakog geliranja. Toplinskim putem dobiveni gel se zgušnjava, dok temperatura zgušnjavanja ovisi o sastavu. Također, razvijene su i modifikacije postupka uranjnja:

- uranjanje pod kutem
- uranjanja i okretanje [45].

III. EKSPERIMENTALNI DIO

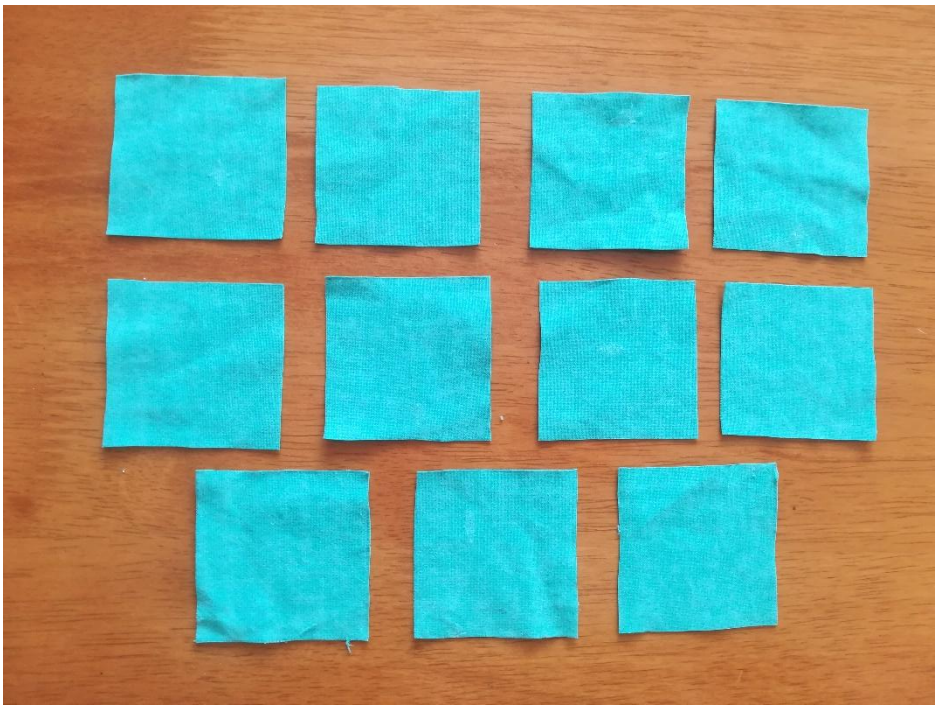
3.1. UZORCI MEDICINSKOG TEKSTILA



Slika 31. Uzorak tkanine koja se u medicini upotrebljava kao kiruško odijelo



Slika 32. Uzorak tkanine koja se u medicini upotrebljava kao zaštitno odijelo



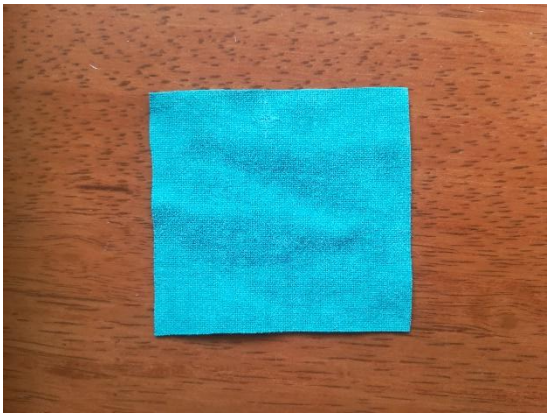
Slika 33. Uzorci dimenzija 5x5 cm tkanine koja se u medicini upotrebljava kao kiruško odijelo



Slika 34. Uzorci dimenzija 5x5 cm tkanine koja se u medicini upotrebljava kao zaštitno odijelo

3.3.1. ISPITIVANI UZORCI

Iz zelene tkanine, koja se upotrebljava u području medicine kao kiruško odijelo, izrezali smo 10 uzoraka dimenzija 5x5 cm koje smo modificirali sol-gel postupkom. Nakon modifikacije, uzorke smo izrezali po dijagonali, te dobili po dva provukutna trokuta od svakog uzorka. 21 uzorak smo podvrgnuli ultrazvučnoj ekstrakciji, nakon čega smo proveli spektrofotometrijsku analizu ekstrakta.



Slika 35. Uzorak dimenzija 5x5 cm tkanine koja se upotrebljava kao kiruško odijelo

3.2. KEMIKALIJE I REAGENSI

- GLYMO (3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan)
- Demineralizirana voda
- Smjesa nanočestica Ag, TiO_2, i ZnO
- HNO_3

3.3. INSTRUMENTI

- Ultrazvučna kupelj, ULTRASONS H-D PSELECTA
- Sol gel aparatura za uranjanje vlastite izrade, Tekstilno-tehnološkog fakulteta (Zavod za materijale, vlakna i ispitivanje tekstila)
- ICP-OES „Induktivno spregnuta plazma optičko emisijska spektrometrija Optima 7000 DV, PERKIN ELMER "
- Analitička vaga na 4 decimale „MonoBloc inside, Weighing technology"
- Sušionik

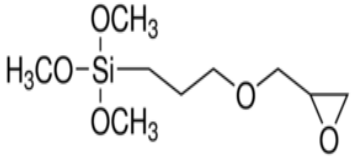
3.4. METODE

- Metoda Sol-Gel postupka (Postupak dubokog uranjanja)
- Metoda ultrazvučne ekstrakcije

3.4.1. SOL-GEL POSTUPAK MODIFIKACIJE UZORAKA - POSTUPAK DUBOKOG URANJANJA (engl. „Dip coating")

Odabrana je sol-gel obrada, GLYMO (3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan), bez katalizatora. Hidroliza je provedena samom demineraliziranom vodom. Stehiometrijski omjer prekursora i vode iznosi 1:3, pri sobnoj temperaturi, u zatvorenom reakcijskom sustavu, u vremenskom periodu od 1 h.
U navedenu obradu dodana je smjesa nanočestica Ag, TiO_2, i ZnO.

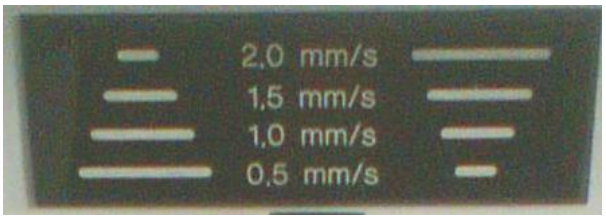
Tablica 10: Osnovne karakteristike odabranog prekursora

GLYMO ($C_9H_{20}O_5Si$) modificirani silan, 3-glicidiloksipropiltrimetoksisilan, (GLYMO ili GPTMS ili GOPTS ili GOPS ili GOTMS) 98% Aldrich, M = 236,34 g/mol; CAS 2530-83-8	

Homogenizirane smjese izlijevane su u teflonske posude, a zatim su uzorci uranjani pomoću aparature za uranjanje vlastite izrade definiranom brzinom uranjanja/izranjanja te ostavljeni da geliraju pri sobnoj temperaturi tijekom 24 h i u sušioniku na 110 °C, 1 h.
Na taj način se omogućila hidroliza alkoksidnih skupina GLYMO-a s vlagom iz zraka, a nakon toga su uzorci sušeni pri 110 °C, 1 h. Prevlake na uzorcima dimenzija 5 x 5 cm izvlačene su brzinom od 1 m/s.



Slika 36. Teflonske posude aparature za uranjanje vlastite izrade



Slika 37. Brzine uranjanja aparature za uranjanje vlastite izrade



Slika 38. Aparatura za uranjanje vlastite izrade sa uzorkom medicinskog tekstila



Slika 39. Uzorak nakon sol-gel postupka modifikacije



Slika 40. Diplomantica Tena Tomić tijekom modifikacije uzoraka medicinskog tekstila

3.4.2. POSTUPAK ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA

21 uzorak modificiran sol gel postupkom, podvrgnuli smo ultrazvučnoj ekstrakciji, u ultrazvučnoj kupelji ULTRASONS H-D PSELECTA. Uzorci su ekstrahirani u otopini vode i HNO_3. Uzorke smo obrađivali u različitim omjerima vode i HNO_3 i različitom vremenu, prikazanim u tablici.

Tablica 11: Zadani parametri utroška HNO_3, H_2O i vremena ekstrakcije

Eksperiment	HNO_3, ml (V%)	H_2O, ml (V%)	Vrijeme ekstrakcije, min
1	35	65	20
2	70	30	10
3	0	100	10
4	35	65	10
5	17,5	82,5	0
6	0	100	10
7	0	100	20
8	52,5	47,5	5
9	35	65	0
10	35	65	20
11	70	30	20
12	0	100	0
13	35	65	10
14	17,5	82,5	15
15	70	30	10
16	17,5	82,5	5
17	52,5	47,5	15
18	70	30	0
19	35	65	10
KONTROLA 1	52	48	20
KONTROLA 2	50	50	20

Tijekom ultrazvučne ekstrakcije temperatura kupelji je rasla, odnosno reakcija je bila egzotermna. Nakon ekstrakcije svakom uzorku otpipetirali smo alikvot ekstrakta za spektrofotometrijsku analizu od 10 ml.

Uzorci nakon ultrazvučne ekstrakcije u kojima se nalaze metalni ioni, analizirani su ICP-OES metodom.
Ova metoda odabrana je zbog brojnih prednosti:

- Visoke preciznosti mjerenja (2%)
- Visoke točnosti
- Niskih granica detekcije
- Niskih granica kvantifikacije

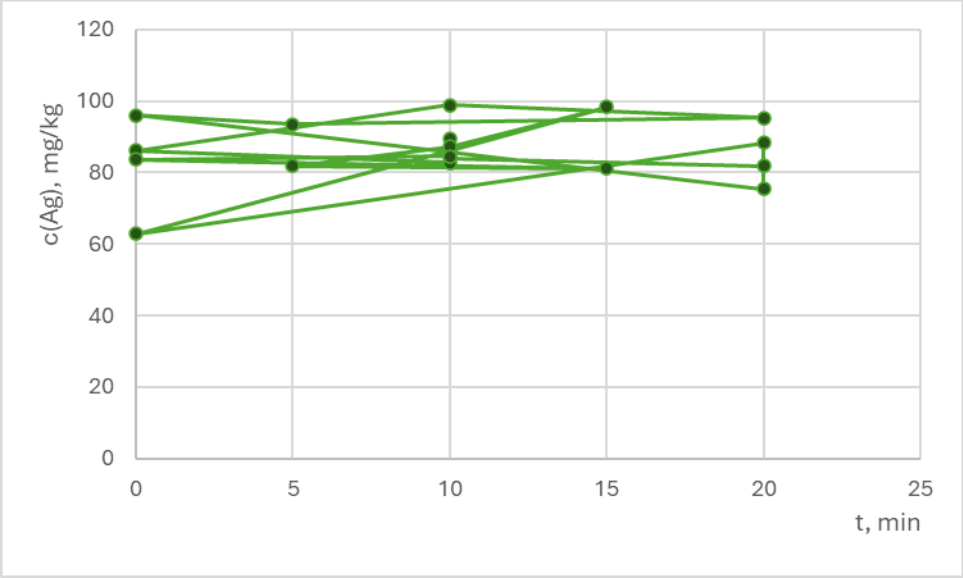
Uzorci su pomoću peristaltičke pumpe uvedeni u instrument, te su u argonskoj plazmi analizirani.
Rezultati su praćeni i obrađeni pomoću računalnog programa „ICP – Win lab“ 32, koji omogućuje praćenje vrlo niskih koncentracija metalnih iona u otopini.

IV. REZULTATI I RASPRAVA

Tablica 12: Rezultati ekstrahiranog Ag, ovisno o utrošenim HNO_3, H_2O i vremenu ekstrakcije

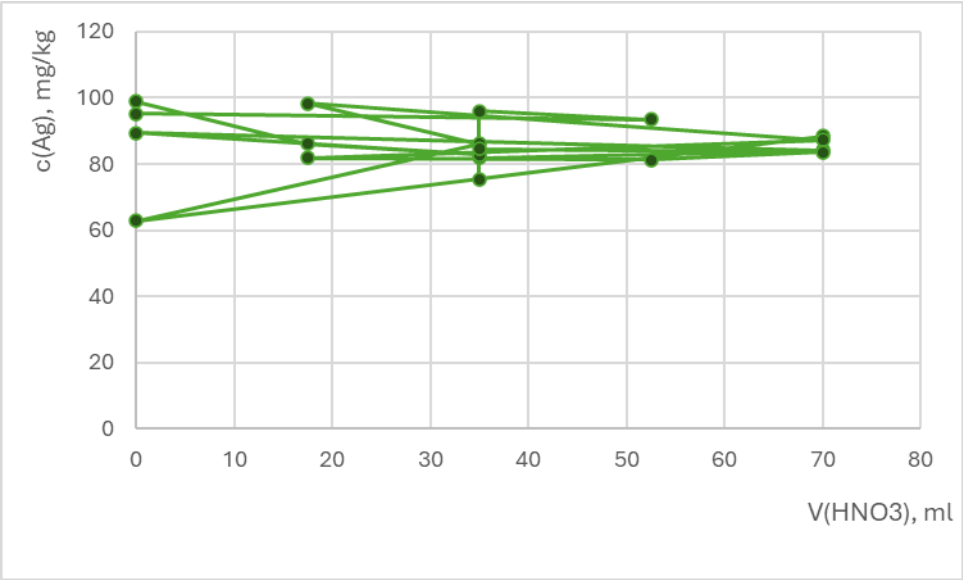
Eksperiment	HNO_3, mL (V%)	H_2O, mL (V%)	Vrijeme ekstrakcije, min	Ekstrahirani Ag, ppm
1	35	65	20	81,9
2	70	30	10	84,1
3	0	100	10	89,5
4	35	65	10	82,8
5	17,5	82,5	0	86,1
6	0	100	10	98,9
7	0	100	20	95,3
8	52,5	47,5	5	93,5
9	35	65	0	96,0
10	35	65	20	75,4
11	70	30	20	88,4
12	0	100	0	62,8
13	35	65	10	86,1
14	17,5	82,5	15	98,3
15	70	30	10	87,3
16	17,5	82,5	5	81,8
17	52,5	47,5	15	81,2
18	70	30	0	83,6
19	35	65	10	84,6
Kontrola 1				82,5

Iz tablice 12 vidljivo je da količina ekstrahiranog Ag ovisi o volumenu utrošenih HNO_3 i H_2O, te vremenu ekstrakcije.



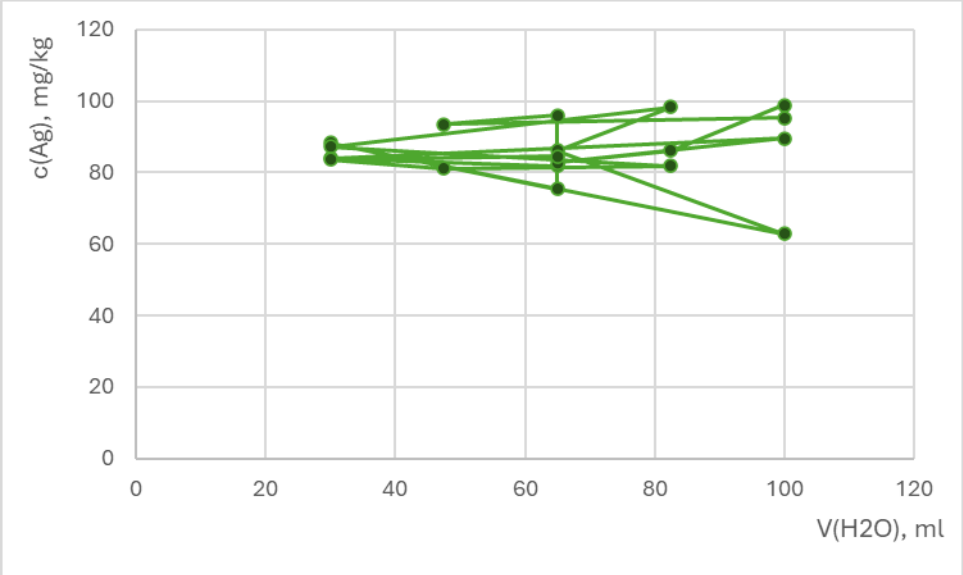
Graf 1. Prikaz ekstrahiranog Ag u odnosu na vrijeme ekstrakcije

Kao što možemo vidjeti iz grafa 1, u nekim je uzorcima povećanjem vremena došlo do povećanja udjela ektrahiranih metalnih iona, dok kod drugih uzoraka nije zapažen takav trend porasta. Kod svih se uzoraka raspon ekstrahiranih metalnih iona kretao u rasponu od 60 do 100 mg/kg modificiranog materijala medicinskog tekstila.



Graf 2. Prikaz ekstrahiranog Ag u odnosu na utrošeni volumen HNO_3

Kao što možemo vidjeti iz grafa 2, samo kod dva uzorka je povećanjem volumena dušične kiseline došlo do povećanja udjela ektrahiranih metalnih iona, dok kod drugih uzoraka nije zapažen takav trend porasta. Kod svih se uzoraka raspon ekstrahiranih metalnih iona kretao u rasponu od 60 do 100 mg/kg modificiranog materijala medicinskog tekstila. Kod dva je uzorka čak zapažen trend pada udjela ektrahiranih metalnih iona povećanjem volumena dušične kiseline u smjesi za ekstrakciju.



Graf 3. Prikaz ekstrahiranog Ag u odnosu na utrošeni volumen H_2O

Kao što možemo vidjeti iz grafa 3, udio vode u ekstrakcijskoj smjesi ne utječe znatno na proces ekstrakcije. Dok je kod nekih uzoraka povećanjem volumena vode došlo do povećanja udjela ektrahiranih metalnih iona, kod drugih uzoraka nije zapažen takav trend porasta. Kod svih se uzoraka raspon ekstrahiranih metalnih iona kretao u rasponu od 60 do 100 mg/kg modificiranog materijala medicinskog tekstila. Kod jednog je uzorka zapažen trend pada udjela ektrahiranih metalnih iona povećanjem volumena vode u smjesi za ekstrakciju.

U odnosu vremena ekstrakcije i volumena HNO_3 i H_2O, te ekstrahiranog Ag, nije uočena međuzavisnost.

V. ZAKLJUČAK

Antimikrobni učinak srebra poznat je još od davnina. Kako su ljudi nekada iskorištavali dobrobit srebra, tako se i danas nastavilo s iskorištavanjem njegovih pozitivnih svojstava. Nanočestice srebra u današnje vrijeme, pronašle su svoju primjenu u raznim područjima, a osobito u području zdravstva i medicine.
U ovom radu proveden je eksperiment modifikacije uzoraka medicinskog tekstila sa nanočesticama srebra, provedena je ultrazvučna ekstrakcija u kiselom mediju, te je pomoću spektrometrijske metode provedena analiza nakon ekstrakcije. Nanočestice srebra nanešene su na uzorke kiruškog odijela u svrhu antimikrobne obrade.
Uzorke smo obrađivali u različitim omjerima vode i dušične kiseline,te različitom vremenu. Količina ekstrahiranog srebra ovisi o volumenu utrošene vode i dušične kiseline, ali i vremenu ekstrakcije. U odnosu zadanih parametara i ekstrahiranog srebra, nije uočena međuzavisnost. Potrebno je provesti ipak dodatna mjerenja u većem opsegu volumena kemikalija.

VI. POPIS SLIKA

Slika 1. Kristal čistog srebra 2
Slika 2. Potamnjela srebrna kovanica zbog naslaga srebrova sulfida 5
Slika 3. Pribor za jelo izrađen od srebra 5
Slika 4. Srebrni nakit 5
Slika 5. Upijajuća kompresa s aktivnim ugljenom 8
Slika 6. Medicinski zavoj 8
Slika 7. Medicinski flaster 8
Slika 8. Kiruški konac s iglom 10
Slika 9. Tekstil koji pokriva područje brige o zdravlju i higijeni (kiruška odjeća, maske, kape, rukavice, posteljina) 10
Slika 10. Shematski prikaz primjene nanotehnologije u raznim područjima 12
Slika 11. Prikaz veličine nanočestica u odnosu na druge veličine 13
Slika 12. Mikroskopski prikaz nanočestica srebra 13

Slika 13. Antibakterijski učinak nanočestica srebra 14
Slika 14. Model mogućih interakcija nanočestica srebra s bakterijom 17
Slika 15. Elektromagnetski spektar s izdvojenim vidljivim područjem (380-750 nm) 22
Slika 16. Apsorpcija energije zračenja zelenog lista 22
Slika 17. Prikaz prolaska svjetlosti kroz kivetu, Lambert-Beerov zakon 24
Slika 18. Glavne komponente spektrofotometra 25
Slika 19. Usporedba kontinuiranog, emisijskog i apsorpcijskog spektra 27
Slika 20. Princip rada ICP-OES metode 28
Slika 21. Procesi u plazmi kod ICP-OES analize 29
Slika 22. Lijevak za odjeljivanje 32
Slika 23. Ekstrakcija čvrsto-kapljevito 33
Slika 24. Podjela zvuka prema frekvencijama 35
Slika 25. Promjene amplitude ultrazvuka kod određenih položaja u materijalu (gore) te kod određenog vremena (dolje) 36
Slika 26. Nastajanje mjehurića kavitacije 38
Slika 27. Ultrazvučna kupelj 38
Slika 28. Uređaj za ultrazvučnu ekstrakciju 39
Slika 29. Shematski prikaz postupka uranjanja 43
Slika 30. Proces geliranja 44
Slika 31. Uzorak tkanine koja se u medicini upotrebljava kao kiruško odijelo 45
Slika 32. Uzorak tkanine koja se u mediciniupotrebljava kao zaštitno odijelo 45
Slika 33. Uzorci dimenzija 5x5 cm tkanine koja se u medicini upotrebljava kao kiruško odijelo 45
Slika 34. Uzorci dimenzija 5x5 cm tkanine koja se u medicini upotrebljava kao zaštitno odijelo 46
Slika 35. Uzorak dimenzija 5x5 cm tkanine koja se upotrebljava kao kiruško odijelo 46
Slika 36. Teflonske posude aparature za uranjanje vlastite izrade 48
Slika 37. Brzine uranjanja aparature za uranjanje vlastite izrade 48
Slika 38. Aparatura za uranjanje vlastite izrade sa uzorkom medicinskog tekstila 49
Slika 39. Uzorak nakon sol-gel postupka modifikacije 49
Slika 40. Diplomantica Tena Tomić tijekom modifikacije uzoraka medicinskog tekstila 49
Slika 41. Ultrazvučna kupelj (ULTRASONS H-D PSELECTA) 51
Slika 42. Uzorak medicinskog tekstila i alikvot u Erlenmeyerovoj tikvici 51
Slika 43. Alikvoti ekstrakta za spektrofotometrijsku analizu u kivetama 51
Slika 44. ICP-OES „Optical Emission Spectrometer Optima 7000 DV, PERKIN ELMER “ 52

VII. POPIS TABLICA

Tablica 1: Osnovna svojstva srebra 2
Tablica 2: Koncentracija srebra u ljudskom tijelu 3
Tablica 3: Neimplantirani materijali 7
Tablica 4: Materijali koji su sastavni dio složenih aparata 9
Tablica 5: Implantati 9
Tablica 6: Primjena nanočestica srebra u medicinskim proizvodima 15
Tablica 7: Prikaz dopuštenih vrijednosti prema STANDARD 100 by OEKO-TEX® (prvi dio) 20
Tablica 8: Prikaz dopuštenih vrijednosti prema STANDARD 100 by OEKO-TEX® (drugi dio) 20
Tablica 9. Primjena sol-gel postupka na tekstilijama 40
Tablica 10: Osnovne karakteristike odabranog prekursora 48
Tablica 11: Zadani parametri utroška HNO_3, H_2O i vremena ekstrakcije 50
Tablica 12: Rezultati ekstrahiranog Ag, ovisno o utrošenim HNO_3, H_2O i vremenu ekstrakcije 53

IIII. POPIS GRAFOVA

Graf 1. Prikaz ekstrahiranog Ag u odnosu na vrijeme ekstrakcije 54
Graf 2. Prikaz ekstrahiranog Ag u odnosu na utrošeni volumen HNO_3 55
Graf 3. Prikaz ekstrahiranog Ag u odnosu na utrošeni volumen H_2O 55

IX. LITERATURA

[1] Emsley J.; Vodič kroz elemente, Izvori, Zagreb, 2005., str. 355-359.
[2] Dopuđa B., u suradnji s Prehrambeno-biotehnološkim fakultetom u Zagrebu; PSE,; dostupno na linku: http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ag/kemijski_podaci.html#KEMIJSKI, Zagreb, 1999. – 2008
[3] Wikipedija; https://bs.wikipedia.org/wiki/Srebro, od 26.07.2009.
[4] Nešić K.; Srebro (III) – upotreba; _http://www.katesjewelrycorner.com/upotreba-srebra/, 06.04.2014.
[5] Filipović I., S. Lipanović; Opća i anorganska kemija, II. dio, Školska knjiga, Zagreb, 1987., str. 1079.-1085.
[6] Predavanja Somogy Škoc M., Medicinski tekstil; Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za vlakna, materijale i ispitivanje tekstila, Zagreb, 2017.
[7] Stepmed d.o.o.; http://www.stepmed.net/vliwaktivreg.html, 03.09.2018.
[8] Orto i medi centar; http://www.omc.hr/prodajni-program/njega-bolesnika/potrosni-medicinski-materijal,-dezinficijensi-i-antiseptici/zavoj-elasticni-mollelast-6-cm-x-4-m/, 03.09.2018.
[9] Medicinska oprema Beograd; http://www.medicinskaopremasrbija.com/kupi/3m-micropore-medicinski-flasteri-382274, 03.09.2018.
[10] Bazzar; https://bazzar.hr/ostali-proizvodi-za-zdravlje/dafilon-30-neraspadivi-kirurski-konac-s-iglom-1142209, 03.09.2018.
[11] Salesianer Miettex; https://www.salesianer.hr/zdravstvo/, 03.09.2018.
[12] Špehar M., Rezić I., Grilec Kaurić A.; Zlato – od alkemije do nanočestica; TEDI Vol 5 (2015.), str. 6.
[13] Jerković Z., Pavlović G.; Ekološki aspekti primjene nanomaterijala-nanoekologija, TEDI Vol 5 (2015.), str. 69.-70.
[14] Wich lab; https://www.wichlab.com/nanometer-scale-comparison-nanoparticle-size-comparison-nanotechnology-chart-ruler-2/, pristupljeno 04.09.2018.
[15] Height MJ.; Nanosilver in Perspective; Expert Workshop „Nanosilver—, „Health Risk Assesment of Nanosilver—, Federal Institute for Risk Assesment (BfR) – Berlin Marienfelde, 2011.
[16] Pongrac M.; Upotreba nanočestica srebra, Zagreb 2018.
[17] Creative Diagnostics; Properties and Applications of Silver Nanoparticles, https://www.cd-bioparticles.com/t/Properties-and-Applications-of-Silver-Nanoparticles_60.html, pristupljeno 04.09.2018.
[18] Mariam J, Dongre PM, Kothari DC, Study of Interaction of Silver Nanoparticles with Bovine Serum Albumin Using Fluorescence Spectroscopy, J Fluoresc, 2011, 21, 2193–2199.
[19] El-Badawy D, Feldhake R, Venkatapathy R; State of the Science Literature Review; Everything Nanosilver and More. 2010, EPA/600/R-10/084.
[20] Ahmed, S. Ahmad, M., Lal Swami , B., Ikram, S. 2016; A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise; Journal of Advanced Research 7:17-28.
[21] Sharma, K. V., Yngard, R. A., Lin Y. 2009; Green synthesis and their antimicrobial activities; Advances in Colloid and Interface Science 145:83-96.
[22] Srikar, S. K., Giri, D. D., Pal, D. B., Mishra, P. K., Upadhyay, S. N. 2016; Green Synthesis of Silver nanoparticles: A Review. Green and Sustainable Chemistry 6:34-56.
[23] Okafor, F., Janen, A., Kukhtareva, T., Edwards , V., Curley, M. 2013; Green Synthesis of Silver nanoparticles, Their Caracterization, Application and Antibacterial Activity; International Journal of Environmental Research and Public Health 10:5221-5238.
[24] Ibrahim, H. M. M. 2015; Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using banana peel extract and their antimicrobial activity against representative microorganisms; Journal of Radiation Research And Applied Sciences 8:265-275.
[25] Singh, R., Shedbalkar, U. U., Wadhwani, S. A., Chopade, B. A. Bacteriagenic silver nanoparticles: synthesis, mechanism, and applications; Applied Microbiology and Biotechnology 99:4579-4593.
[26] Mićak A.M.; Samardžić M.; Galović O.; Toksičnost srebrnih nanočestica, Osijek 2015.
[27] Saptarshi SR, Duschl A, Lopata AL. Interaction of nanoparticles with proteins; relation to bio-reactivity of the nanoparticle; J Nanobiotechnol, 2013, 11, 26.
[28] OEKO-TEX; https://www.oeko-tex.com/en/business/certifications_and_services/ots_100/ots_100_start.xhtml, pristupljeno 08.09.2018.
[29] Rezić I.; Interna skripta; Instrumentalne metode analize; Tekstilno-tehnološki fakultet, Zavod za primjenjenu kemiju, Zagreb 2017.
[30] Wikipedija; https://hr.wikipedia.org/wiki/Elektromagnetsko_zra%C4%8Denje, pristupljeno 09.09.2018.
[31] Biocompare; Troubleshooting in UV/Vis Spectrophotometry; https://www.biocompare.com/Bench-Tips/130997-Troubleshooting-in-UV-Vis-Spectrophotometry/, 18.02.2013.
[31] Strelec I.; Praktikum iz biokemija, Interna skripta; Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, Zavod za primjenjenu kemiju i ekologiju, Katedra za biokemiju, Osijek 2009.
[32] Skoog D. A.; West D. M.; Holler F. J.; Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
[33] Rezić I.; Interna skripta; Fizikalna kemija, Zavod za primjenjenu kemiju, Tekstilno-tehnološki fakultet, Zagreb 2018.

[34] Albu S., Joyce E., Paniwnyk L., Lorimer J.P., Mason T.J.; Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from Rosmarinus officinalis for the food and pharmaceutical industry, Ultrason Sonochem. 11, (2004), 261.–265.)
[35] Sander A.; Predavanja; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, pristupljeno 10.09.2018.
[36] Režek Jambrak A,Lelas V.,Herceg Z., Badanjak M. i Werner Z. , Primjena ultrazvuka visoke snage u sušenju voća i povrća,Kem. Ind. 59 (4) (2010), 169.–177.
[37] Suslick K.S., Ultrasounds: its Chemical, Physical and Biologi-cal Effects, VHC Publishers, New York, 1988.
[38] Suslick K. Sonochemistry, Science 247, (1990),1439- 1445.
[39] Suslick, K.S; The chemistry of ultrasound. In: The Yearbook of Science and the Future 1994; Encyclopaedia Britannica: Chicago, 1994, 138-155.
[40] Leighton T. G. What is ultrasound?; Prog. Biophys. Mol. Biol. 93, (2007): 3–83, Suslick K. Sonochemistry, Science 247, (1990),1439-1445.
[41] Gretić M.; Ultrazvučna, mikrovalna i tlačna ekstrakcija otapalom; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2016.
[42] M. Kaštelan – Macan, M. Petrović, Analitika okoliša, HINUS & Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013., str. 142. – 160.
[43] H. Drmić, A. Režek Jambrek; Ultrazvučna ekstrakcija bioaktivnih spojeva; Croat. J. Food Sci. Technol. (2010) 2 (2) 22-33.
[44] D. Pingret, A-S. Fabiano - Tixier, F. Chemat, Ultrasound - assisted Extraction, u. M. A: Rostagno, J. M. Prado (ur.), Natural product Extraction Principles and Application, RSC Publishing, 203, str 89-102.
[45] Somogy Škoc M.; Sol-gel prevlake za antistatičnu zaštitu tekstilija, 05.06.2012.