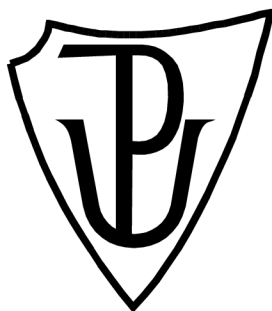


UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Jakub Bartošík

3. ročník

Obor: Aplikovaná chemie

**Impregnace hydrogelů nanočásticemi mědi a oxidu zinečnatého pro jejich  
použití na ochranu rostlin a dřevin.**

Bakalářská práce

Olomouc 2023

Vedoucí práce: doc. RNDr. Robert Prucek, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Roberta Prucka, Ph.D., a v seznamu literatury jsem uvedl všechny použité zdroje informací. Souhlasím s tím, aby tato práce byla uložena v knihovně Katedry fyzikální chemie a přístupná ke studijním účelům.

V Olomouci dne 25. 4. 2023

.....

Jakub Bartošík

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval svému vedoucímu doc. RNDr. Robertu Pruckovi, Ph.D. za poskytnutí cenných rad a zkušeností. Dále paní laborantce Karle Slavičkové a Katedře fyzikální chemie za poskytnutí laboratorního zázemí, paní magistře Alexandře Rancové za pořízení TEM snímků, magistře Barboře Štefkové za pořízení ramanových spekter. A v neposlední řadě svoji rodině za podporu během studií.

## **Anotace**

Bartošík, J. (2023) Impregnace hydrogelů nanočásticemi mědi a oxidu zinečnatého pro jejich použití na ochranu rostlin a dřevin. Univerzita Palackého v Olomouci

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou nanočástic mědi ve vodném prostředí a, společně s nanočásticemi oxidu zinečnatého, jejich následnou inkorporací do hydrogelů. Dále stabilitou nanočástic v připravených hydrogelech a jejich možným budoucím použitím jako potěr kořenů rostlin a dřevin pro ochranu proti bakteriím a plísním.

## **Klíčová slova**

nanočástice mědi, nanočástice oxidu zinečnatého, hydrogel

## **Annotation**

Bartošík, J. (2023) Impregnation of hydrogels with copper and zinc oxide nanoparticles for their utilization to the protection of plants and trees. Palacký University Olomouc

This bachelor 's thesis deals with preparation of copper nanoparticles in aqueous medium and, together with zinc oxide nanoparticles, with their subsequent incorporation into hydrogels. Furthermore, with the stability of nanoparticles in prepared hydrogels and their possible future use as a coating on the roots of plants and woods against bacteria and fungi.

## **Key words**

copper nanoparticles, zinc oxide nanoparticles, hydrogel

## Obsah

1. Úvod .....	7
2. Teoretická část.....	8
2.1. Hydrogely, jejich původ a využití.....	8
2.1.1. Složení, příprava a vlastnosti hydrogelů.....	8
2.2. Nanočástice .....	9
2.2.1. Příprava nanočástic .....	10
2.2.2. Vlastnosti nanočástic.....	11
2.3. Antibakteriální a fungicidní vlastnosti nanočástic.....	12
2.4. Vliv mědi a oxidu zinečnatého na rostliny.....	13
2.4.1. Vliv mědi na rostliny .....	13
2.4.2. Vliv oxidu zinečnatého na rostliny.....	14
3. Experimentální část .....	15
3.1. Chemikálie .....	15
3.1.1. Chemikálie pro přípravu nanočástic mědi a oxidu zinečnatého .....	15
3.1.2. Použité hydrogely .....	15
3.2. Příprava disperzí nanočástic mědi.....	16
3.3. Příprava hydrogelů .....	19
3.4. Impregnace hydrogelů nanočásticemi .....	19
3.4.1. Impregnace disperzemi nanočástic mědi.....	20
3.4.2. Impregnace nanočásticemi oxidu zinečnatého .....	20
3.4.3. Další způsoby impregnace hydrogelů nanočásticemi mědi .....	21
4. Výsledky a diskuse .....	22
4.1. Chování a složení samotných hydrogelů .....	22
4.1.1. Chování H1 a H2 hydrogelů .....	22
4.1.2. Chování H3 (VUT) hydrogelu .....	22
4.1.3. Charakterizace hydrogelů.....	23
4.2. Velikost připravených nanočástic a vliv aniontů na nanočástice .....	25
4.2.1. Velikost připravených nanočástic.....	25
4.2.2. Vliv aniontů na charakteristiku nanočástic mědi .....	26
4.3. Výsledky impregnačí přidáním disperze nanočástic mědi .....	27
4.3.1. H1/H2 hydrogel .....	27
4.3.2. H3 (VUT) hydrogel .....	28
4.4. Výsledky impregnace hydrogelů přidáním nanočástic oxidu zinečnatého .....	29
4.5. Výsledky dalších impregnačí hydrogelů nanočásticemi mědi .....	29
4.6. Stabilita připravených hydrogelů .....	31

5. Závěr .....	34
Literatura a zdroje .....	36

# 1. Úvod

Od pradávna se lidé snažili najít všemožné způsoby, jak zlepšit kvalitu a výnosnost pěstovaných zemědělských plodin. Lidé tak začali používat první přírodní hnojiva jako je chlévský hnůj nebo vypalovali porosty pro zlepšení kvality půdy. Také se snažili zabránit růstu plevelu a ničení úrody škůdci různými alchymistickými přípravky či těžkými kovy nebo sírou. I přes tyto praktiky někdy došlo k zničení téměř celé úrody a následnému hladomoru. Lidé často přisuzovali původcům těchto pohrom nějakou nadpřirozenou moc, jelikož tehdy nedokázali vysvětlit jejich příčiny. Mezi jednu s těchto příčin patří houby a bakterie.

Během 17. a 18. století došlo k značným pokrokům v biologii a chemii. Tyto poznatky vedly k vytvoření prvních fungicidů na bázi sirných sloučenin a následně na bázi mědi v 19. století. Společně s dalšími pesticidy, revoluční Haber-Boschovou syntézou a rozvojem hnojiv, tyto látky umožnily neuvěřitelně zefektivnění zemědělství a populační explozi lidstva ve 20. století. Tato efektivita pouze vzrůstala s příchodem antibiotik a organických fungicidů.

Postupem času se však začaly objevovat studie, které prokazují škodlivé účinky těchto látek na půdu, životní prostředí a na člověka samotného. A tudíž se objevil zájem dalšího výzkumu a vývoje nových, zdraví neškodných alternativ.

Mezi jednu z těchto alternativ může patřit použití nanočástic, které mají skvělé fungicidní a antibakteriální účinky. V případě nanočástic mědi také jejich biogenost, a tudíž možná pozitivní podpora růstu rostliny. Problémem se však stává udržení těchto nanočástic u kořenového systému rostliny. K tomu by mohly napomocť hydrogely, které se navíc v zemědělství už používají, a to díky jejich skvělým hydrofilním vlastnostem.

Účelem této práce je impregnovat 3 dodané hydrogely nanočásticemi mědi a oxidu zinečnatého o co největších koncentracích a najít nejlepší hydrogel k nátěru na kořeny rostlin.

## 2. Teoretická část

### 2.1. Hydrogely, jejich původ a využití

Hydrogely je označení pro skupinu gelů, které jsou tvořeny prostorově sesíťovanými polymery se silně hydrofilními vlastnostmi.[1] Při kontaktu s vodou dochází u takových gelů k její adsorpci a k nabobtnání gelu. V takovém stavu je gel schopen pojmout mnohonásobně větší množství vody, než je jeho samotná váha.[2]

Slovo hydrogel bylo poprvé využito v roce 1894 k popisu koloidního gelu oxidu měďnatého, avšak hydrogely jak je známe jsou o řadu let mladší.[3] Za objevitele moderních hydrogelů je považován Drahoslav Lím, který roku 1953 syntetizoval první hydrogel. Pro jeho přípravu použil 2-hydroxyethyl-methakrylát.[4] Tento hydrogel byl následně použit Ottem Wichterlem k přípravě prvních kontaktních čoček.

Od té doby našly hydrogely uplatnění v mnoha dalších oblastech. V biologii a medicíně v drug designu, drug delivery, k hojení ran, tvorbě buněčných kultur a tkáňovém inženýrství hlavně díky jejich schopnosti napodobovat biologická prostředí.[1,5] Dále v zemědělství díky jejich schopnosti zadržovat vodu nebo schopnosti pozměnit vlastnosti půdy k udržování vody.[1,6,7] Dále jsou využívány při čištění zamořených nebo odpadních vody od těžkých kovů či v elektronice, senzorech, nátěrech nebo optických zařízeních.[1,8,9]

#### 2.1.1. Složení, příprava a vlastnosti hydrogelů

Hydrogely jsou prostorově sesíťované makromolekulární látky, které nejsou rozpustné ve vodě. Mohou být tvořeny jedním nebo i více typy monomerů.[1] Jednotlivé monomery obsahují ve své struktuře hydrofilní skupiny jako jsou například  $-NH_2$ ;  $-OH$ ;  $-COOH$ ;  $-COONH_2$  nebo  $-SO_3H$ . [2] Obecně se jedná o skupiny, které jsou schopny tvořit vodíkové vazby. Při kontaktu s vodou dochází k interakci hydrofilních skupin s vodou a k tvorbě vodíkových vazeb mezi hydrofilní skupinou a vodou. Dochází k nabobtnání hydrogelu a ke tvorbě jeho unikátní struktury.

Hydrogely mohou být jak přírodní, tak syntetické. Mezi přírodní hydrogely se řadí například kolagen, fibrin nebo želatina.[2] Mezi syntetické hydrogely například polyethylenglykol, polyvinylacetát nebo polyakrylát sodný.[2,5] Oproti syntetickým hydrogelům mají přírodní hydrogely horší mechanické vlastnosti.



Hydrogely se připravují polymerací jednotlivých monomerů ve vodném prostředí. Způsob přípravy hydrogelu a typ polymerizace monomerů závisí na jejich chemickém složení.[10]

Dle způsobu jejich sesíťování se hydrogely dělí na fyzikální a chemické. U fyzikálních hydrogelů je 3D struktura tvořena pomocí vodíkových vazeb, iontových interakcí, krystalizací, hydrofobních interakcí nebo komplexními vazbami. Takové hydrogely jsou více náchylné na změnu pH, koncentraci iontů a teplotu. Chemické hydrogely tvoří 3D strukturu pomocí kovalentních vazeb (například pomocí kondenzace nebo radikálové polymerizace). Tyto sesíťovací reakce mohou probíhat jak samovolně při polymerizaci, tak pouze za specifických podmínek. Tvorba prostorově sesíťované struktury je u většiny hydrogelů reversibilní, pouze u některých chemických hydrogelů může být ireversibilní. [8,11] Výsledný Hydrogel může obsahovat oba typy sesíťování, nebo může být tvořen i několika rozdílnými hydrogely, které jsou navzájem smíchány.[8]

Mezi nejzákladnější vlastnost hydrogelu patří schopnost zadržovat vodu. Obsah nebo hmotnost vody, kterou je schopen hydrogel pojmout, musí být minimálně 10% z jeho celkového obsahu nebo hmotnosti.[4] Další základní vlastností je jeho flexibilita a elasticita. Dále nízká toxicita, biokompatibilita a biodegradabilita. Hydrogely jsou navíc schopny ve své struktuře vázat látky.[1,8] Další vlastnosti hydrogelů závisí na jejich struktuře. Hydrogely mohou být závislé na specifické pH prostředí, při změně tohoto pH dojde ke ztrátě jejich schopnosti vázat vodu. Podobně mohou být závislé na změně teploty, přítomnosti elektrického pole nebo elektromagnetického záření. Takové hydrogely bývají označovány jako „chytré hydrogely“ a využívají se jako senzory nebo inovativní nosiče léčivých látek.[8,11,12]

## 2.2. Nanočástice

Nanočástice jsou částice nebo útvary z částic, u kterých je alespoň jeden z jejich rozměrů v oblasti 1-100 nm. Díky jejich malým rozměrům a velkému povrchu vykazují speciální vlastnosti oproti jejich větším ekvivalentům.

Stejně jako mnoho jiných látek byly nanočástice nevědomky používány lidstvem po staletí. Přesto je jejich výzkum jednou z nejmladších vědeckých disciplín. Za počátek moderní nanotechnologie se považuje práce Michaela Faradaye na koloidních disperzích zlata v roce 1857.[13] Její rozvoj však přišel až za více jak 100 let. Iniciátorem tohoto rozvoje byl roku 1959 teoretický fyzik R. Feynman s jeho přednáškou „There's a plenty of room at the bottom“.[14] Jeho novátorské nápady manipulace hmoty na atomární úrovni se staly základem

moderní nanotechnologie. Největší zájem o tento obor nastal na konci minulého a začátku tohoto století, kdy byly objeveny nanomateriály uhlíku. Výzkum nanočástic neustále pokračuje v oblastech jako je medicína, průmysl, zemědělství nebo ekologie.

### 2.2.1. Příprava nanočástic

Příprava nanočástic se dá rozdělit na dvě rozdílné metody. A to metodu „top-down“, při které dochází k dispergaci materiálu na nanočástice a metodu „bottom-up“, u které dochází ke kondenzaci malých částic na nanočástice.[15]

„Top-down“ metody (také dispergační/fyzikální metody) využívají různých fyzikálních metod k postupnému rozmělnění materiálu na nano rozměry. Jedná se o jednoduché a principem nenáročné metody, které jsou schopny vyprodukovat velké množství nanočástic. Vzniklé nanočástice však mívají defekty ve struktuře nebo obsahují nečistoty. Tyto metody jsou často z ekonomických a časových důvodů nevhodné pro tvorbu velmi malých nanočástic. Mezi tyto metody patří například mechanické mletí, litografie, laserová ablace nebo rozprašování.[15]

„Botom-up“ metody (také kondenzační/chemické a biologické metody) používají k tvorbě nanočástic chemické reakce, mikroorganismy, řasy, enzymy nebo rostliny. Tyto metody jsou schopny produkovat nanočástice o velké homogenitě a požadované struktuře. Mezi nejvíce používané chemické reakce patří redukce, které jsou nejjednodušší metodou přípravy nanočástic. Dále se využívají sol-gel metody, metody chemického napařování, emulzní metody a mnohé další.[15]

Samotné nanočástice nebývají příliš stabilní. Díky jejich obrovskému povrchu snadno agregují, a proto se musí stabilizovat. K tomu se využívají stabilizátory. Nejběžněji se využívá sférické stabilizace, kde stabilizátor (většinou surfaktant) obalí vzniklou nanočástici a tím zamezí její agregaci. Pokud máme požadované nanočástice ve formě nanofluidu, tak se dá použitím vhodných hodnot pH docílit k tvorbě elektrické dvojvrstvy okolo nanočástice a její stabilizaci na základě elektrostatických jevů. Volba vhodného stabilizátoru při přípravě nanočástice je velmi důležitá, jelikož ovlivňuje jak stabilitu, tak velikost a chování připravených nanočástic.[16]

## 2.2.2. Vlastnosti nanočástic

Nanočástice jsou řazeny jako součást koloidních soustav. Sdílí tedy stejné vlastnosti jako koloidní soustavy. Díky jejich malé velikosti obsahují velké procento atomů na jejich povrchu, což způsobuje jejich unikátní vlastnosti. Navíc podléhají jevům, které jsou spojeny s konečným rozměrem částic.

Mezi vlastnosti nanočástic se řadí následující jevy:

Brownův pohyb je neuspořádaný pohyb částic v plynu nebo kapalině. Dochází při něm ke srážkám mezi jednotlivými částicemi. Je závislý na teplotě, hmotnosti a velikosti částic. Souvisí s difuzí, při které se částice postupně pohybují z místa s vyšší koncentrací do místa s nižší koncentrací. Dochází díky němu k vyrovnání koncentrace a ke zvýšení entropie systému. Na základě Brownova pohybu je také možno měřit velikost částic pomocí dynamického rozptylu světla (DLS).

Rayleighův rozptyl je rozptyl elektromagnetického záření na částicích, které jsou menší, než je jeho vlnová délka. Pomocí Rayleighova rozptylu lze určit koncentraci a velikost částic dané soustavy.

Povrchová plasmonová rezonance je jev, ke kterému dochází při interakci kovových nanočástic s elektromagnetickým zářením. Při působení elektromagnetického záření dochází k excitaci a asymetrickému vychýlení vodivostních elektronů v částici. Dochází k oscilaci elektronového mraku nanočástice. Tato oscilace má určitou frekvenci. Lze jí využít k zjištění přítomnosti kovových nanočástic pomocí metody UV/VIS.

Fototermální efekt je děj, při kterém dochází k přeměně elektromagnetického záření na tepelnou energii. Tento efekt je způsoben lokalizovanou povrchovou plasmonovou rezonancí, kdy je frekvence elektromagnetického záření, které působí na částici, shodná s oscilační frekvencí plasmonu. Tento efekt se dá využít například pro léčbu rakoviny.

Superparamagnetismus je druh magnetismu, který se vyskytuje u magnetických nanočástic. U takových částic se dá směr magnetismu obrátit změnou teploty. Při působení vnějšího magnetického pole se chovají jako paramagnety, jejich magnetická susceptibilita je však větší než u paramagnetů. U nanočástic se dá také docílit jejich magnetizace navázáním vhodných sloučenin na nanočástici.

Fotokatalýza je jev, při kterém dochází k rozkladu látek v přítomnosti fotokatalyzátoru a světla. Při vhodné vlnové délce dochází k aktivaci fotokatalyzátoru a k zahájení rozkladné reakce. Mezi jeden z nepoužívanějších fotokatalyzátorů patří nanočástice titanové běloby.

V neposlední řadě jsou nanočástice díky jejich malým rozměrům schopny pronikat do organismů a působit na jejich buňky.

### 2.3. Antibakteriální a fungicidní vlastnosti nanočástic

Díky nadměrnému, špatnému, a často i nepotřebnému používání antibiotik a léků došlo k tvorbě rezistentních látek a mechanismů u bakterií proti léčivům. Na infekce, způsobené těmito bakteriemi, často neexistuje účinný lék nebo je jejich léčba drahá a často i nebezpečná pro pacienta. Zároveň je vývoj stále nových léků proti těmto bakteriím finančně náročný. Bohužel, bakterie jsou schopny si vytvořit rezistenci na nové léky během několika let po jejich uvedení do oběhu.

Velkou výhodou nanočástic oproti konvenčně používaným lékům a antibiotikům je jejich nespecifický účinek.[17] Nanočástice působí na bakterie nejen jedním způsobem, ale i více způsoby najednou. Přesný mechanismus antibakteriální a fungicidní aktivity nanočástic není znám, často je navíc závislý na složení nanočástic. Obecně dochází k interakci mezi povrchem nanočástice a povrchem buněčné stěny nebo membrány bakterie/houby. Nanočástice je mohou svým vlivem přímo rozkládat nebo narušit přenos iontů a elektronů mezi buňkou a okolním prostředím. Dále nanočástice vytvářejí reaktivní formy kyslíku (dále ROS) a reaktivní formy dusíku, které narušují správný chod buňky. Také může docházet k oxidaci nanočástic a k jejich vstupu do buňky, kde inhibují její metabolismus, narušují její respiraci, inaktivují enzymy nebo poškozují DNA a RNA. [17,18]

Samotná antibakteriální a fungicidní aktivita dané sloučeniny nanočástic závisí na mnoha faktorech. Projevuje se na ní morfologie nanočástic, povrchové modifikace nanočástic a druh bakterie. Se zmenšující se velikostí nanočástic a se zvyšující se koncentrací nanočástic dochází ke zvýšení jejich antibakteriální a fungicidní aktivity.[17]

Pro použití takových nanočástic k léčbě lidí je nutno zamezit jejich toxické aktivitě na organismus pacienta a nasměřovat je k místu působení. K tomu by se dala využít tvorba proteinové korony okolo nanočástice. Proteinová korona je bílkovinový obal nanočástice, který se utváří na jejím povrchu při vpravení nanočástice do krevního řečiště. Její modifikací by se daly minimalizovat negativní účinky na organismus.[19] V medicíně je zkoumáno i využití

nanočástic jako drug delivery. Zde se naopak jedná o využití bezpečných nanomateriálů k obklopení léčiva a k jeho přepravě k místu působení.[20]

Je důležité dodat, že stejně jako antibiotika, nanočástice nejsou universálním prostředkem proti houbám a bakteriím. Některé bakterie jsou na určité nanočástice rezistentní od přírody, u jiných byla naopak pozorována adaptace na prostředí s nanočásticemi. Takové bakterie buď vylučují látky, které způsobují agregaci nanočástic nebo produkují látky, které jsou schopny nanočástice obalit a zabránit v interakci nanočástice-bakterie. Popřípadě jsou schopny absorbovat nanočástice, čímž jsou takové bakterie využitelné pro čištění životního prostředí.[17]

## 2.4. Vliv mědi a oxidu zinečnatého na rostliny

### 2.4.1. Vliv mědi na rostliny

Měď je biogenní prvek. Vyskytuje se jako kofaktor proteinů u živočichů (např. hemocyanin u některých měkkýšů a členovců) a u rostlin v nadzemních částech. U rostlin se v největší koncentraci nachází v listech, a to ve formě plastocyaninu. Zde se využívá k přenosu elektronů mezi fotosystémem I a II. Dále se nachází v celé řadě enzymů metabolických drah rostlin. Měď je pro rostliny nezbytný prvek, při jeho nedostatku dochází k poruchám růstu a deformaci rostliny. Při dlouhodobém nedostatku mědi rostlina umírá.

Na druhou stranu nadbytek mědi je pro rostlinu také nebezpečný. Při nadbytku mědi dochází k zpomalení nebo přímo k inhibici růstu rostliny a k poruchám fotosyntézy a respirace.

U nanočástic mědi dochází k podobnému ovlivňování rostlin jako u větších částic a sloučenin mědi. Jejich použití na rostliny má pozitivní i negativní vliv. Snižují tvorbu antioxidantních enzymů, délku kořenů, přispívají k tvorbě ROS, na druhou stranu jsou díky nim rostliny odolnější vůči nemocem. Při vysokých koncentracích mohou ovlivnit i velikost plodu. Pro jejich zemědělské využití je nejdůležitější najít vhodnou koncentraci, při které by nanočástice neovlivňovaly výnosnost plodin, ba naopak by podporovaly jejich růst přísunem mědi. [21]

Je však nutno zmínit, že akumulace nanočástic v zemědělských produktech by mohla vést k jejich zavedení do potravních řetězců, ze kterých by se dostaly až do lidského těla. Výzkum toxicity nanočástic mědi na lidský organismus není na takové úrovni, aby se dalo doporučit jeho bezpečné používání v zemědělství či v medicíně.[22]

#### 2.4.2. Vliv oxidu zinečnatého na rostliny

Zinek je biogenní prvek, který se v rostlinné i živočišné buňce vyskytuje v mnoha enzymech. Oxid zinečnatý je však pro rostliny toxický. Jeho nanočástice jsou navíc více toxické než jeho částice o rozměrech větších než nano. Způsobují inhibici růstu kořene, snižují produkci chlorofylu, tvoří ROS a zpomalují růst rostliny.[23]

Oproti nanočásticím mědi jsou jejich toxické vlastnosti více prozkoumané. Využívání přípravků obsahujících nanočástice oxidu zinečnatého může mít negativní vliv na zdraví a při určitých pokusech bylo pozorováno i úmrtí pokusných zvířat.[24] Při případném využití u zemědělských rostlin bude nutné pečlivě kontrolovat možnou akumulaci těchto nanočástic v plodinách nebo je pouze používat u technických plodin určených ke konzumaci.

### 3. Experimentální část

#### 3.1. Chemikálie

Pro většinu experimentů byla použita destilovaná voda. Během impregnace hydrogelů byla použita i voda z vodovodu.

##### 3.1.1. Chemikálie pro přípravu nanočástic mědi a oxidu zinečnatého

Jako zdroje nanočástic mědi byly použity: síran měďnatý  $\text{CuSO}_4$  (reagentplus<sup>®</sup>,  $\geq 99\%$ ; Sigma-Aldrich, Lot# MKCL5403), trihydrát dusičnanu měďnatého  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (puriss, p.a., 99-104%; Sigma-Aldrich, BCCG6450) a dihydrát chloridu měďnatého  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ACS reagent,  $\geq 99,0\%$ ; Sigma-Aldrich, BCCG6575). Pro redukci byl použit tetrahydridoboritan sodný  $\text{NaBH}_4$  ( $\geq 98,0\%$ ; Aldrich<sup>®</sup> Chemistry, Lot.: S82152-139). Jako stabilizátory byly použity sodné soli kyseliny polyakrylové o průměrné molekulové hmotnosti 1200 (45 wt. % in  $\text{H}_2\text{O}$ ; Aldrich<sup>®</sup> Chemistry, Lot# 06405LEV), průměrné molekulové hmotnosti 15000 (35 wt. % in  $\text{H}_2\text{O}$ ; Aldrich<sup>®</sup> Chemistry, Lot# MKBQ1107V) a GELATINA (Fagron, 15H10-B06-026405). K zabránění zpětné oxidace nanočástic mědi byla použita kyselina askorbová (p. a.; Penta, č. šarže: 010704).

Jako zdroj nanočástic oxidu zinečnatého byl zvolen komerční přípravek Zinc oxide, nanopowder (Aldrich<sup>®</sup> Chemistry, Batch #: 04011AH).

##### 3.1.2. Použité hydrogely

Pro experimenty byly dodány 3 druhy hydrogelů z Mendelovy univerzity v Brně.

Hydrogel označený jako H1 byl Hydrogel<sup>®</sup> (EVONIK Operations GmbH, číslo materiálu: 99124860, HS-No. 39069090, číslo dávky: HP19B00058, HP20700087, HP20800095), do Česka je dodáván firmou Falconry s.r.o., která uvádí jeho chemické složení jako polyakrylát draselný.

Hydrogel s označením H2 měl pocházet od stejného výrobce jako hydrogel H1, jednalo se však o starší recepturu s větší toxicitou. S největší pravděpodobností se tedy jedná o produkt Stockosorb<sup>®</sup> 500, který je tvořen akrylamidem/kopolymerem kyseliny akrylové a je částečně neutralizován hydroxidem draselným a amoniakem.

Hydrogel označený jako H3 (VUT) pocházel z Vysokého učení technického v Brně. Složení tohoto hydrogelu nám nebylo poskytnuto.

### 3.2. Příprava disperzí nanočástic mědi

Všechny disperze byly připraveny z jednotlivých solí pomocí redukce tetrahydridoboritanem sodným dle rovnice 1.



Reakce probíhaly za stálého míchání při laboratorní teplotě. Nejprve se rozpustila příslušná měďnatá sůl v 5 ml destilované vody. Následně bylo přidáno 15 ml destilované vody (v případě použití želatiny 10 ml). Dále bylo přidáno dané množství polyakrylové soli. Při použití želatiny bylo nejprve její požadované množství rozpuštěno v 5 ml vody při teplotě 60°C. Poté bylo přidáno 5 ml tetrahydridoboritanu sodného do roztoku. Došlo ke změně barvy roztoku z modré na černo/šedou nebo černo/hnědou. Nakonec se do disperze přidala kyselina askorbová. Výsledný objem disperze je 25 ml. Tímto způsobem byly připraveny disperze o výsledné koncentraci mědi v disperzi 1, 2, 5 a 10 g/l při variacích použitého množství a molekulové hmotnosti polyakrylové kyseliny. Také byly připraveny 2 disperze, které využívají želatinu místo polyakrylové kyseliny jako stabilizátor. V tabulce (Tab. 1) jsou uvedeny navážky pro každý vytvořený vzorek.

Tab. 1: Navážky pro přípravu CuNPs, NaPA značí polyakrylovou sodnou sůl o různých molárních hmotnostech.

Sůl:	C(Cu) (g/l)	m(soli)	C(NaBH <sub>4</sub> )(mg/50ml)	stabilizátor	m(stabilizátor) (mg)	m(kys. ask) (mg)
CuSO <sub>4</sub>	1	62,4	250	1200 NaPA	250	200
		62			500	
		62,4		15000 NaPA	250	
		62,7			500	
	2	125	500	1200 NaPA	500	400
		124,7			1000	
		125,4		15000 NaPA	500	
		124,6			1000	
		126,3		želatina	10	
		125,1			50	
	5	315,5	1250	1200 NaPA	1250	1000
		312,2			2500	
		311,5		15000 NaPA	1250	
		311,7			2500	
	10	623,1	2500	15000 NaPA	2500	2000
		623,3			5000	



CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	67,4	250	1200 NaPA	250	200	
		67,1			500		
		67,5		15000 NaPA	250		
		67,5			500		
	2	134,1	500	1200 NaPA	500	400	
		134,4			1000		
		134,1		15000 NaPA	500		
		134,4			1000		
	5	335,1	1250	1200 NaPA	1250	1000	
		335,2			2500		
		335,4		15000 NaPA	1250		
		335			2500		
	10	670,7	2500	15000 NaPA	2500	2000	
		670,6			5000		
	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1	95,4	250	1200 NaPA	250	200
			94,8			500	
94,7			15000 NaPA		250		
94,8					500		
2		189,7	500	1200 NaPA	500	400	
		190,5			1000		
		190,4		15000 NaPA	500		
		190,4			1000		
5		474,9	1250	1200 NaPA	1250	1000	
		475,1			2500		
		475,4		15000 NaPA	1250		
		475			2500		
10		950,6	2500	15000 NaPA	2500	2000	
		950,4			5000		

Ne všechny disperse se ukázaly jako stabilní. U některých došlo k agregaci okamžitě při přípravě vzorku nebo do týdne po přípravě vzorku, popřípadě byl po týdnu vzorek plný malých viditelných částic mědi. Všechny vzniklé vzorky byly hromadně posouzeny týden před impregnací prvního hydrogelu. Za stabilní disperse byly považovány vzorky, které si uchovaly černošedou nebo černohnědou barvu a ve kterých se nevyskytovaly usazené nebo dispergované částice. Je nutno dodat, že u pár starých vzorků šlo při zředení sledovat mírně namodralý zákal. V tabulce (Tab. 2) jsou popsány stability jednotlivých disperzí.

Tab. 2: Popis a sledování časové stability připravených disperzí nanočástic mědi, NaPA značí polyakrylovou sodnou sůl o různých molárních hmotnostech.

Sůl:	C <sub>(Cu)</sub> (g/l)	stabilizátor	m(stabilizátor)	Popis vzorku	stáří vzorku
CuSO <sub>4</sub>	1	1200 NaPA	250	černá disperze	3 měsíce
			500	černá disperze	3 měsíce
		15000 NaPA	250	černá disperze	3 měsíce
			500	žlutá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
	2	1200 NaPA	500	černá disperze, černý povlak stěny	2 měsíce
			1000	zeleno modrá disperze	2 měsíce
		15000 NaPA	500	černá disperze	2 měsíce
			1000	šedá disperze s částicemi Cu	2 měsíce
		Želatina	10	vzorek zagregoval při reakci	
			50	hnědošedá disperze	2 měsíce
	5	1200 NaPA	1250	černá disperze s částicemi Cu	3 měsíce
			2500	černá disperze s částicemi Cu	3 měsíce
		15000 NaPA	1250	žlutá disperze s částicemi Cu	3 měsíce
			2500	žlutá disperze s částicemi Cu	3 měsíce
10	15000 NaPA	2500	vzorek zagregoval při reakci		
		5000	vzorek zagregoval při reakci		
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	1200 NaPA	250	černá disperze	1 měsíc
			500	černá disperze	1 měsíc
		15000 NaPA	250	hnědá disperze, šedý povlak stěn	1 měsíc
			500	hnědá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
	2	1200 NaPA	500	černá disperze	1 měsíc
			1000	černá disperze	1 měsíc
		15000 NaPA	500	žlutá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
			1000	zelenožlutá disperze, šedý zákal	1 měsíc
	5	1200 NaPA	1250	černá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
			2500	černá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
		15000 NaPA	1250	žlutá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
			2500	žlutá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
	10	15000 NaPA	2500	vzorek zagregoval při reakci	
			5000	vzorek zagregoval při reakci	
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1	1200 NaPA	250	černá disperze	1 měsíc
			500	černá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
		15000 NaPA	250	černá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
			500	černá disperze	1 měsíc
	2	1200 NaPA	500	černá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
			1000	černá disperze	1 měsíc
		15000 NaPA	500	černá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
			1000	černá disperze	1 měsíc
	5	1200 NaPA	1250	černá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
			2500	černá disperze s částicemi Cu	1 měsíc

Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	5	15000 NaPA	1250	žlutá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
			2500	žlutá disperze s částicemi Cu	1 měsíc
	10	15000 NaPA	2500	vzorek zagregoval při reakci	
			5000	vzorek zagregoval při reakci	

Z těchto vzorků bylo vybráno 14 stabilních disperzí, tyto disperze byly znovu připraveny a po 1 týdnu byly společně se starými disperzemi zavedeny do hydrogelů. Těchto 14 disperzí je uvedených v tabulce (Tab. 3). Tyto disperze si udržují jejich stabilitu i po 2 měsících uskladnění.

Tab. 3: Vzorky disperzí CuNPs použité pro impregnaci hydrogelů.

sůl:	c <sub>(Cu)</sub> (g/l)	stabilizátor	m <sub>(stabilizátoru)</sub> (mg)	vzorek	
CuSO <sub>4</sub>	1	1200 NaPA	500	1	
		15000 NaPA	250	2	
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1	15000 NaPA	500	3	
		1200 NaPA	250	4	
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	1200 NaPA	250	5	
			500	6	
CuSO <sub>4</sub>	2	Želatina	50	7	
		15000 NaPA	500	8	
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2	15000 NaPA	1000	9	
			1200 NaPA	1000	10
				500	11
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2	1200 NaPA	1000	12	
			500	13	
	5		1250	14	

### 3.3. Příprava hydrogelů

Hydrogely H1 a H2 byly připraveny přidáním 500 mg hydrogelu do 100 ml destilované vody za intenzivního míchání a při laboratorní teplotě. Hydrogel H3 (VUT) byl připraven za stejných podmínek, pouze byl přidán 1 g místo 0,5 g. Přibližně po 5-10 minutách od přidání hydrogelu došlo k jeho nabobtnání a k tvorbě gelovitěho hydrogelu.

Hydrogely byly také připraveny při 30 a 50 °C.

### 3.4. Impregnace hydrogelů nanočásticemi

Před impregnací byl vždy připraven příslušný hydrogel dle výše uvedeného postupu tak, aby po přidání nanočástic byl konečný objem systému 100 ml.

### 3.4.1. Impregnace disperzemi nanočástic mědi

Do každého z dostupných hydrogelů byly přidány nanočástice mědi z výše připravených disperzí dle tabulky (Tab. 4).

Tab. 4: Způsob impregnace hydrogelů přidavkem disperze CuNPs.

$C_{(Cu, \text{původní})}$ (g/l)	$m_{(H1)}$ (mg)	$m_{(H2)}$ (mg)	$m_{(H3(VUT))}$ (mg)	$V_{(voda)}$ (ml)	$V_{(disperse)}$ (ml)	$C_{(Cu, \text{konečná})}$ (g/l)
1	500	500	1000	90	10	0,10
				95	5	0,05
				97	3	0,03
2				90	10	0,20
				95	5	0,10
				97	3	0,06
5				90	10	0,50
				95	5	0,25
				97	3	0,15

Pro zkoušku byly nanočástice impregnovány i opačným způsobem, kdy byla příslušná disperze zředěna na 100 ml a následně do ní přidáno dané množství hydrogelu.

Pro pozorování stability nanočástic v hydrogelu bylo vybráno několik náhodných vzorků. Tyto vzorky byly rozděleny na 4 části, do tří částí byla přidána kyselina askorbová o hmotnosti 1, 3 a 5 gramů. Zbýlá část zůstala bez kyseliny askorbové. Objem každého vzorku byl 25 ml.

### 3.4.2. Impregnace nanočásticemi oxidu zinečnatého

Komerční nanočástice oxidu zinečnatého byly přidány přímo do hydrogelu dle tabulky (Tab. 5), kdy vždy bylo smícháno požadované množství nanočástic oxidu zinečnatého s předem připraveným hydrogelem.

Tab. 5: Způsob impregnace hydrogelů přidavkem nanočástic ZnO.

$C_{(ZnO)}$ (g/l)	$m_{(H1)}$ (mg)	$m_{(H2)}$ (mg)	$m_{(H3(VUT))}$ (mg)	$V_{(voda)}$ (ml)	$m_{(ZnO)}$
1,0	500	500	1000	100	0,1
0,5					0,05
0,1					0,01

### 3.4.3. Další způsoby impregnace hydrogelů nanočásticemi mědi

Při dalších pokusech bylo 500 mg hydrogelu H1/H2 nebo 1 g hydrogelu H3 (VUT) přidáno do roztoku o objemu 95 ml, který obsahoval síran měďnatý. Tyto roztoky byly následně redukovány přidavkem 5 ml roztoku tetrahydridoboritanu sodného.

Následně byly nejprve připraveny hydrogely a to 500 mg hydrogelu H1/H2 nebo 1 g hydrogelu H3 (VUT) v 90 ml vody. Do těchto hydrogelů bylo přidáno 5 ml roztoku tetrahydridoboritan sodného a nakonec přidáno 5 ml roztoku síranu měďnatého.

Dále byla v 95 ml rozpuštěna měďnatá sůl a následně přidáno 5 ml tetrahydridoboritanu sodného s 500 mg hydrogelu H1/H2 nebo 1 g hydrogelu H3 (VUT).

Nakonec byly připraveny hydrogely přidavkem 500 mg hydrogelu H1/H2 nebo 1 g hydrogelu H3 (VUT) do 90 ml vody. Do nich bylo přidáno 5 ml síranu měďnatého, který byl dále redukován přidavkem 5 ml tetrahydridoboritanu sodného.

Tyto reakce byly provedeny tak, aby konečná koncentrace CuNPs byla 1; 2 a 10 g/l. Obsah síranu měďnatého při nich byl 0,251; 0,502 a 2,51 gramů a obsah tetrahydridoboritanu sodného 0,0595; 0,119 a 0,595 gramů ve 100 ml. Reakce byly také provedeny s menší navázkou (62,3 mg  $\text{CuSO}_4$  a 25 mg  $\text{NaBH}_4$ ) a také v menším objemu vody (celkový reakční objem 50 a 20 ml).

U všech výše uvedených reakcí byla sledována stabilita mezi různými typy hydrogelů, do kterých bylo přidáno 0,5 g kyseliny askorbové jako antioxidační činidlo a hydrogelů bez kyseliny askorbové.

## 4. Výsledky a diskuse

### 4.1. Chování a složení samotných hydrogelů

Všechny hydrogely byly připraveny na objem 100 ml, následně byly převedeny do 50 ml kádinek na stejný objem. Takto připravené hydrogely byly volně ponechány na vzduchu bez přístupu slunečního záření.

Při přípravě hydrogelu při laboratorní nebo zvýšené teplotě nebyl pozorován žádný zřetelný rozdíl v rychlosti nabobtnání hydrogelu.

#### 4.1.1. Chování H1 a H2 hydrogelů

Hydrogely označené jako H1 a H2 se chovaly podobně. Při přípravě tvořily hrubé částice hydrogelu. Oba hydrogely si udržovaly jejich konzistenci 35 dní, kdy byly volně uloženy v kádince. Během tohoto stání postupně ztrácely jejich objem, během 30 dní došlo ke ztrátě přibližně poloviny hydrogelu. Následně hydrogely ztrácely jejich hustou konzistenci. Ke kompletnímu vysušení hydrogelů došlo do 50 dní po jejich přípravě. Po hydrogelech zůstaly jejich části usazené na dně kádinky. Při následné rehydrataci těchto usazenin došlo k opětovné tvorbě hydrogelu, ne však do takové míry, jako při počáteční přípravě.

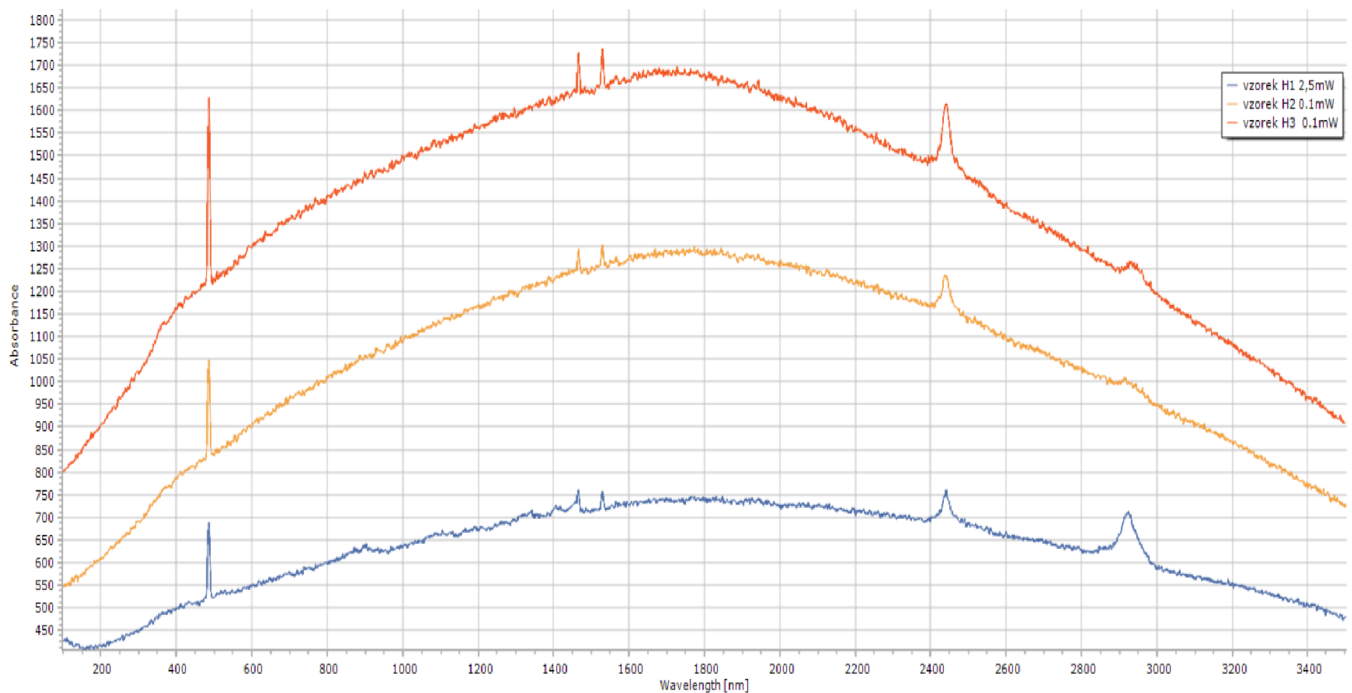
#### 4.1.2. Chování H3 (VUT) hydrogelu

Po přípravě měl H3 (VUT) hydrogel gelovitou konzistenci. Oproti hydrogelům H1 a H2 netvořil hrubé částice, ale byl zcela v jednom kusu. Jeho příprava při laboratorní teplotě za stálého míchání trvala přibližně 2x déle než příprava předchozích 2 hydrogelů. Stejně jako předchozí hydrogely si udržoval svoji konzistenci při volném uložení v kádince po dobu 30 dní. Oproti hydrogelům H1 a H2 došlo k rychlejší ztrátě objemu hydrogelu. Po uplynutí 35 dní zbyla v kádince  $\frac{1}{4}$  připraveného hydrogelu. K celkovému vysušení došlo do 42 dní po přípravě. Stejně jako u předchozích hydrogelů po přidání vody znovu nabobtnával.

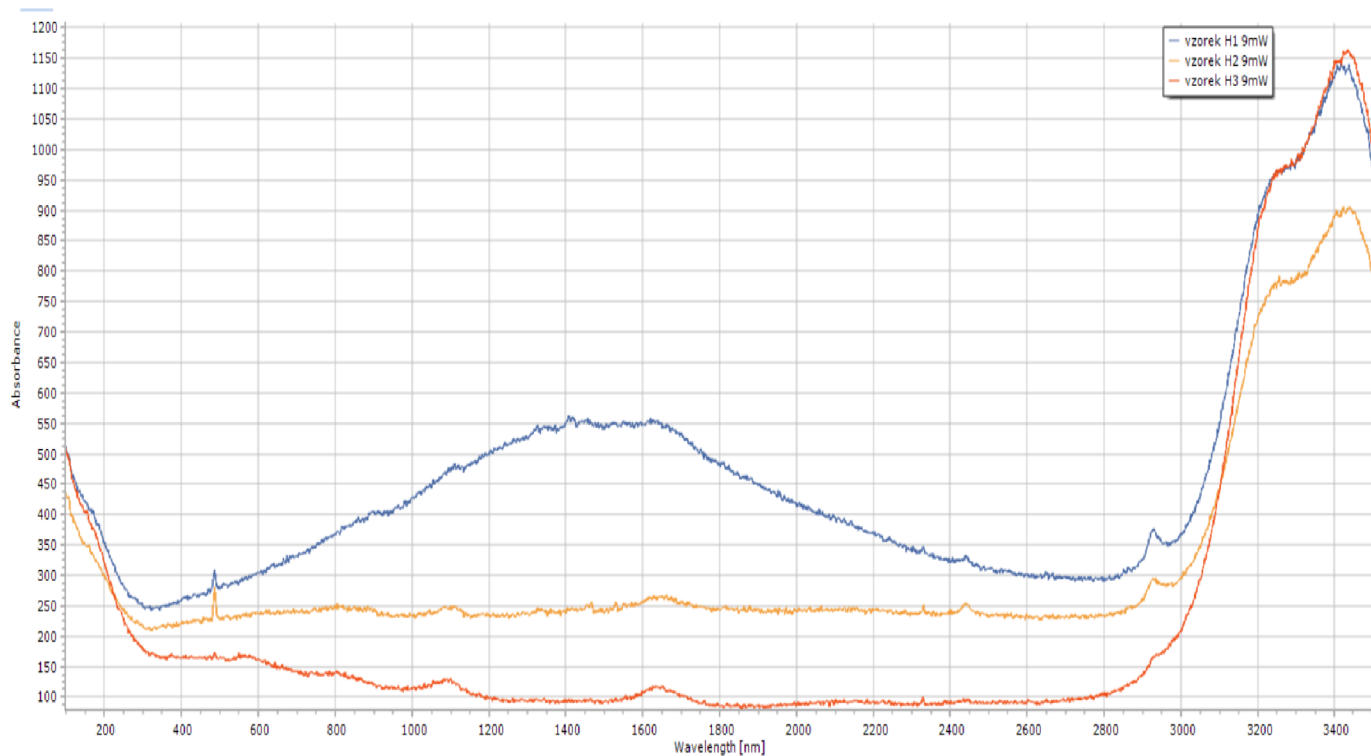
### 4.1.3. Charakterizace hydrogelů

Hydrogely byly dodány v hrubě kusové formě. Tyto částice hydrogelu nešlo rozmělnit na prášek, jelikož se při drcení spojovaly a vytvářely jednotný elastický kus. Pro jejich charakterizaci byla vybrána Ramanova spektroskopie.

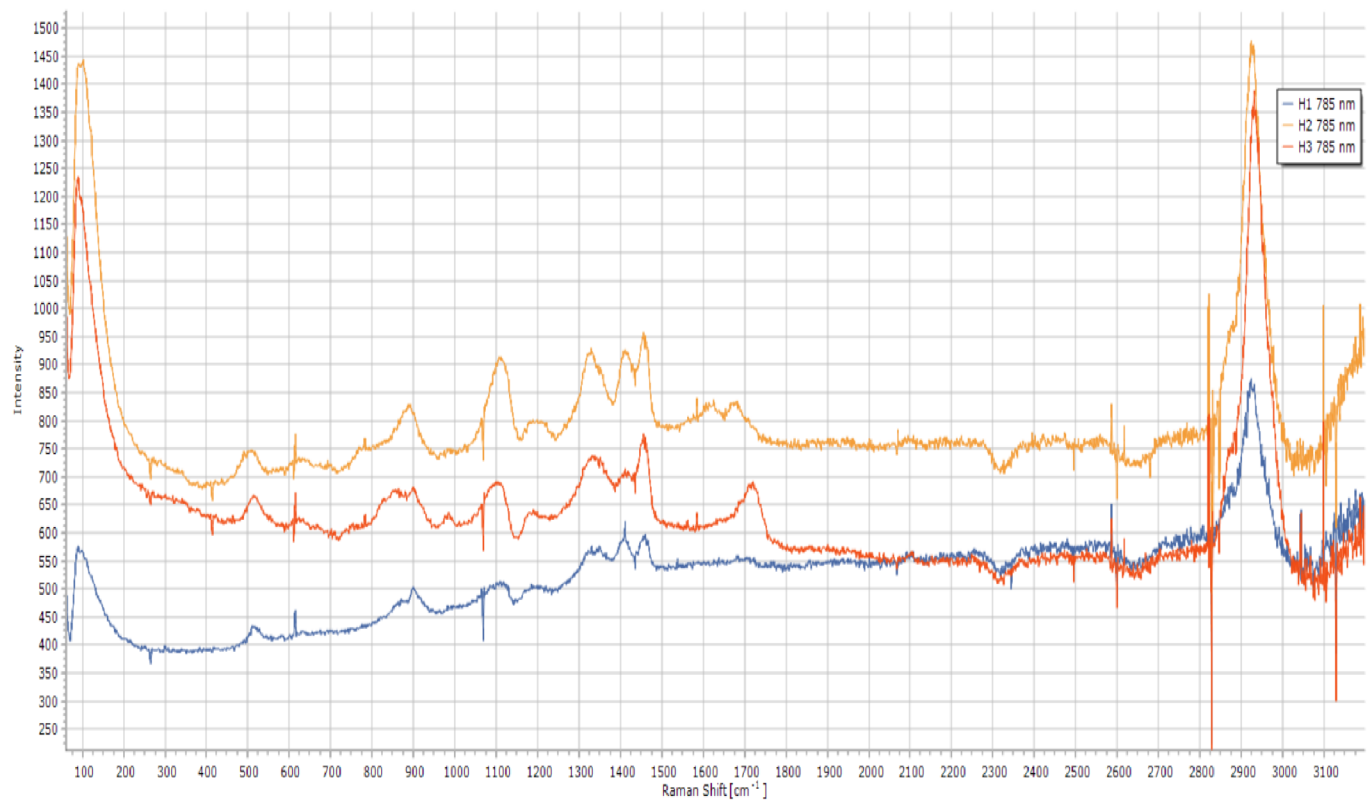
Měření Ramanových spekter bylo provedeno při 2 vlnových délkách a to 532 a 785 nm. Při vlnové délce 532 nm byly vzorky proměřeny jak v bezvodé formě, tak nabobtnané vodou. Při vlnové délce 785 nm pouze v hrubě kusové formě. Výsledky těchto měření jsou vyobrazeny na následujících obrázcích (obrázek 1,2 a 3).



Obrázek 1: Ramanovy spektra hydrogelů bez vody při vlnové délce 532 nm.



Obrázek 2: Ramanovy spektra hydrogelů s vodou při vlnové délce 532 nm.



Obrázek 3: Ramanovy spektra hydrogelů bez vody při vlnové délce 785 nm.

Ve spektrech jsou vzorky označeny stejně jako v tomto dokumentu (tedy hydrogel H1 má modrou barvu, H2 žlutou a H3 (VUT) červenou). Dle výše uvedených obrázků (obrázek 1,2



a 3) lze pozorovat, že jsou si jednotlivá spektra velmi podobná. Tudíž můžeme usoudit, že se jedná o různé formy polyakrylátové soli, a její modifikace. U spekter měřených při vlnové délce 785 nm můžeme pozorovat výraznou změnu v oblasti 1600 až 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Můžeme zde pozorovat amidovou skupinu hydrogelu H2, u hydrogelu H3 (VUT) se zde může nacházet ketonová, aldehydová nebo esterová skupina.

## 4.2. Velikost připravených nanočástic a vliv aniontů na nanočástice

Vzorky disperzí nanočástic byly měřeny pomocí metody DLS, ke sledování vlivu aniontů na nanočástice byly použity snímky z TEM (transmisní elektronový mikroskop).

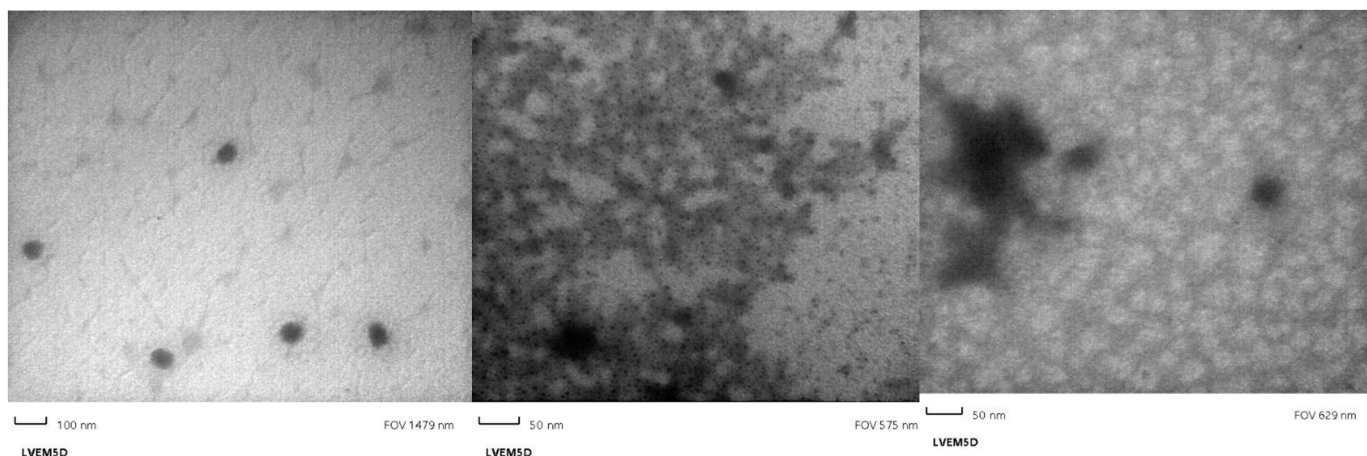
### 4.2.1. Velikost připravených nanočástic

U výsledku z DLS byla většina měření zatížena chybou způsobenou vysokou polydisperzitou vzorků. Ředění disperzí nedokázalo tuto chybu odstranit. Výsledky z DLS byly zapsány do tabulky (Tab. 6).

Tab. 6: Výsledky měření CuNPs pomocí DLS.

vzorek	Size <sub>(number)</sub> (nm)	Size <sub>(intensity)</sub> (nm)	Size <sub>(volume)</sub> (nm)	Pdi
1	18,370	114,5	95,890	0,478
2	17,410	455,4	560,400	0,513
3	11,600	260,5	295,300	0,581
4	8,363	124,8	113,100	0,526
5	226,200	257,5	280,300	0,231
6	67,930	102,6	86,060	0,281
7	307,800	334,8	357,500	0,247
8	1234,000	1709	1854,000	1,000
9	83,410	356,6	101,700	0,490
10	2,590	223,9	2,999	0,578
11	5,817	207,9	475,500	0,486
12	3,248	102,6	1225,000	0,430
13	39,18	259,1	8,546	0,524
14	35,09	235,1	285,100	0,588
ZnO	48,29	50,7	45,750	0,453

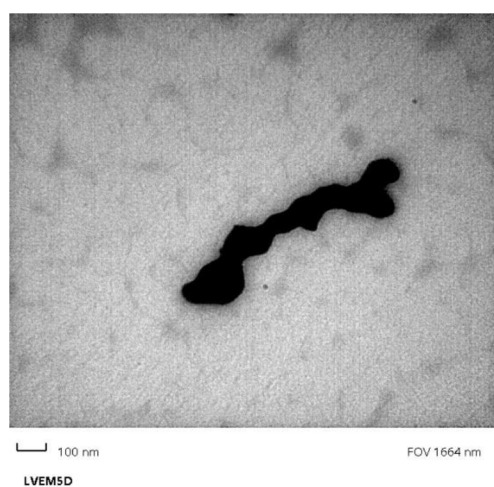
Fotografování disperzí nanočástic mědi se ukázalo jako velmi náročné. Vzorky se obtížně zaostřovaly, a i při velkém zředění je nebylo možné prosvítit. Z pořízených snímků lze pozorovat, že vzniklé nanočástice byly velmi různorodé jejich velikostí. Velikost se pohybovala od přibližně 5 nm až po 100 nm. Některé částice mědi byly i větší než 100 nm. Většina nanočástic měla kruhový nebo oválový tvar.



Obrázek 4: TEM snímky nanočástic mědi pocházejících ze (zleva) chloridové, dusičné a síranové měďnaté soli.

#### 4.2.2. Vliv aniontů na charakteristiku nanočástic mědi

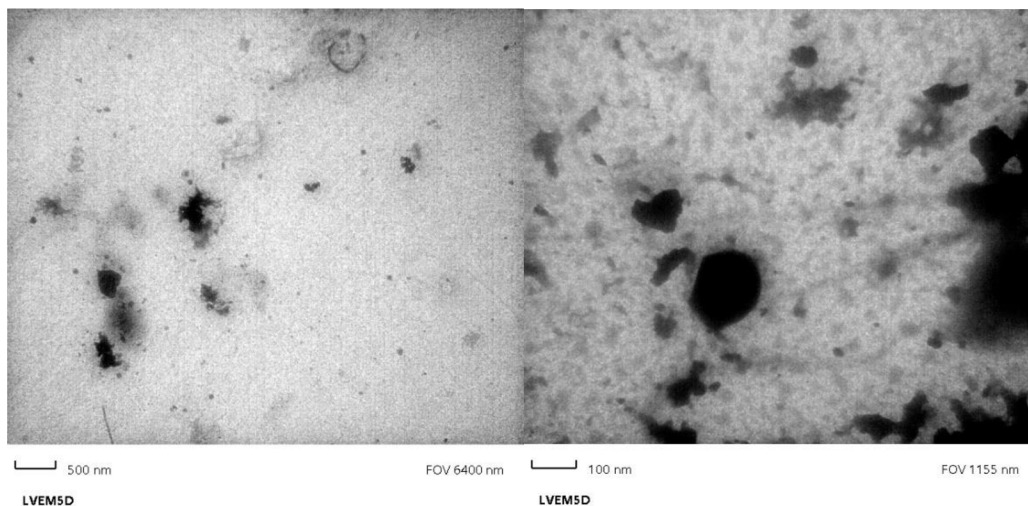
Na vzniklé nanočástice mědi měl vliv nejen aniont, ale i konečná koncentrace nanočástic mědi. Při výsledné koncentraci nanočástic 1 g/l měly nanočástice pocházející z chloridu a dusičnanu kulovitý tvar, nanočástice ze síranu byly více oválovité, a navíc se spojovaly do malých trubiček (obrázek 5).



Obrázek 5: Trubička z nanočástic mědi při koncentraci 1 g/l.

Při koncentraci 2 g/l měly nanočástice ze síranu oválovitý tvar a nanočástice z chloridu kulovitý tvar. Nanočástice z dusičnanu nešly vyfotografovat.

Při koncentraci 5g/l si nanočástice mědi ze síranu udržovaly jejich oválovitý tvar, nanočástice z dusičnanu a chloridu vyvábřely různorodé fragmenty (obrázek 6).

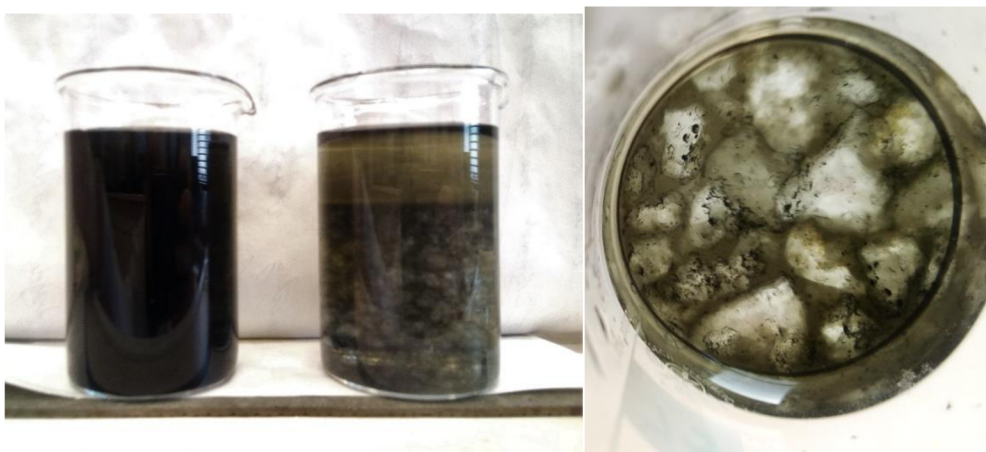


Obrázek 6: Nanočástice mědi z dusičnanu (vlevo) a chloridu (vpravo) při koncentraci 5g/l.

### 4.3. Výsledky impregnací přidáním disperze nanočástic mědi

#### 4.3.1. H1/H2 hydrogel

Po přidání disperze nanočástic mědi došlo ke ztrátě pevnosti vzniklých hydrogelů a k většímu rozdělení na jednotlivé části hydrogelu. Pevnost impregnovaných hydrogelů klesala směrem od hydrogelu s větším přídavkem k hydrogelu s menším přídavkem disperze nanočástic mědi. I přes více jak 30 minutové míchání se hydrogel nedostal do svého původního stavu. Impregnované hydrogely navíc nebyly homogenní. Disperze nanočástic se nacházela mezi jednotlivými částmi hydrogelu (obrázek 7). Samotný hydrogel zůstal bezbarvý, popřípadě se na jeho okrajích nacházely malé černé nebo hnědé částice (obrázek 8). Navíc po dokončení míchání se postupem času systém rozdělil na část, která obsahovala hydrogel s disperzí a část, která obsahovala pouze disperzi (obrázek 7). Velikost tohoto rozdělení se zvětšovala s větším přídavkem disperze nanočástic mědi do hydrogelu.



*Obrázek 7 a 8: Názorný příklad hydrogelu H1 impregnovaného přidáním disperze CuNPs.*

Mezi použitím hydrogelů H1 a H2 nebyl velký rozdíl. Vzniklé systémy hydrogel-disperze byly prakticky identické v barvě, konzistenci a pH.

#### 4.3.2. H3 (VUT) hydrogel

Po přidání disperze nanočástic mědi došlo ke ztrátě charakteristické konzistence stejně jako u předešlých hydrogelů. Pozoruhodným bylo, že při přidání 10 ml disperze nanočástic mědi se vzniklý systém podobal impregnovaným hydrogelům H1 a H2. Oproti tomu při přidání 3 ml disperze nanočástic mědi byl vzniklý systém gelovitý a více podobný hydrogelu H3 (VUT) před impregnací. Stejně jako u předchozích hydrogelů docházelo k rozdělení na část s disperzí a hydrogelem, a část pouze s disperzí nanočástic mědi.



*Obrázek 9: Názorný příklad hydrogelu H3 (VUT) impregnovaného vzorkem disperze CuNPs (celková koncentrace v CuNPs v hydrogelu se zmenšuje směrem doprava).*

#### 4.4. Výsledky impregnace hydrogelů přidáním nanočástic oxidu zinečnatého

Při přidání nanočástic oxidu zinečnatého do hydrogelů nedošlo ke změně jejich konzistencí. U hydrogelů H1 a H2 došlo k obalení kusů hydrogelu nanočásticemi oxidu zinečnatého. U hydrogelu H3 (VUT) došlo k homogenní distribuci nanočástic v hydrogelu.



*Obrázek 10: Hydrogel H1 impregnovaný nanočásticemi ZnO.*

#### 4.5. Výsledky dalších impregnací hydrogelů nanočásticemi mědi

Při přidání hydrogelu do roztoku obsahující  $\geq 0,251$  g síranu měďnatého nedocházelo k nabobtnání hydrogelu, hydrogel se pouze zbarvil do modra (obrázek 11), takto upravený hydrogel při opětovném přidání do vody nabobtnal, avšak nikdy nedosáhl takové konzistence jako čistý hydrogel. Při navážce 62 mg hydrogel dokázal nasát vodu s obsahem síranu měďnatého a dal se dále redukovat tetrahydridboritanem sodným na černé kusy hydrogelu. (obrázek 12 a 13).



*Obrázek 11 a 12: Hydrogel po přidání do roztoku soli o vysoké koncentraci a hydrogel po přidání do roztoku soli s nízkou koncentrací.*



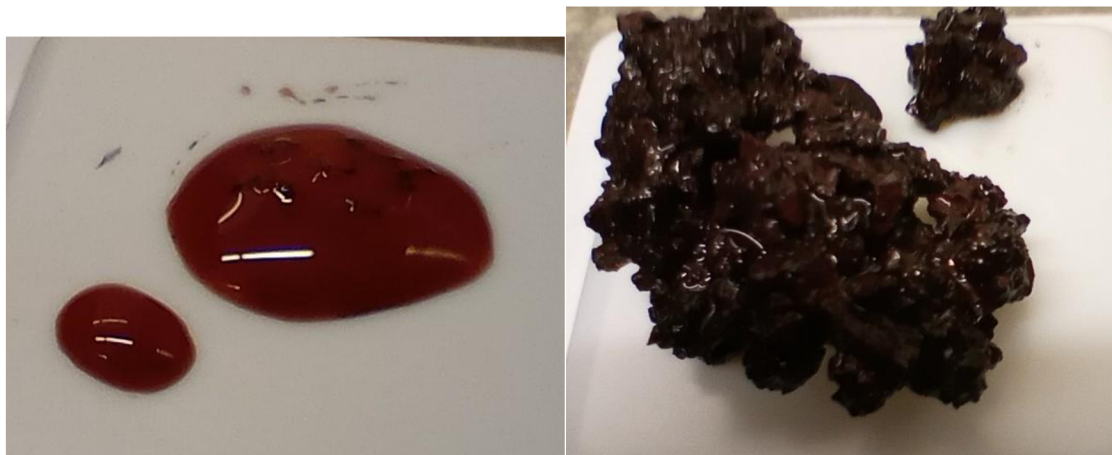
*Obrázek 13: Hydrogel s malou navázkou soli po redukcí.*

Při přidání redukčního činidla do hydrogelu a následnému přidání měďnaté soli došlo k tvorbě zcela černých nebo hnědých kusů hydrogelu (obrázek 14), vzniklý hydrogel však tvořil pouze zlomek z původního hydrogelu. Navíc v kádince zbylo hodně zelené, modré, hnědé nebo černé vody (obrázek 15). Změna celkového reakčního objemu neměla žádný vliv na reakci, vždy vzniklo specifické rozdělení viditelné na obrázku (obrázek 15).



*Obrázek 14 a 15: Naimpregnované kusy hydrogelu po a před jejich vytažením z kádinky.*

Při přidání dalšího hydrogelu do zbytkové disperze došlo k jeho nabarvení, při následném odstranění ze zbytkové disperze a přidáním do kádinky s malým přídavkem vody vznikaly gelovité hydrogely (obrázek 16 a 17).



Obrázek 16 a 17: Gelovité impregnované hydrogely.

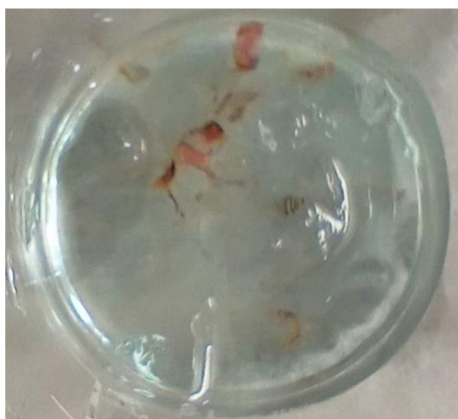
Při přidání síranu měďnatého do roztoku a následné redukci docházelo ke vzniku částic podobných jako u přidání soli do hydrogelu s redukčním činidlem. Vzniklé částice jsou však menší než při přidání soli do hydrogelu s redukčním činidlem.

Při přidání redukčního činidla smíchaného s hydrogelem do roztoku soli nedochází k dostatečně rychlému nabobtnání hydrogelu, a tudíž dochází k téměř celkové aglomeraci vznikajících nanočástic mědi.

Se zvyšující se koncentrací měděných nanočástic ve všech takto připravených roztocích docházelo ke zmenšení vzniklých impregnovaných hydrogelů.

#### 4.6. Stabilita připravených hydrogelů

U hydrogelů připravených přidáním disperze nanočástic mědi do hydrogelu docházelo k rychlé oxidaci nanočástic. U většiny vzorků, do kterých nebyla přidána kyselina askorbová, došlo při pozorování ke změně barvy na modrou nebo žlutozelenou barvu (obrázek 18). V těchto roztocích plavaly malé části hydrogelu. U některých vzorků se nacházely oblasti s černými nebo hnědými částicemi na částích hydrogelu. Samotný hydrogel si v těchto roztocích udržoval svůj objem.

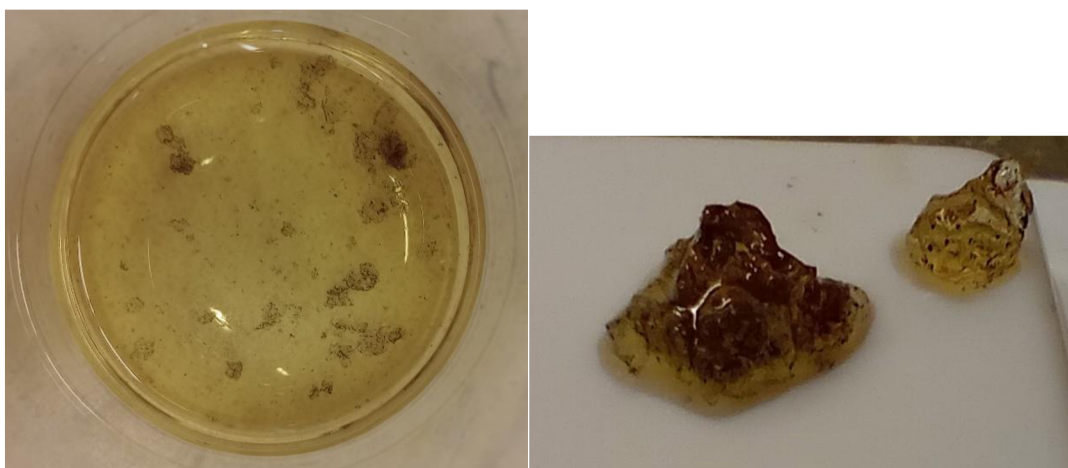


*Obrázek 18: Impregnovaný hydrogel 1 týden po přípravě bez přidání kyseliny askorbové.*

Vzorky s koncentrací mědi menší než 0,10 g/l podléhaly oxidaci během 24 hodin. Vzorky s koncentrací mědi mezi 0,10 a 0,20 g/l podléhaly oxidaci okolo 1 týdne a vzorky s koncentrací větší jak 0,20 g/l vydrželi okolo 2 týdnů.

U vzorků obsahující hydrogel H3 (VUT) nejprve došlo k rozpuštění většiny částí hydrogelu a k tvorbě žluté disperze. Z této žluté disperze následně barva přešla až na modré zbarvení. Vzorky s hydrogely H1 a H2 přecházely přímo na modré zbarvení.

V případě přidání kyseliny askorbové do impregnovaného hydrogelu nedocházelo k oxidaci nanočástic mědi. Disperze okolo hydrogelu však postupně změnila barvu z černé na hnědou až žlutou a to během 1 měsíce od přípravy (obrázek 19 a 20). Samotný hydrogel se také zbarvil do žluta.



*Obrázek 19 a 20: Impregnovaný hydrogel H1 a H3 (VUT) několik týdnů po impregnaci, oba ošetřeny přidáním kyseliny askorbové.*



U hydrogelů, kde jako stabilizátor sloužil samotný hydrogel, docházelo taky k oxidaci připravených nanočástic. Tato oxidace byla zamezena přidavkem kyseliny askorbové jako antioxidačního činidla.

U Hydrogelů H1 a H2 s nanočásticemi ZnO nedošlo k žádné změně zbarvení během 2 měsíců pozorování, avšak u hydrogelu H3 (VUT) došlo během týdne k vymizení bílého zbarvení.

## 5. Závěr

V práci bylo připraveno 44 vodných disperzí nanočástic mědi za využití chemické redukce pomocí redukční látky  $\text{NaBH}_4$  z prekurzorů chloridové, dusičnanové a síranové měďnaté soli při použití sodné soli polyakrylové kyseliny anebo želatiny jakožto stabilizátoru a kyseliny askorbové jako antioxidačního činidla. Koncentrace nanočástic mědi v těchto disperzích se nacházela v rozmezí 1, 2, 5 a 10 g/l. Z těchto vzorků bylo vybráno 14 stabilních disperzí. Velikost a tvar připravených nanočástic mědi byla závislá na experimentálních podmínkách. Jejich tvar záležel jak na koncentraci nanočástic v disperzi, tak na aniontu soli, ze které byla připravena. Jako zdroj nanočástic oxidu zinečnatého byl využit komerční přípravek s velikostí nanočástic 48 nm.

Tyto disperze nanočástic byly využity na impregnaci 3 hydrogelů označených jako H1, H2 a H3 (VUT), jejímž monomerem byl polyakrylát, který byl různě upraven. Nanočástice mědi byly impregnovány buď ve formě disperze nebo přímou redukcí, kdy hydrogel sloužil jako stabilizátor. Nanočástice oxidu zinečnatého byly přidány do připraveného hydrogelu. Celkem bylo impregnováno 150 vzorků o rozdílné koncentraci nanočástic mědi a oxidu zinečnatého.

Impregnace hydrogelů nanočásticemi probíhala za stálého míchání při laboratorní teplotě. Během přípravy a impregnace nebyly pozorovány rozdíly při zvýšené teplotě na 30 a 50 °C, a ani při využití kohoutkové vody tak i destilované vody.

Při impregnaci nanočásticemi oxidu zinečnatého nedocházelo ke změně konzistence připraveného hydrogelu. Nanočástice oxidu zinečnatého obalily hydrogel, avšak nepronikaly do jeho vnitřní struktury. Koncentrace nanočástic oxidu zinečnatého v připravených vzorcích byla 1; 0,5 a 0,1 g/l. U hydrogelů H1 a H2 takto impregnované hydrogely vydržely celou dobu pozorování (2 měsíce). U hydrogelu H3 (VUT) došlo během týdne k ztrátě bílého zbarvení.

Při impregnaci přídatkem disperze nanočástic mědi do hydrogelu docházelo k rozpadání hydrogelu. Disperze obalila hydrogel, zanechala pár černých nebo hnědých částic na okrajích hydrogelu, ale nepronikala do jeho vnitřní struktury. Tímto způsobem byly připraveny hydrogely o koncentraci nanočástic mědi v rozmezí 0,3 až 0,5 g/l. Při využití hydrogelu samotného jako stabilizátoru docházelo k průniku nanočástic mědi do jeho struktury a k systému pokrytí hydrogelu nanočásticemi mědi, avšak počet takto impregnovaného hydrogelu bylo znatelně menší než jeho množství před redukcí mědi. Připravené vzorky nanočástic mědi měly koncentraci 1, 2 a 10 g/l. Všechny vzorky obsahující nanočástice mědi částečně podléhaly oxidaci, kterou lze zabránit přídatkem kyseliny askorbové jakožto antioxidačního činidla.

Všechny připravené vzorky (až na vzorek H1 a H2 s obsahem nanočástic ZnO) by nebylo možné díky jejich konzistenci použít na potěr kořenů rostlin. Vzorky, u kterých je stabilizátor samotný hydrogel, by bylo možné používat při sazení rostli do země. Ostatní vzorky by se dali použít pouze při sadbě do květináčů.

V budoucím studiu je nutné více prozkoumat možnosti přípravy, kdy hydrogel slouží jako stabilizátor nanočástic. A také vliv impregnovaných hydrogelů na růst a ochranu rostliny proti houbám a plísním.

## Summary

In this work, 44 aqueous dispersions of copper nanoparticles were prepared using chemical reduction using the reducing agent NaBH<sub>4</sub> from the precursors of chloride, nitrate and sulfate copper salts using the sodium salt of polyacrylic acid or gelatin as a stabilizer and ascorbic acid as an antioxidant. The concentration of copper nanoparticles in these dispersions was in the range of 1, 2, 5 and 10 g/l. 14 stable dispersions were selected from these samples. The size and shape of the prepared copper nanoparticles depended on the experimental conditions. Their shape depended both on the concentration of nanoparticles in the dispersion and on the anion of the salt from which it was prepared. A commercial product with a nanoparticle size of 48 nm was used as a source of zinc oxide nanoparticles.

These dispersions of nanoparticles were used for the impregnation of 3 hydrogels designated as H1, H2 and H3 (VUT), the monomer of which was polyacrylate, which was modified in various ways. Copper nanoparticles were impregnated either in the form of a dispersion or by direct reduction, where the hydrogel served as a stabilizer. Zinc oxide nanoparticles were added to the prepared hydrogel. A total of 150 samples with different concentrations of copper nanoparticles and zinc oxide were impregnated.

Impregnation of hydrogels with nanoparticles took place with constant stirring at laboratory temperature. During preparation and impregnation, no differences were observed at elevated temperatures of 30 and 50 °C, and neither when tap water nor distilled water was used.

Impregnation with zinc oxide nanoparticles did not change the consistency of the prepared hydrogel. Zinc oxide nanoparticles coated the hydrogel, but did not penetrate its internal structure. The concentration of zinc oxide nanoparticles in the prepared samples was 1; 0.5 and 0.1 g/l. In the case of hydrogels H1 and H2, hydrogels impregnated in this way lasted the entire observation period (2 months). Hydrogel H3 (VUT) lost its white color within a week.

During impregnation with the addition of a dispersion of copper nanoparticles into the hydrogel, the hydrogel disintegrated. The dispersion coated the hydrogel, leaving a few black or brown particles at the edges of the hydrogel, but did not penetrate into its internal structure. In this way, hydrogels were prepared with a concentration of copper nanoparticles in the range of 0.3 to 0.5 g/l. When the hydrogel itself was used as a stabilizer, the penetration of copper nanoparticles into its structure and the saturated coverage of the hydrogel with copper nanoparticles occurred, but the number of hydrogel impregnated in this way was noticeably smaller than its amount before copper reduction. The prepared samples of copper nanoparticles had a concentration of 1, 2 and 10 g/l. All samples containing copper nanoparticles partially underwent oxidation, which can be prevented by the addition of ascorbic acid as an antioxidant.

All the prepared samples (except sample H1 and H2 containing ZnO nanoparticles) could not be used for plant root screen due to their consistency. Samples in which the stabilizer is the hydrogel itself could be used when planting the plant in the ground. The other samples could only be used when planting in pots.

In a future study, it is necessary to further investigate the preparation possibilities, where the hydrogel serves as a nanoparticle stabilizer. And also the effect of impregnated hydrogels on the growth and protection of the plant against fungi and mold.

## Literatura a zdroje

1. Ahmed, E.M. (2015) Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research* 6, 105-121. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.07.006>
2. Sinha, V. and Chakma, S. (2019) Advances in the preparation of hydrogel for wastewater treatment: A concise review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 103295. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103295>
3. (1907) Der Hydrogel und das kristallinische Hydrat des Kupferoxydes. *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide* 1, 213-214. 10.1007/BF01830147
4. Wichterle, O. and LÍM, D. (1960) Hydrophilic Gels for Biological Use. *Nature* 185, 117-118. 10.1038/185117a0
5. Kamoun, E.A. *et al.* (2017) A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings. *Journal of Advanced Research* 8, 217-233. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.01.005>
6. Li, J. *et al.* (2021) Hydrogel: Diversity of Structures and Applications in Food Science. *Food Reviews International* 37, 313-372. 10.1080/87559129.2020.1858313
7. Narjary, B. *et al.* (2012) Water availability in different soils in relation to hydrogel application. *Geoderma* 187-188, 94-101. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.002>
8. Guo, Y. *et al.* (2020) Hydrogels and Hydrogel-Derived Materials for Energy and Water Sustainability. *Chemical Reviews* 120, 7642-7707. 10.1021/acs.chemrev.0c00345
9. Sun, X.-F. *et al.* (2015) Preparation and adsorption property of xylan/poly(acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent. *Carbohydrate Polymers* 118, 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.013>
10. Thakur, V.K. and Thakur, M.K. (2015) Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. *International Journal of Biological Macromolecules* 72, 834-847. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.044>
11. Morteza, B. *et al.* (2016) An Introduction to Hydrogels and Some Recent Applications. In *Emerging Concepts in Analysis and Applications of Hydrogels* (Sutapa Biswas, M., ed), pp. Ch. 2, IntechOpen
12. Liu, X. *et al.* (2020) Hydrogel machines. *Materials Today* 36, 102-124. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.12.026>
13. Thompson, D. (2007) Michael Faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology. *Gold Bulletin* 40, 267-269. 10.1007/BF03215598
14. Feynman, R.P. (1992) There's plenty of room at the bottom [data storage]. *Journal of Microelectromechanical Systems* 1, 60-66. 10.1109/84.128057
15. Jamkhande, P.G. *et al.* (2019) Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 53, 101174. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
16. Singh, M. *et al.* (2010) Structural and surface plasmon behavior of Cu nanoparticles using different stabilizers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 359, 88-94
17. Hajipour, M.J. *et al.* (2012) Antibacterial properties of nanoparticles. *Trends in Biotechnology* 30, 499-511. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.06.004>
18. Moritz, M. and Geszke-Moritz, M. (2013) The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 228, 596-613. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.046>
19. Hadjidemetriou, M. and Kostarelos, K. (2017) Evolution of the nanoparticle corona. *Nature Nanotechnology* 12, 288-290. 10.1038/nnano.2017.61
20. Soliman, G.M. (2017) Nanoparticles as safe and effective delivery systems of antifungal agents: Achievements and challenges. *International Journal of Pharmaceutics* 523, 15-32. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.03.019>
21. Hernández-Fuentes, A.D. *et al.* (2023) Application of Cu Nanoparticles in Chitosan-PVA Hydrogels in a Native Tomato Genotype: Evaluation of the Postharvest Behavior of the

- Physicochemical and Bioactive Components of the Fruits. *Food and Bioprocess Technology*. 10.1007/s11947-023-03044-x
22. Sharma, S. *et al.* (2022) Nanoparticle-based toxicity in perishable vegetable crops: Molecular insights, impact on human health and mitigation strategies for sustainable cultivation. *Environmental Research* 212, 113168. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113168>
  23. Wan, J. *et al.* (2019) Comparative Physiological and Transcriptomic Analyses Reveal the Toxic Effects of ZnO Nanoparticles on Plant Growth. *Environmental Science & Technology* 53, 4235-4244. 10.1021/acs.est.8b06641
  24. Rajput, V.D. *et al.* (2018) Effects of zinc-oxide nanoparticles on soil, plants, animals and soil organisms: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 9, 76-84. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.12.006>
  25. F. Menges "Spectragryph - optical spectroscopy software", Version 1.2.16.1, 2023, <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/>