MILAN I. ČEKEREVAC[1]
MILOŠ V. SIMIČIĆ
PETAR M. RAKIN
NEGICA H. POPOVIĆ
LJILJANA N. NIKOLIĆ–BUJANOVIĆ
DEJAN P. RAKIN

IHIS – Holding a.d., Beograd

NAUČNI RAD

648.6.002.2+546.215+541.182

EKOLOŠKO DEZINFEKCIONO SREDSTVO: DOBIJANJE, DEZINFEKCIONO DEJSTVO I EFIKASNOST

U ovom radu prikazan je originalan tehnološki postupak proizvodnje, mehanizam fizičko–hemijskih reakcija koje se dešavaju u postupku dobijanja i diskutovan mehanizam antiseptičkog delovanja ekološki prihvatljivog univerzalnog dezinfekcionog sredstva, koje se zasniva na sinergetskom delovanju koloidnog srebra i vodonikperoksida i aktivnosti elektrohemijski aktivirane vode. Kao polazni rastvor upotrebljen je anolit nastao u procesu elektrohemijske aktivacije vode elektrolizom veoma razblaženog rastvora kalijumtartarata u demineralizovanoj vodi ($5,5\cdot10^{-4}$ M). Posebno je razmotrena problematika elektrolize veoma razblaženih vodenih rastvora u membranskim ćelijama za elektrolizu vode. Proverom dezinfekcionog dejstva i bezbednosti upotrebe u referentnoj ustanovi, VMA, utvrđeno je relativno jako dezinfekciono i sterilizaciono dejstvo na standardne sojeve grampozitivnih i gramnegativnih bakterija, blastospore i spore, kao i bezbednost upotrebe.

Moderne tehnologije za obradu vode za piće, koje se danas masovno primenjuju, zasnivaju se na primeni elementarnog hlora ili njegovih jedinjenja i doprinele su dramatičnom poboljšanju ljudskog zdravlja. Ipak, u skorašnjem vremenu njihova bezbednost i primena dovedeni su u sumnju, pre svega zbog sporednih proizvoda dezinfekcije koji štete zdravlju, a mogu da dovedu i do teških oboljenja. Takođe, tehnologije bazirane na dezinfekciji vode hlorom zahtevaju posebne tehničko–tehnološke uslove za primenu u smislu bezbednosti pri upotrebi, transportu i kontroli doziranja, tako da se po pravilu primenjuju za velike i srednje potrošače. U seoskim sredinama, kod udaljenih i individualnih potrošača standardne tehnologije hlorisanja ne mogu da se primene jednostavno i ekonomično. U pokušaju da se obezbede sigurne, odgovarajuće, efikasne i dostupne alternative za obradu – dezinfekciju – vode za piće, razmatra se primena novih fizičkih tehnologija – ultrafiltarcija, reversna osmoza, zračenje, UV zračenje, zamrzavanje, zagrevanje i ultrazvuk i hemijskih tehnologija, među kojima su primena jonskog ili elementarnog srebra, ozonizacija i primena vodonikperoksida.

Pored toga, postoji potreba da se i u oblasti sterilizacije i dezinfekcije u industriji, poljoprivredi, medicini i domaćinstvu uvedu u upotrebu nova sredstva, koja će biti manje agresivna po okolinu i zdravlje ljudi, a posedovaće odgovarajuću efikasnost i jednostavnost upotrebe.

U tom smislu primena dezinfekcionog sredstva dobijenog elektrohemijskim putem – anodnim rastvaranjem srebra – pokazuje se kao efikasna i održiva u oblastima tehnologije tretmana voda, posebno kao sekundarnog dezinfekcionog sredstva vode za piće i za druge oblasti dezinfekcije, pa i lečenja.

Adresa autora: M. Čekerevac, IHIS – Holding a.d., Batajnički put 23, 11080 Beograd
E–mail: ihis@eunet.yu
Rad primljen: Maj 09, 2006
Rad prihvaćen: Jun 21, 2006

Dezinfekcione osobine srebra poznate su vekovima. Srebro je ili kao metalno ili u obliku jedinjenja korišćeno pre svega za dezinfekciju vode, jer je primećeno da ima veliku moć prečišćavanja – dezinfekcije [1,2]. Iako većina ranih civilizacija nije potpuno shvatala antibakterijske osobine srebra, dodavanje srebra vodi za piće široko je korišćeno da bi se povećala bistrina vode, smanjio miris i poboljšao ukus. Pored toga srebro je sve do drugog svetskog rata i pronalaska penicilina uspešno korišćeno kao univerzalan antibiotik.

U oblasti prečišćavanja vode i dezinfekcije vode za piće, sve do skoro, tehnike prečišćavanja vode pomoću srebra nisu šire prihvatane zbog bržih metoda, kao što je hlorisanje, i shvatanja da je srebro, kao teški metal, otrovno za živa bića. Međutim, pokazano je da prisustvo srebra u vodi u veoma malim koncentracijama, merena u milijarditim delovima (ppb), može da ima trajno baktericidno, virucidno i fungicidno dejstvo, kao primarno ili sekundarno dezinfekciono dejstvo. Prema prihvaćenim normativima, USEPA (Agencija za zaštitu okoline SAD), prisustvo srebra u vodi ispod 100 ppb nije štetno po ljudsko zdravlje, čak i pri dugotrajnom unošenju. Svetska zdravstvena organizacija, WHO, nije propisala bilo kakva uputstva u pogledu prisustva srebra u vodi, jer nije utvrđeno da je ono štetno kada se unosi u malim količinama, odnosno da je relativno bezopasno. Ako se proguta srebro nije posebno opasno po ljudsko zdravlje, jer telo apsorbuje samo veoma mali deo [3].

Primena srebra za dezinfekciju vode putem elektrohemijskog rastvaranja u vodi aktuelizovana je šezdesetih godinama prošlog veka kada je NASA razvila elektrolitički jonizator srebra za prečišćavanje vode za piće u vasionskom brodu Apolo. Takav metod dezinfekcije pokazao se efikasnim sa stanovišta efikasnosti i neškodljivosti [4].

Treba naglasiti da su kontrolne i nadzorne agencije, kao što su Američka agencija za zaštitu okoline (USEPA) i Svetska zdravstvena organizacija (WHO), odredile gornju granicu maksimalnog nivoa zagađivača koji, kao sporedni proizvodi, potiču od dezinfekcije hlo-

rom ili njegovim jedinjenjima – 100 μg/l, kao privremenu meru, uz stav da ih ubuduće treba eliminisati [5]. Francuska i Nemačka su stavile van zakona prisustvo bilo koje količinu hloramina u vodi za piće, posle primene dezinfekcionog sredstva [6]. Vlade SAD i Kanade objavile su da je potrebno pronalaženje alternativnih tehnika za dezinfekciju vode još u 1992. godini, kada je zajednička Međunarodna komisija SAD i Kanade preporučila je da treba prekinuti upotrebu hlora i jedinjenja koja ga sadrže za dezinfekciju vode, sa ciljem da se praktično eliminišu postojane hemikalije – jedinjenja hlora – iz ekosistema Velikih jezera [7].

Najnovija istraživanja su pokazala da srebro može da se alternativno koristi kao zamena za konvencionalne procese tretiranja vode u komunalnim vodovodima kao i za procese tretmana otpadnih voda, posebno uz sinergetsko dejstvo vodonikperoksida. U radovima [6,8,9] pokazano je da se kombinovanjem koloidnog srebra i vodonikperoksida, kao dezinfekcionih sredstava za pitku vodu, može postići 1000 puta jači efekat dezinfekcije u odnosu na pojedinačne supstance i diskutovan je mogući mehanizam sinergetskog delovanja. Srebro ima jako baktericidno dejstvo na *E. Coli* i druge gram–pozitivne i gram–negativne bakterije, dok vodonikperoksid pokazuje srednje virucidno dejstvo. Zaključeno je da se ova kombinacija dezinfekcionih sredstava može uspešno primeniti za sekundarnu dugotrajnu dezinfekciju vode za piće relativno visokog kvaliteta.

Danas se srebro u koloidnom ili jonskom obliku koristi i za sprečavanje infekcija pacijenata sa opekotinama, lečenje očnih infekcija radi sprečavanje slepila kod novorođenčadi, za proizvodnju sterilnih kozmetičkih proizvoda, dezinfekciju kontejnera za čuvanje vode uključujući bazene za plivanje, za kontrolu nivoa prisustva *Legionella bacteria* (izaziva legionarsku bolest) u bolnicama i poboljšanje baktericidnih performansi filtera za pijaću vodu i vazduh.

Dezinfekcione i zdravstvene osobine koloidnog srebra

Dezinfekcija je proces kontrole nivoa mikroorganizama i drugih štetnih uključaka koji predstavljaju rizik po zdravlje ljudi, jer su uzročnici pojave oboljenja. Zdravstveni rizici koji potiču od vode (tabela 1) uključuju koleru, tifusnu groznicu, dijareju, crevne crve, trahom, shistosomijazu i legionarsku bolest [10]. Četiri glavne

Tabela 1. Patogeni prisutni u vodi koji izazivaju bolesti [*11*]
Table 1. The pathogens in water that cause illnesses [*11*]

Organizam	Bolest	Napomene
Bakterije		
Escherichia coli	Gastroenteritis	Dijareja
Legionella pneumophila	Legionarska bolest	Akutna respiratorna bolest
Leptospira	Legionarska bolest	Žutica, groznica
Salmonella typhi	Tifusna groznica	Groznica, dijareja
Salmonella	Salmineloza	Trovanje hrane
Shigella	Šigeloza	Bakterijska dizenterija
Vibrio cholerae	Kolera	Teška dijarela, dehidratacija
Yersinia enterolitica	Jersinoza	Dijareja
Virusi		
Adenovirus	Respiratorne bolesti	
Enteroviruses (67 tipova, uključujući polio, echo, itd.)	Gastroenteritis, srčane anomalije, meningitis	
Hepatitis A	Infektivni hepatitis	Žutica, groznica
Norwalk agent	Gastroenteritis	Povraćanje
Reovirus	Gastroenteritis	
Rotavirus	Gastroenteritis	
Protozoe		
Balantidium coli	Balantidiasis	Dijareja, dizenterija
Cryptosporidium	Cryptosporidiosis	Dijareja
Entamoeba histolytica	Amebiasis	Dijareja, krvarenje
Giardia lamblia	Giardiasis	Dijareja, gađenje, loše varenje
Crevne gliste		
Ascaris lumbricoides	Ascariasis	Obolenje izazvano valjkastim crvima
Enterobius vericularis	Enterobiasis	Oksira
Fasciola hepatica	Fascioliasis	Ovčiji metilj
Hymenolepis nana	Hymenolepiasis	Patuljasta pantljičara
Taenia saginata	Taeniasis	Goveđa pantljičara
T. solium	Taeniasis	Svinjska pantljičara
Trichuris trichiura	Trichuriasis	Bičasti crv

Tabela 2. Fizičke osobine i rasprostranjenost srebra [12]
Table 2. Physical properties and dissemination of silver [12]

Veličina	Vrednost
Atomski broj	47
Atomska masa	107.868
Oksidaciona stanja	Ag^+, Ag^{2+}, Ag^{3+} (nestabilan)
Mineral iz koga se dobija	Argentit, Ag_2S
Ukupan sadržaj u zemljištu	0.03 – 0.9 mg/kg
Rastvoran sadržaj u zemljištu	0.01 – 0.05 mg/kg in 1 N NH_4AOC
Sadržaj u morskoj vodi	0.04 μg/kg
Sadržaj u vodi	0.13 μg/kg
Sadržaj u morskim životinjama	3 – 10 mg/kg
Sadržaj u ljudima	Krv: < 2.7 μg/L Kosti: 1.1 mg/kg Jetra: < 5 – 32 ng/g
Sadržaj u životinjama	6 μg/kg
Sadržaj u biljkama	0.01 – 0.5 mg/kg
Prosečan sadržaj u namirnicama	0.07 – 20 mg/kg
Neophodnost (za životne funkcije)	Biljaka: ne Životinja: ne

klase mikroorganizama bitne za dezinfekciju vode su: bakterije, protozoe, virusi i crevne gliste, tabela 1.

U tabeli 2 prikazane su fizičke osobine i rasprostranjenost srebra. Kao što se može videti srebro je u malim količinama prisutno u prirodnom okruženju: u vodi, morskim životinjama, biljkama i namirnicama za ishranu, dok se u ljudima nalazi u značajnijoj količini u kostima, 1 ppm.

Srebro fiziološki nije potrebno ni biljkama ni životinjama za obavljanje životnih funkcija. Međutim, zbog jakog oksidacionog dejstva srebro značajno utiče na metabolizam i reprodukciju mikroorganizama, zbog reakcije sa jedinjenjima koja obezbeđuju proces disanja i utiču na proces replikacije DNK.

Srebro je posebno efektivan bakteriostat [13] (sprečava rast ili razmnožavanje bakterija). Srebrni joni kontrolišu rast bakterija putem tri glavna mehanizma:

1. Uklanjaju atome vodonika iz sulfuril grupa (–SH) u bakterijama i virusima. Atomi sumpora se tada spajaju i blokiraju disanje ćelije i prenos elektrona.

2. Inhibiraju repliciranje DNK ometanjem odmotavanja DNK.

3. Menjaju bakterijsku membranu putem enzimskih mehanizama.

Prema Svetskoj zdravstvenoj organizaciji (WHO) [14] i Američkoj agenciji za zaštitu okoline (USEPA) [5] srebro ne poseduje toksične efekte kod ljudi do određenih granica. Ipak, u slučajevima povećanog izlaganja (unošenje u količinama reda veličine grama) srebro će izazvati pojavu kozmetičkog plavog obojenja kože koje se naziva argirija [15], a samo ekstremno teško izlaganje, gutanjem jedinjenja srebra, može dovesti do ozbiljnog trovanje i fatalnih posledica.

Pokazalo se da je najpogodniji oblik srebra za dezinfekcionu primenu "koloidno srebro", izraz koji je opšte prihvaćen u oblastima primene srebra za dezinfekciju. Koloidno srebro je suspenzija veoma sitnih čestica srebra u vodi u rastvoru koji sadrži jone srebra. Atomski mikro grozdovi (klasteri) srebra nađeni u koloidnom rastvoru imaju dimenzije između 10^{-3} i 10^{-2} μm (10^{-9} i 10^{-8} m). U 1 mm^3 može da se smesti 10^9 takvih čestica. To znači da pri koncentraciji 1 ppm (1 mg srebra u 1 kg rastvora) ima stotine hiljada čestica srebra u 1 l rastvora. Mala veličina čestica srebra znači da one zbirno imaju veliku specifičnu površinu po jedinici zapremine koloidnog rastvora što dramatično povećava reaktivnost srebra. Dimenzije koloidnih čestice srebra su manje od bakterija, a neke su manje i od nekih virusa, a to stvara mogućnost lakog prodiranja u njihove membrane i unutrašnjost. Veliki broj čestica, pored toga, podrazumeva veliki broj sudara u jedinici vremena između čestica srebra i patogena, a samim tim i dramatično povećanje verovatnoće efikasnih sudara, u kojima dolazi do interakcije čestica srebra i patogenih organizama. S obzirom na veoma veliki broj čestica u elektrohemijskim putem dobijenom koloidnom rastvoru, efikasne koncentracije srebra – koje imaju dezinfekciono dejstvo – znatno su manje u odnosu na rastvore u kojima su čestice krupnije. Tako, ima podataka [16] da srebro pokazuje efikasno bakteriostatsko dejstvo već pri koncentracijama koje su izražene u milijarditim delovima po jedinici mase (ppb), > 50 ppb.

EKSPERIMENTALNI DEO

Koloidno srebro sa danas dobija putem dva postupka:

1. elektrohemijskim – anodnim – rastvaranjem u pogodnom elektrolitu (rastvor malih koncentracija natrijumhlorida ili pogodnih soli organskih kiselina: kalijum–natrijumtartarata, citrata, acetata i sl.); i

2. rastvaranjem srebra u rastvoru putem visokonaponskih (>10000 V) naizmeničnih struja, kada se oko srebrne elektrode formira voltin luk i plazma.

U praktičnoj primeni najčešći je elektrohemijski postupak, jer je oprema jednostavnija, jeftinija i proces se lako i pouzdano kontroliše.

Elektrohemijskim rastvaranjem srebra u razblaženim vodenim rastvorima soli ili organskih kiselina nastaju Ag^+, Ag^{2+} i Ag^{3+} (nestabilan) joni. Ovi joni u kiselim rastvorima reaguju sa vodom i daju odgovarajuće hidrokside,

$$Ag^+ + 2H_2O \rightleftarrows AgOH + [H^+(H_2O)_n]$$

$$Ag^{2+} + 3H_2O \rightleftarrows Ag(OH)_2 + 2[H^+(H_2O)_n]$$

n – broj molekula vode vezanih za proton (3–15).

Ove reakcije su povratne, jer u kiselim rastvorima imamo vodonične jone koji reaguju sa hidroksidima srebra, tako da se uspostavlja dinamička ravnoteža između

hidratisanih jona srebra i hidroksida. S obzirom da je rastvorljivost hidroksida srebra mala potrebno je da u rastvoru budu prisutni anjoni kiselina, najčešće organskih (tartarata, citrata, acetata), koji mogu da stabilizuju srebro u jonskom obliku gradeći sa srebrnim jonima komplekse [17].

Elektrohemijski generisano koloidno srebro sadrži oko 90% srebra u jonskom obliku i oko 10% srebra u atomskom u obliku grozdova (klastera).

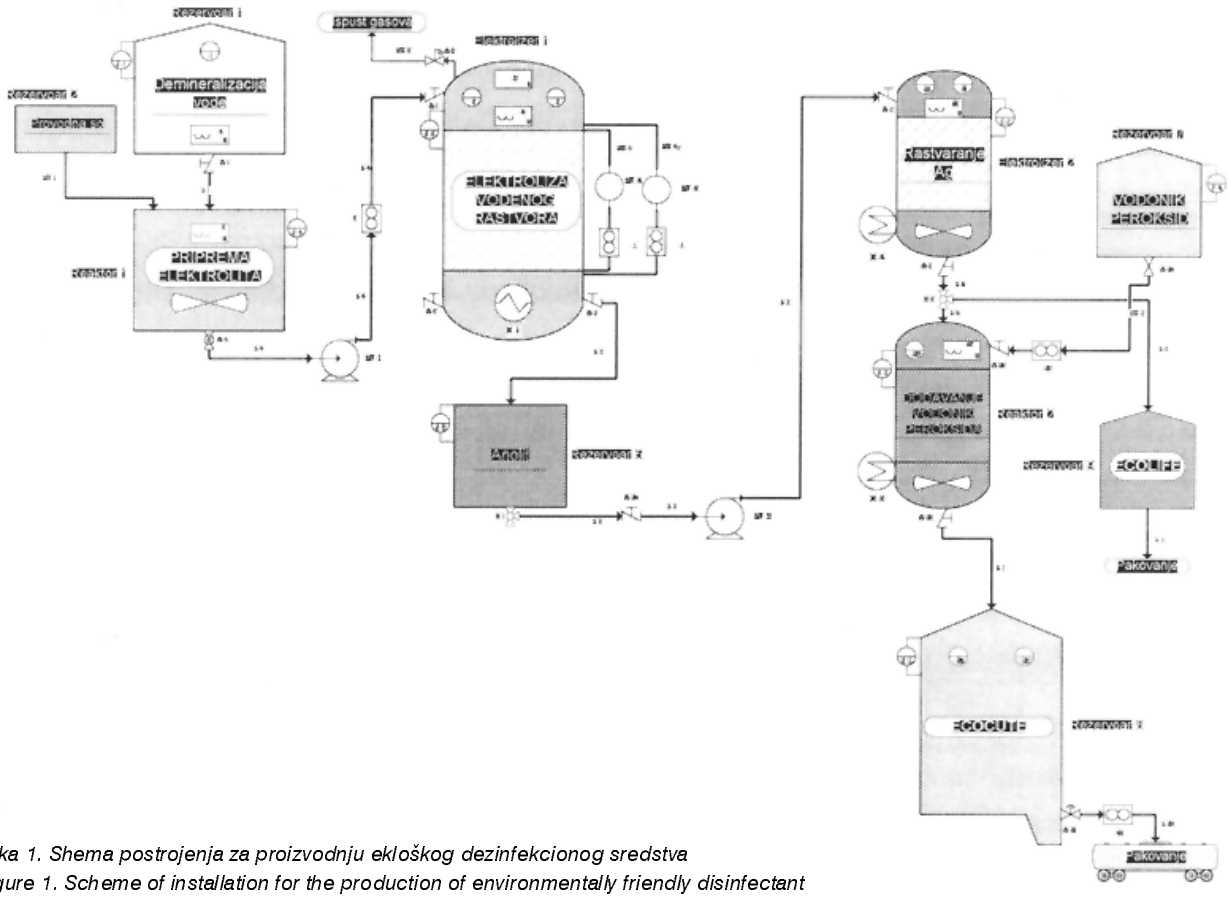
Najefikasnije baktericidno dejstvo srebro ispoljava u jonskom obliku.

Dobijanje ekološkog dezinfekcionog sredstva

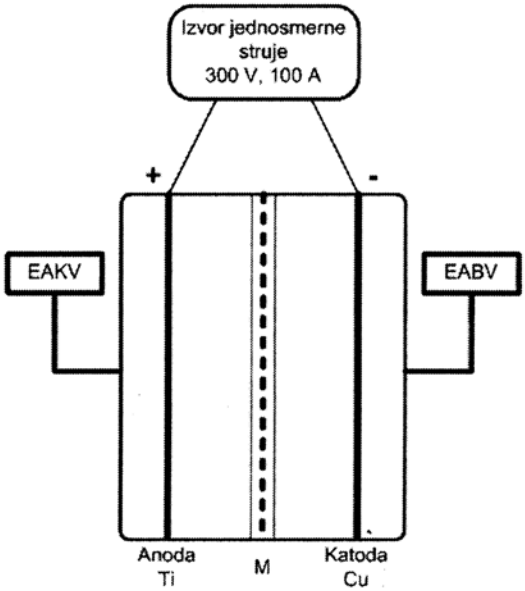
U IHIS Holdingu A.D. razvijen je specifičan postupak za dobijanje ekološkog dezinfekcionog sredstva ECOCUTE® [18], koji se zasniva na anodnom rastvaranju srebra u kiseloj elektrohemijski aktiviranoj vodi. Na slici 1 prikazan je šematski izgled postrojenja za dobijanje ECOCUTE®. Elektrohemijski aktivirana kisela voda je anolit koji nastaje u procesu elektrolize destilovane vode sa malim koncentracijama organskih kiselina ili njihovih soli sa alkalnim metalima u membranskoj ćeliji. Osnovni problem koji mora da se reši u procesu dobijanja elektrohemijski aktivirane vode iz demineralizovane vode je veoma mala električna provodljivost destilovane vode, 1 μS, što ima za posledicu upotrebu izvora struje visokog napona (više stotina volti), kako bi elektroliza vode mogla da započne. Postoji mogućnost da se brzina elektrolize demineralizovane vode poveća njenim zagrevanjem do visokih temperatura, što opet izaziva nove tehničke probleme u pogledu odabira materijala za ćelije i membrane. Danas se u svetu u takvim elektrolizerima kao so za povećanje provodljivost najčešće primenjuje natrijumhlorid u malim koncentracijama. Ipak, to je neprihvatljivo ako se želi ekološki povoljno dezinfekciono sredstvo, jer pri elektrolizi vodenog rastvora natrijumhlorida kao sporedni proizvodi na anodi nastaju hlor i kiseonična jedinjenja hlora koji su štetni po zdravlje i okolinu. Takođe, pri dobijanju koloidnog srebra anodnim rastvaranjem u aktiviranoj vodi dobijenoj elektrolizom vodenog rastvora natrijumhlorida nastaje, u određenoj meri, nerastvoran srebrohlorid. Da bi se ove negativne posledice izbegle demineralizovanoj vodi je za povećanje električne provodnosti dodavan kalijumtartarat u maloj količini, koncentracije 0,1 g/l ili $5{,}5\cdot10^{-4}$ M. Provodljivost demineralizovane vode bila je < 1 μS.

Elektroliza je izvođena galvanostatskom metodom, pri konstantnoj jačini struje od 32 A.

Na slici 1 prikazana je šema postrojenja za proizvodnju ekološkog dezinfekcionog sredstva. Elektrolizer zatvorenog tipa zapremine 120 l u kome je izvođena elektroliza vode izrađen je od polipropilena. Mešanje elektrolita u elektrolizeru vršeno je protokom elektrolita povratnim tokom putem pumpi. Kao membrana korišćen je separator DARAK za starterske olovne akumulatore.



Slika 1. Shema postrojenja za proizvodnju ekloškog dezinfekcionog sredstva
Figure 1. Scheme of installation for the production of environmentally friendly disinfectant



Slika 2. Ćelija za elektrolizu vode. M – membrana; EAKV – anolit; EABV – katolit
Figure 2. Cell for water electrolysis. M – membrane, EAKV – anolyte, EABV – catholyte

Anoda je bila od titana – kakva se koriste za hlor–alkalnu elektrolizu, a katoda od elektrolitičkog bakra.

Korišćen je izvor jednosmerne struje snage 30 kW (300 V, 100 A) sa automatskom kontrolom napona i struje.

Kontrola pH vrednosti vršena je pomoću pH–metra, Radiometar.

Anodno rastvaranje srebra (čistoće 99,99) izvođeno je u zatvorenoj kadi za elektrolizu (slika 2), uz mešanje propelerskom mešalicom, sa kontraelektrodom od nerđajućeg čelika.

Merenje koncentracije srebra vršeno je putem kalibrisane jon–selektivne Ag_2S elektrode u spregu sa zasićenom kalomelskom elektrodom sa dvostrukom posudom, da bi se sprečila difuzija hloridnih jona.

Na kraju se u rastvor koloidnog srebra dodaje određena količina vodonikperoksida, u reaktoru na slici 1, zbog poboljšanja njegovih osobina i postizanja sinergetskog dezinfekcionog dejstva sa srebrom.

REZULTATI I DISKUSIJA

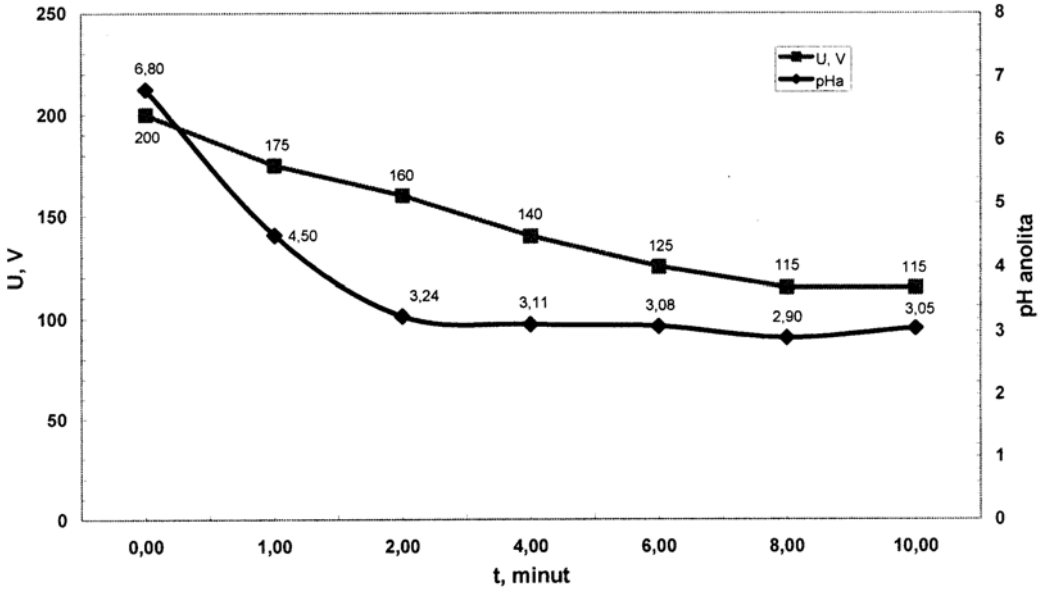
Tokom elektrolize merene su promene vrednosti napona na ćeliji, U, pH vrednost anolita i katolita, a jačina jednosmerne struje održavana je na istoj vrednosti od 32 A, temperatura elektrolita je iznosila 20 °C.

Površina mrežaste titanske anode iznosila je približno 1,4 m^2, tako da je pri jačini struje od 32 A gustina struje na anodi bila 22,9 A/m^2 ili 2,29 mA/cm^2.

Na slici 3 prikazan je tipičan dijagram promene vrednosti napona na ćeliji za elektrolizu (U) i tendencija promene pH vrednosti anolita tokom elektrolize sa vremenom.

Kriva promene vrednosti napona na ćeliji za elektrolizu prati logaritamsku zavisnost napona od vremena sa korelacijom, R^2 = 0.995. Napon na početku elektrolize ima relativno visoku vrednost, 200 V, što je posledica velikog električnog otpora elektrolita. Tokom elektrolize on pri konstantnoj struji opada po logaritamskoj zavisnosti, kao posledica povećanja provodljivosti elektrolita zbog nastajanje vodoničnih jona u elektrohemijskoj reakciji izdvajanja kiseonika na anodi, hidroksilnih jona na katodi u reakciji izdvajanja vodonika i blagog porasta temperature.

Uočava se (slike 3) da pH vrednost relativno brzo, posle 2 minuta, pada na vrednost oko 3, i da se zatim ne menja bitnije. Takvo ponašanje može da se objasni rela-



Slika 3. Promena napona elektrolize i pH vrednosti anolita sa vremenom, pri I = 32 A
Figure 3. Change of electrolysis voltage and pH value of the anolyte with time, at I = 32 A

tivno velikom brzinom difuzije jonskih vrsta kroz primenjeni separator, tako da se vremenom uspostavlja ravnoteža između brzine nastajanja jonskih vrsta na anodi i katodi i njihovog trošenja u parazitskim reakcijama na suprotnim elektrodama i njihovoj rekombinaciji u elektrolitu.

Naime, kako vremenom raste koncentracija vodoničnih jona u anolitu povećava se razlika njihovih koncentracija u anolitu i katolitu i raste veličina pogonske sile za proces difuzije – ΔC, tako da se, zavisno od kvaliteta membrane, brzina difuzije u određenom vremenu izjednači sa brzinom nastajanja jona putem anodne i katodne elektrohemijske reakcije, pa dalja promena pH nije moguća. Brzina anodne reakcije može da se poveća povećanjem koncentracije provodne soli, ali to se u ovom slučaju ne primenjuje zbog potrebnog kvaliteta dezinfekcionog sredstva. U datim uslovima elektrolize kritična vrednost pH je približno 3.

Analiza rezultata merenja prikazanih na slici 3 može da približno kvantitativno potvrdi izloženo razmatranje. Za promenu pH vrednosti od 6,8 na 3,24 potrebno je teorijski utrošiti 0,924 Ah elektriciteta za 60 l elektrolita ili 0,0154 Ah/l. Za istu takvu promenu pH vrednosti od 6,8 na 3,24 stvarno se utroši 1,067 Ah (2 minuta, 32 A) za 60 l elektrolita ili 0,0178 Ah/l, što je za samo 15,6% više od teorijske vrednosti, i predstavlja dobru potvrdu prethodnog razmatranja uticaja kvaliteta membrane na mogućnost separacije elektrolizera.

Vrednost pH elektrolita u daljem toku elektrolize praktično se ne menja i varira oko 3, zbog pomenutih pojava koje su posledica difuzije vrsta koje nastaju u elektrohemijskim procesima, tako da vreme elektrolize nema smisla produžavati u datim uslovima.

Na osnovu pokazanog može se zaključiti da bi se zamenom separatora jonselektivnom membranom moglo postići bolje razdvajanje elektrolita na alkalni i kiseli deo, za kraće vreme i uz utrošak manje količine energije, jer bi se tako smanjila difuzija protona u katodni prostor elektrolizera.

Zbog objašnjenja termina *elektrohemijski aktivirana kisela voda* potrebno je da se razmotre reakcije na anodi, jer su proizvodi oksidacije vode – jedinjenja značajna za njene fizičko–hemijske osobine i dezinfekcionu moć. Katodne reakciji biće diskutovane u radu koji tretira elektrohemijski aktiviranu alkalnu vodu – katolit.

Pored osnovne elektrohemijske reakcije anodnog izdvajanja kiseonika iz kiselih elektrolita,

$$H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e$$

na anodi postoji verovatnoća da se odvija niz međuprocesa i paralelnih procesa u kojima nastaje niz kiseoničnih vrsta: slobodni radikali uključujući superoksid anjon radikal ($O_2^-\bullet$), hidroksil radikal ($\bullet OH$), hidroperoksil radikal ($\bullet OOH$), azot monoksid radikali ($NO\bullet$), atomski kiseonik (1O) i vodonik peroksid (H_2O_2) [19]. Sve ove vrste radikala i molekula, $O_2^\bullet$, O_3, HO_2, $OH^\bullet$; H_2O_2 su jaka oksidaciona sredstva, a posebno superoksid anjon radikal, tako da su veoma aktivni u različitim procesima oksidacije, pa se zato koristi termin aktivirana voda. Takva voda može da utiče na određene biohemijske procese u mikroorganizmima, odnosno da ispoljava dezinfekciono, baktericidno i virucidno, dejstvo [20].

Ovako dobijena elektrohemijski aktivirana kisela voda, sa dodatkom kalijumnatrijumtartarata ($5{,}5\cdot10^{-4}$ M), koristi se kao elektrolit u kome se vrši elektrohemijsko anodno rastvaranje srebra, čistoće 99,99% Ag. Dobijeni elektrolit sadrži, prema potrebi, 3–50 mg/kg srebra u jonskom ili elementarnom obliku – koloidnog srebra. Anodno rastvaranje srebra u kiseloj aktiviranoj vodi odvija se brzinom od približno 1 ppm/minut do potrebne koncentracije koloidnog srebra. Velike brzine anodnog rastvaranja srebra nisu pogodne zbog mogućnostu nastajanja krupnijih čestica koloidnog srebra, anodne pasivacije srebrne anode i mogućeg taloženja srebra na katodi.

Završna priprema dezinfekcionog sredstva je dodavanje određene količine 30% H_2O_2 u rastvor koloidnog srebra, čime je dobijeno ekološko dezinfekciono sredstvo na bazi sinergetskog germicidnog delovanja koloidnog srebra i vodonikperoksida.

Dodavanje vodonikperoksida (H_2O_2) koloidnom rastvoru srebra ima višestruke posledice, kako na dezinfekcione osobine rastvora tako i na fizičko–hemijske procese koji se u njemu dešavaju. H_2O_2 je u najvećem broju hemijskih interakcija oksidans, dok se on redukuje, ali može biti i redukciono sredstvo. Srebro je katalizator za H_2O_2, ali može i da reaguje sa njim.

U reakciji H_2O_2 sa česticama srebra nastaju hidroksid i oksid jednovalentnog i dvovalentnog srebra. Hidroksidi srebra u reakciji sa vodonikperoksidom daju okside srebra i kiseonik.

$$Ag + H_2O_2 \rightleftarrows AgO + H_2O$$

$$2Ag + H_2O_2 \rightleftarrows Ag_2O + H_2O$$

$$Ag + H_2O_2 \rightleftarrows AgOH + OH^-$$

$$2Ag + H_2O_2 \rightleftarrows Ag(OH)_2$$

$$2AgOH + 2H_2O_2 \rightleftarrows Ag_2O + 3H_2O + O_2\ (2O)$$

$$Ag(OH)_2 + 2H_2O_2 \rightleftarrows AgO + 3H_2O + O_2\ (2O)$$

Zbog rastvaranja srebra smanjuje se veličina njegovih koloidnih čestica. Istovremeno H_2O_2 reaguje sa hidroksidom i oksidom srebra, pri čemu nastaju atomski klasteri srebra i kiseonik,

$$2Ag_2O + 2H_2O_2 \rightleftarrows 4Ag + 2O_2\ (4O) + 2H_2O$$

$$2AgO + 2H_2O_2 \rightleftarrows 2Ag + 2O_2\ (4O) + 2H_2O$$

Ovi atomski klasteri srebra su veoma malih dimenzija, nekoliko atoma, pa se tako pojačava efikasnost delovanja srebra.

Prikazane redoks reakcije su od velikog značaja za proces dobijanja kvalitetnog koloidnog rastvora srebra, jer se preko njih broj koloidnih čestica u rastvoru povećava, a smanjuje njihova veličina. Pored toga, vidi se da u reakcijama vodonikperoksida sa oksidima i hidroksidima srebra nastaje kiseonik, koji može biti u atomskom ili molekulskom obliku, što znatno pojačava dezinfekciono dejstvo rastvora.

Tabela 3. Germicidni efekat preparata ECOCUTE
Table 3. The germicide effect of ECOCUTE preparation

Test organizma	Gustina suspenzije	Koncentracija dezinficijensa	Temperatura ambijenta	GE 2,5 min	GE 5 min	GE 10 min
Staphylococcus aureus	$1,2x10^7$	100%	21°C	≥5,37	≥5,37	≥5,37
Pseudomonas aeruginosa	$3x10^7$	100%	21°C	≥6,01	≥6,01	≥6,01
Salmonella typhimurium	$2x10^6$	100%	21°C	≥4,84	≥4,84	≥4,84
Aspergillus spp	$3,5x10^6$	100%	21°C	≥0,43	≥4,90	≥4,90
Candida albicans	$1,5x10^7$	100%	21°C	≥5,17	≥5,17	≥5,17
				5 min	10 min	20 min
Mycobacterium smaegmatis	$4x10^4$	100%	21°C	≥3,90	≥3,90	≥3,90
				30 min.	1 sat	2 sata
Bacilus subtilisa	$1x10^6$	100%	21°C	≥5,0	≥5,0	≥5,0

Kada se doda nekoliko kapi rastvora vodonikperoksida u čašu koloidnog srebra znatno će oslabiti tindalov efekat (karakteristično svetlucanje koloidnoh čestica obasjanih polarizovanom svetlošću, ili blago zamućenje rastvora), što se može objasniti smanjenjem veličine koloidnih čestica.

Utvrđeno je da dodavanje vodonikperoksida pojačava antimikrobno dejstvo koloidnog srebra do 1000 puta. Takvo zajedničko delovanje je sinergetske prirode, jer je njihovo zajedničko delovanje značajno efektnije od pojedinačnog. Zbog toga je moguće značajno smanjenje potrebne koncentracije koloidnog srebra u dezinfekcionom sredstvu, u odnosu na slučaj kada se koristi samo koloidno sredstvo za dezinfekciju, a isto važi i za vodonikperoksid [21].

Provera dezinfekcione efikasnosti

Provera dezinfekcione aktivnosti ekološkog dezinfekcionog sredstva (tabela 3), izvršena je na VMA – Institut za epidemiologiju u Beogradu po standardnoj proceduri za utvrđivanje germicidnosti na ravnim površinama.

Rezultati su pokazali da ekološko dezinfekciono sredstvo, u preporučenoj koncentraciji i pri temperaturi okoline od 21 °C, ubija sve vegetativne oblike ispitivanih gram–pozitivnih i gram–negativnih bakterija i sve blastospore *Candida albicans* posle 2,5 minuta, sve spore *Aspergillus sp.* i sve bacile *Mycobacterium smaegmatisa* posle 5 minuta i sve spore *B. subtilisa* posle 30 minuta. Po efikasnosti i brzini ubijanja patogenih mikroorganizama ovo sredstvo je slično drugim sredstvima za dezinfekciju koja se nalaze na tržištu, a zasnivaju se na dezinfekcionoj aktivnosti koloidnog srebra, kao što su Sanosil® i Aseptosyl® [22].

ZAKLJUČAK

Razvojem originalnog tehnološkog postupka dobijanja ekološki prihvatljivog dezinfekcionog sredstva, koje u sebi ne sadrži sastojke štetne po okolinu i živa bića i ispitivanjem njegove germicidnosti, pokazano je da se na relativno jednostavan način mogu proizvoditi efikasna i bezbedna dezinfekciona sredstva.

Razmotrena problematika elektrolize veoma razblaženih rastvora u membranskim ćelijama je pokazala da brzina i kvalitet dobijanja kisele i alkalne vode u takvim uslovima najviše zavise od kvaliteta upotrebljene membrane.

Pokazano je da anolit dobijen elektrolizom veoma razblaženih rastvora tartarata kalijuma i natrijuma, u membranskoj ćeliji za elektrolizu, može efikasno da se koristi kao elektrolit za dobijanje rastvora koloidnog srebra putem anodnog rastvaranja.

Diskutovan je mehanizam fizičko–hemijskih jednačina interakcije jonskog i koloidnog rastvora srebra sa vodonikperoksidom i pokazano povoljno dejstvo vodonikperoksida na stabilnost i kvalitet koloidnog rastvora srebra.

Proverom kvaliteta ekološkog univerzalnog dezinfekcionog sredstva u referentnoj ustanovi, Vojnomedicinska akademija u Beogradu, potvrđeno je njegovo jako dezinfekciono i sterilizaciono dejstvo na standardne sojeve grampozitivnih i gramnegativnih bakterija, blastospore i spore.

REFERENCE

[1] E.J. Laubusch, Water Quality and Treatment, (3rd ed.). New York: McGraw–Hill Book Company, 1971.

[2] A.D. Russell, W.B. Hugo, Antimicrobial Activity and Action of Silver, Progress in Medicinal Chemistry, **31** (1994).

[3] F. Solsona, J.P. Méndez, Water Disinfection, PAHO/CEPIS/PUB/03.89, Lima, 2003.

[4] [NASA] National Aeronautics Space Agency (2004). Atmospheric Carbon Dioxide Removal: Silver Oxide (Online). Retrieved: Nov 18, 2004 from: http://marsoweb.arc.nasa.gov/About/Education/SpaceSettlement/teacher/course/ag2o.html

[5] [USEPA] United States Environmental Protection Agency (2001). Drinking water standards, Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.; [WHO] World Health Organization, Guidelines for Drinking–Water Quality, 2nd Edition. World Health Organization, Geneva, 1993.

[6] R. Pedahzur, O. Lev, B. Fattal, H. Shuval, The Interaction of Silver Ions and Hydrogen Peroxide in the Inactivation of Escherichia–Coli: A Preliminary Evaluation of a New Long Acting Residual Drinking Water Disinfectant, Wat. Sci. Tech., **31** 5–6 (1995) 123–129.

[7] J. Sullivan, Chlorine: Public Health Savior or Hazard?, Environmental Engineer. **29** (1992) 9–10.

[8] R. Pedahzur, H.I. Shuval, S. Ulitzur, Silver and hydrogen peroxide as potential drinking water disinfectants: their bactericidal effects and possible modes of action, Water Science & Technology **35** No 11–12 (1997) 87–93.

[9] R. Pedahzur, D. Katzenelson, N. Barnea, O. Lev, H.I. Shuval, B. Fattal, S. Ulitzur, The efficacy of long–lasting residual drinking water disinfectants based on hydrogen peroxide and silver, Water Science & Technology **42** No 1–2 (2000) 293–298.

[10] [UNICEF] United Nations Children's Fund (2004). Water Statistics (Online). Retrieved Oct. 15, 2004 from: www.childinfo.org/eddb/water/current.htm.

[11] Metcalf Eddy, Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse, Third Edition. New York: McGraw–Hill, Inc., 1991.

[12] [CRC] The Handbook of Trace Elements, CRC Press, Boca Raton, FL., 1997.

[13] G. McDonnell, A.D. Russel, Antiseptics and disinfectants: activity, action and resistance, Clin Microbiol Rey.; **12** (1) (1999) 147–179.

[14] [WHO] World Health Organization, Guidelines for Drinking–Water Quality, 2nd Edition. World Health Organization, Geneva, 1993.

[15] [USEPA] United Stated Environmental Protection Agency, R.E.D. Facts: Silver, Office of Prevention, Pesticides And Toxic Substances, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C., H–7508W, 1992.

[16] B. Arata, Proces for treating water, US Pat. 6890953.

[17] K.I. Batarseh, Microbiocidal composition containing potassium sodium tartarate, US Pat. 6630172

[18] M. Simičić, P. Rakin, N. Popović, Patentna prijava u Zavodu za zaštitu intelektualne svojine SCG broj P–309/03.

[19] J.P. Hoare, The electrochemistry of oxygen, Interscience Publishers, New York, 1968.

[20] V.I. Prilutsky, V.M. Bakhir, Electrochemically Activated Water: Anomalous Properties, Mechanism of Biological Action, VNIIIMT AO NPO "Ekran", Moscow,1997.

[21] [USEPA] Evaluation of the Efficacy of a New Secondary Disinfectant Formulation Using, Hydrogen Peroxide and Silver and the Formulation of Disinfection By–Products, Resulting From Interactions with Conventional Disinfectants, EPA Grant Number: R825362, Investigators: Stuart A. Batterman, Khalil H. Mancy, Shuqin Wang, Lianzhong Zhang, James, Warila, Ovadia Lev, Hillel Shuval, Badri Fattal, Institution:University of Michigan, Hebrew University in Jerusalem, Israel, EPA Project Officer: Sheila Rosenthal. Project Period:June 15, 1997 – June 14, 2000.

[22] Sanosil® i Aseptosyl®, Prospekti i internet prikazi.

SUMMARY

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY DISINFECTANT: PRODUCTION, DISINFECTANT ACTION AND EFFICIENCY

(Scientific paper)

Milan I. Čekerevac, Miloš V. Simičić, Petar M. Rakin, Negica H. Popović, Ljiljana N. Nikolić–Bujanović, Dejan P. Rakin
IHIS – Holding A. d., Batajnički put 23, 11080 Beograd

Silver is a known disinfectant from ancient times, and it has been widely used for various purposes: for food and water disinfection, curing of wounds and as a universal antibiotic for a wide spectrum of diseases – until the Second World War and the discovery of penicillin.

Until recently, it was assumed that silver, being a heavy metal, was toxic for humans and living beings. However, the newest research provides facts that the usage of silver, even for drinking water disinfection, is benign if it is added in small concentrations (in parts per billion). It has been shown in the newer scientific and technical literature that silver in colloidal form is a powerful (secondary) disinfectant for drinking water, that it can be effectively used for the disinfection of water containers including swimming pools, installations in food industry, medicine, etc. Particularly, it has been shown that colloidal silver combined with hydrogen peroxide shows synergism having strong bactericidal and antiviral effects. The combination can be successfully used as a disinfectant in agriculture, food production and medicine.

The original electrochemical process of production, the mechanism of physical–chemical reactions in that process and the mechanism of the antiseptic affect of the environmentaly friendly disinfectant, based on the synergism of colloidal silver and hydrogen peroxide and the activity of electrochemically activated water, is shown. The starting solution was anolyte, obtained in electrochemical activation by water electrolysis of a highly diluted solution of K–tartarate in demineralized water ($5.5 \cdot 10^{-4}$ M). The problem of electrolysis of very dilute agueous solutions in membrane cells was particularly treated. It was shown that the efficiency of the electrolysis depends on the competition between the two processes: the rates of the processes of hydrogen and oxygen generation at the electrodes and the process of diffusion of hydrogen and hydroxyl ions through the cell membrane.

Relatively strong disinfectant and sterilization action on standard races of gram–positive and gram–negative bacteria, blast spores and spores, as well as the safety of implementation of an environmentally friendly disinfectant was certified in a relevant institution, the Military Academy of Medicine in Belgrade.

Key words: Environmentally friendly disinfectant • Electrochemically activated water • Colloidal silver • Hydrogen peroxide • Synergism • Production process • Germicide effect • Safety of application •

Ključne reči: Ekološko dezinfekciono sredstvo • Elektrohemijski aktivirana voda • Koloidno srebro • Vodonikperoksid • Sinergizam • Postupak dobijanja • Germicidnost • Bezbednost upotrebe •