UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra fyzikální chemie



Syntéza a stabilizace vodných disperzí nanočástic stříbra pomocí přírodních vysokomolekulárních látek

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:

Studijní program:

Studijní obor:

Forma studia:

Daniela Schwarzová

B 1407 Chemie

Nanomateriálová chemie

Prezenční

Vedoucí práce:

doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.

V Olomouci 2022

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně a všechny mnou použité literární zdroje jsou uvedeny v seznamu literatury.

V Olomouci dne

.....

podpis

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu práce doc. RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za odborné vedení práce, rady, připomínky, ochotu a trpělivost. Děkuji také paní laborantce Karle Slavíčkové za pomoc v laboratoři a celému kolektivu Katedry fyzikální chemie PřF UP. Dále bych ráda poděkovala mé rodině za obrovskou podporu během celého studia, kamarádům a spolužákům.

Bibliografická identifikace

Autor	Daniela Schwarzová
Název práce	Syntéza a stabilizace nanočástic stříbra pomocí přírodních vysokomolekulárních látek
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2022

Abstrakt Cílem bakalářské práce je studium agregátní stability nanočástic stříbra. Stabilizace vodných disperzí stříbra byla prováděna pomocí přírodních vysokomolekulárních látek – arabská guma, κ-Karagenan a pektin. Charakteristika nanočástic stříbra byla prováděna pomocí UV/VIS spektrometrie a metodou DLS.

> stabilita koloidních nanočástic stříbra Agregátní stabilizované disperze byla stanovena na základě elektrolytické koagulace použitím roztoku poly(diallyldimethylammonium) chlorid (PDDA) 0 koncentraci 1 % (w/w). Z grafů závislosti zeta potenciálu stabilizovaných koloidních disperzí stříbra na koncentraci PDDA byly vypočítány hodnoty kritické koagulační koncentrace (CCC).

> Získané hodnoty CCC byly porovnány a prokázaly posílení agregátní stability disperze stříbra κ-Karagenanem.

Klíčová slovananočásticestříbra,stabilizace,agregace,kritickákoagulační koncentrace

58

Český

Počet stran

Jazyk

4

Bibliographic identification

Author	Daniela Schwarzová
Title	Synthesis and stabilization of silver nanoparticles by natural substances of high molecular weight
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	doc. RNDr. Aleš Panáček, Ph.D.
The year of presentation	2022

AbstractThe aim of the bachelor thesis is to study the aggregate
stability of silver nanoparticles. Stabilization of aqueous
silver dispersions was performed using natural high
molecular weight substances - gum arabic, κ-Carrageenan
and pectin. Characterization of silver nanoparticles was
performed by UV /VIS spectrometry and DLS method.

The aggregate stability of the colloidal silver nanoparticles of the stabilized dispersion was determined by electrolytic coagulation using a 1% (w/w) solution of poly(diallyldimethylammonium) chloride (PDDA). Critical coagulation concentration (CCC) values were calculated from the zeta potential dependences of stabilized colloidal silver dispersions on PDDA concentration.

The obtained CCC values were compared and showed the strengthening of the aggregate stability of the silver dispersion by κ -Carrageenan.

Keywordssilver particles, stabilization, aggregation, criticalcoagulation concentration

Number of pages 58

Language Czech

Obsah

Úvod		
TEORETICKÁ ČÁST9		
1 Disperzní soustavy1		
1.1 Rozdělení disperzních soustav 1		
2 Koloidní soustavy1		
2.1 Rozdělení koloidních soustav1		
2.1.1	Lyofobní koloidní soustavy12	
2.1.2	Lyofilní koloidní soustavy12	
2.1.3	Asociativní koloidní soustavy13	
3 Vlastnos	ti koloidních soustav13	
3.1 Kinet	tické vlastnosti koloidních soustav13	
3.1.1	Brownův pohyb	
3.1.2	Difúze14	
3.1.3	Osmóza14	
3.1.4	Sedimentace	
3.2 Optické vlastnosti koloidních soustav 15		
3.2.1	Absorpce záření	
3.2.2	Rozptyl záření15	
3.3 Reologické vlastnosti koloidních soustav		
3.3.1	Viskozita16	
3.4 Elekt	rické vlastnosti koloidních soustav17	
4 Stabilita	koloidních částic	
4.1 DLV	O teorie	
5 Nanočástice stříbra		
5.1 Příprava nanočástic stříbra 20		
5.2 Využití nanočástic stříbra21		

6 Vysokomolekulární látky		
6.1 Přírodní vysokomolekulární látky22		
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST2		
7 Materiál a přístrojové vybavení25		
7.1 Použité chemikálie		
7.2 Použité přístroje25		
7.3 Příprava, stabilizace a koagulace nanočástic stříbra		
8 Výsledky a diskuze27		
8.1 Koagulace koloidních nanočástic stříbra roztokem PDDA 2		
8.1.1 Destabilizace koloidu stříbra o koncentraci stříbra 108 mg stabilizovaného 0.05 % a 0.1 % arabskou gumou		
8.1.2 Destabilizace koloidu stříbra o koncentraci stříbra 108 mg stabilizovaného 0,05 % a 0,1 % к-Karagenanem		
8.1.3 Destabilizace koloidu stříbra o koncentraci stříbra 108 mg stabilizovaného 0,05 % a 0,1 % pektinem		
8.1.4 Destabilizace koloidu stříbra o koncentraci stříbra 1080 mg stabilizovaného 0,1 % a 0,5 % arabskou gumou4		
8.1.5 Destabilizace koloidu stříbra o koncentraci stříbra 1080 mg stabilizovaného 0,1 % a 0,5 % к-Karagenanem4		
8.1.6 Destabilizace koloidu stříbra o koncentraci stříbra 1080 mg stabilizovaného 0,1 % a 0,5 % pektinem4		
Závěr 5		
Summary		
Seznam použité literatury		

Úvod

Nanočástice jsou využívány už od středověku, kdy alchymisté např. dokázali připravit koloidní stříbro i zlato, které byly používány k barvení skla. V roce 1845 publikoval Selmi první studii o vzniku a chování koloidních systémů síry a halogenidů stříbra. Michael Faraday v letech 1856-57 popsal koloidní zlato a definoval nové vznikající vědecké disciplíny oblasti fyzikální chemie. Teprve Thomas Graham v roce 1861 použil poprvé název koloid ve studii difúze roztoku klihu přes membránu. Tento rozvoj fyzikálně chemické disciplíny koloidní chemie byl ve srovnání s ostatními velmi pomalý, z důvodu pozorování malých částic. Ve druhé polovině 20. století byly tyto obtíže překonány díky velkému rozvoji moderních technologií a experimentálních metod. Tyto metody jako je elektronová mikroskopie, NMR nebo optická spektroskopie zahrnují velký pokrok v oblasti koloidní chemie. [1]

Nanomateriály jsou díky svým unikátním vlastnostem středem vědeckého zájmu. V dnešní době jde především o nanočástice stříbra, jejichž rozměr se pohybuje v rozmezí od 1 do 100 nm. Díky těmto malým rozměrům vykazuje stříbro antibakteriální účinky, proto nachází široké použití již od antiky. Používá se pro výrobu textilií, pracích prostředků nebo barviv. Velkým problémem disperzí nanočástic stříbra je nedostatečná stabilita, což vede k jejich agregaci. Proto je nutné nanočástice stabilizovat. Jako vhodné stabilizátory se používají povrchově aktivní látky nebo vysokomolekulární látky. [14]

Cílem této bakalářská práce je příprava a stabilizace vodných disperzí nanočástic stříbra o koncentraci 108 mg/l a 1080 mg/l pomocí přírodních vysokomolekulárních látek. Ke stabilizaci byly použity arabská guma, κ-Karagenan a pektin o různé koncentraci. Agregátní stabilita připravených stabilizovaných koloidních disperzní nanočástic stříbra byla zjištěna na základě určení kritické koagulační koncentrace koagulačního činidla poly(diallyldimethylammonium) chloridu.

TEORETICKÁ ČÁST

1 Disperzní soustavy

Disperzní soustavy jsou systémy tvořené ze dvou základních částí. První část, tzv. *disperzní fáze* je rovnoměrně rozptýlena ve druhé části, tzv. *disperzní prostředí*. Mezi částicemi dispergované fáze a disperzním prostředí se vyskytuje určitá hranice, tzv. *fázové rozhraní*. [2]

Tvoří-li disperzní soustava dvě fáze, přičemž jedna fáze tvoří disperzní fázi a druhá fáze disperzní prostředí, pak takovou soustavu nazýváme heterogenní. Příkladem takovéto soustavy může být směs vody a oleje. Tvoří-li disperzní soustava jednu fázi a dvě složky, přičemž jedna složka tvoří disperzní fázi a druhá disperzní prostředí, nazýváme tuto soustavu homogenní. Příkladem takové soustavy je rozpuštěný cukr ve vodě. [3] [4]

1.1 Rozdělení disperzních soustav

Disperzní soustavy lze rozdělit podle velikosti a tvaru dispergovaných částic nebo skupenství disperzního podílu. Velikost dispergovaných částic lze vyjádřit pomocí, tzv. *stupně disperzity* (převrácená hodnota lineárního rozměru částice), tedy čím větší stupeň disperzity, tím jemněji rozptýlená disperzní fáze. [3] [1]

Jsou-li částice disperzní fáze stejně velké, nazýváme soustavu jako monodisperzní, pokud jsou částice různě velké, pak tuto soustavu nazýváme jako polydisperzní. Podle tvaru lze soustavy rozdělit na homodisperzní, částice stejného tvaru a heterodisperzní, částice různých tvarů. [3]

Podle tvaru dispergovaných částic lze rozdělit korpuskulárně, laminárně a fibrilárně disperzní soustavy. Disperzní soustavy lze dělit podle velikosti dispergovaných částic, resp. Stupně disperzity na analytické, koloidní a hrubé disperze. [3]

Analytické disperze jsou pravými roztoky nízkomolekulárních látek tvořeny nejmenšími částicemi, jejichž velikost je menší než 10⁻⁹ m. Kvůli této velikosti prochází částice přes filtrační papír, tak i přes membrány a jsou tudíž nefiltrovatelné. Jde o homogenní soustavy, které jsou termodynamicky stálé a vyznačující se vysokou difúzí a osmózou. [2]

Hrubé disperze jsou termodynamicky nestálé makroheterogenní soustavy s velikostí částic větších než 10⁻⁶ m. Nevyskytuje se osmóza ani difúze a částice jsou filtrovatelné přes filtrační papír. [3]

Koloidní disperze jsou tvořeny pravými roztoky látek vysokomolekulárních i nano či mikrodisperze dalších látek o velikosti částic v rozmezí 10⁻⁹ až 10⁻⁶ m. Jedná se o termodynamicky stálé i nestálé mikroheterogenní soustavy vykazující ojedinělé vlastnosti, slabou difúzi i osmózu a částice jsou filtrované pouze přes ultrafiltry. [3]

2 Koloidní soustavy

Koloidní disperze vykazují ojedinělé vlastnosti díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem. Toto chování je spojeno s velkou plochou fázového rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím. Tedy s klesající velikostí částic roste plocha fázového rozhraní mezi disperzní fází a prostředím. [5]

2.1 Rozdělení koloidních soustav

Koloidní soustavy můžeme obecně nazvat jako soly. Soly s plynným disperzním prostředím označujeme jako *aerosoly* (aero = vzduch) a soly s kapalným disperzním prostředím nazýváme jako *lyosoly* (lyos = rozpouštědlo). [3] [2]

Koloidní soustavy lze rozdělit dle fázového složení, tedy dle skupenského stavu disperzní fáze a disperzního prostředí do osmi skupin. [2]

Disperzní pro- středí	Disperzní fáze	Označení koloidní soustavy
Plynné	Plynný	Netvoří koloid
	Kapalný	Aerosoly
	Pevný	Aerosoly
Kapalné	Plynný	Pěny
	Kapalný	Emulze
	Pevný	Lyosoly
Pevné	Plynný	Tuhé pěny
	Kapalný	Tuhé emulze
	Pevný	Tuhé soly

Tabulka č.: 1 Rozdělení koloidních soustav dle fázového složení [2]

Lyosoly lze rozdělit dle vlastností fázového rozhraní do třech skupin: Lyofobní, lyofilní a asociativní koloidní soustavy. [3]

2.1.1 Lyofobní koloidní soustavy

Lyofobní koloidní soustavy mají ostře vymezené fázové rozhraní, kde se vlastnosti fází mění skokem. Nevznikají samovolně bez dodání energie a jsou tvořeny převážně anorganickými látkami (Ag, Au, AgI, Fe(OH)₃, Sb₂S₃). Bez dostatečné stabilizace jsou termodynamicky nestálé a snadno koagulují. Lyosoly se po destabilizaci nevrací zpět do koloidní formy, lze je označit jako nevratné koloidy. [6]

2.1.2 Lyofilní koloidní soustavy

Lyofilní koloidní soustavy jsou tvořeny pravými roztoky vysokomolekulárních látek, a proto se označují také jako koloidní roztoky makromolekul. Na rozdíl od lyofobních soustav není fázové rozhraní tak ostře vymezené. Vznikají samovolně bez dodání energie a jsou termodynamicky stabilní. Po destabilizaci se tyto koloidy vrací zpět do koloidní formy a označujeme je jako vratné koloidy. Vzhledem těmto vlastnostem se lyofilní soustavy používají ke stabilizaci lyofobních soustav, a proto je označujeme jako také ochranné koloidy. [3]

2.1.3 Asociativní koloidní soustavy

Asociativní koloidní soustavy neboli micely, vznikají samovolně spojováním molekul povrchově aktivních látek za vzniku disperzních částic koloidní velikosti, tzv. micel. V asociativních koloidech dochází k neustálé výměně molekul povrchově aktivní látky mezi micelou a disperzním prostředím, proto nemají pevně definované fázové rozhraní. Asociativní soustavy jsou stejně jako lyofilní soustavy termodynamicky stabilní a používají se ke stabilizaci lyofobních soustav. [3]

3 Vlastnosti koloidních soustav

3.1 Kinetické vlastnosti koloidních soustav

3.1.1 Brownův pohyb

Molekuly disperzního prostředí narážejí vlivem tepelného pohybu molekul do koloidních částic a tyto nárazy mají za následek unikátní pohyb částic, tzv. Brownův pohyb. Tepelný pohyb se projevuje v difúzi, sedimentaci a má také vliv na stabilitu koloidních soustav. [2] [3]



Obrázek č. 1: Nárazy molekul disperzního prostředí do koloidní částice [3]

3.1.2 Difúze

Difúze je následek Brownova pohybu. Účelem difúze je snaha vyrovnat koncentraci v celém systému vlivem tepelného pohybu molekul z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí s nižší koncentrací. Difúzi popisuje I. Fickův zákon:

$$\frac{dn}{dt} = -SD\frac{dc}{dx} \tag{1}$$

S je plocha kolmá na směr difúze, D je difúzní koeficient [m²/s], dn/dt je látkové množství difundující látky v čase a dc/dx je koncentrační gradient. [3] [7]

Vztah mezi difúzním koeficientem, koeficientem tření a absolutní teplotou odvodil Einstein v roce 1908, zvaný jako Einsteinova rovnice:

$$D = \frac{kT}{B} \tag{2}$$

k je Boltzmanova konstanta a T je termodynamická teplota. B je koeficient tření, pro který u sféricky symetrické částici o poloměru r platí Stokesova rovnice:

$$B = 6\pi\eta r \tag{3}$$

kde η je viskozita prostředí. [7]

3.1.3 Osmóza

Osmóza je děj, ve kterém dochází k vyrovnání koncentrací mezi roztokem a čistým rozpouštědlem přes semipermeabilní (polopropustnou) membránu. Membránou prochází jen molekuly rozpouštědla, větší částice jejími póry neprojdou. Děj probíhá opačným směrem než difúze a dochází k vyrovnání nestejných koncentrací roztoků, to vede k toku rozpouštědla do roztoku. Hnací silou molekul rozpouštědla je osmotický tlak, jehož velikost popisuje van't Hoffova rovnice:

$$\pi = cRT \tag{4}$$

c je molární koncentrace [mol/l], R je univerzální plynová konstanta a T je termodynamická konstanta. [7]

3.1.4 Sedimentace

Koloidní částice se vlivem gravitační síly pohybují směrem ke dnu nádoby, tzv. sedimentují. Částice pod 100 nm jsou vlivem Brownova pohybu rovnoměrně rozptýleny v celém objemu disperzní fáze, takovou soustavu nazýváme jako kineticky (sedimentačně) stálou. Sedimentace závisí na hmotnosti, tvaru a hustotě pohybujících se částic ale také na vlastnostech prostředí, ve kterém se částice pohybují. [7]

3.2 Optické vlastnosti koloidních soustav

Při dopadu světelného paprsku na koloidní soustavu lze pozorovat dva významné jevy, jako je absorpce záření a rozptyl záření. Tyto dva jevy výrazně závisí na velikosti částic v koloidní soustavě. [3]

3.2.1 Absorpce záření

Při průchodu světelného paprsku hmotou dojde k pohlcení energetického kvanta hmotou, které doprovází změna energetických stavů valenčních a vazebných elektronů. Při absorpci dochází tedy ke zvýšení energie molekul a ta se přemění na energii teplenou. Absorpci světla hmotou popisuje Lambert-Beerův zákon:

$$A = -\log\frac{I}{I_0} = \varepsilon cd \tag{5}$$

kde I je intenzita prošlého záření, I_0 je intenzita dopadajícího světla, ε je molární dekadický absorpční koeficient, c je koncentrace látky a d je tloušťka kyvety. [1]

3.2.2 Rozptyl záření

Rozptyl záření je jev, kdy nedochází při pohlcení kvanta světelné energie ke změně energetických stavů valenčních a vazebných elektronů, ale celé kvantum energie je náhodně vyzářeno různými směry bez změny vlnové délky. Rozptyl doprovází podle okolností lom, odraz, ohyb nebo interference světla. V roce 1871 rozptyl světla na koloidních částicích teoreticky popsal Rayleigh na základě elektromagnetické teorii světla. Světelný paprsek jako zdroj elektromagnetického záření při průchodu prostředím vyvolá polarizaci molekul. Při této polarizaci se vytvářejí indukované dipóly a každá z molekul se stává zdrojem záření o stejné vlnové délce. Tento popis je omezen pouze na malé kulové částice, které musí být od sebe dostatečně vzdáleny a nevykazující vlastní absorpci. [3]

V 19. století byl rozptyl záření poprvé pozorován Tyndallem, podle kterého je pojmenován efekt rozšiřujícího se světelného paprsku tzv. Tyndallův kužel procházejícího koloidní disperzí. Na principu rozptylu záření pracuje speciální mikroskop nazývaný ultramikrosp, který neslouží k přímému pozorování koloidních částic, ale je pozorováno světlo rozptýlené koloidními částicemi. Chceme-li pozorovat koloidní částice přímo, je potřeba zvýšit rozlišovací schopnost mikroskop a snížit vlnovou délku použitého záření. [7]

Použijeme-li místo klasického zdroje světla (žárovka) zdroj koherentního záření (laser), dojde v určitých místech k interferenci rozptýleného záření a způsobí jeho zesílení intenzity. Částice se pohybují difúzním pohybem, který následně způsobuje kolísání intenzity rozptýleného záření v čase okolo průměrné hodnoty, jedná se o tzv. dynamický rozptyl světla (DLS – Dynamic Light Scattering). Z průběhu kolísání intenzity rozptýleného záření lze změřit rychlost pohybujících se částic prostředím a z něho lze pak určit velikost částic, které rozptyluje záření. [7]

3.3 Reologické vlastnosti koloidních soustav

Reologie je obor, který se zabývá tokem a deformací hmoty, které je ovlivněno působením vnějších magnetických sil. Rozlišujeme tři typy chování. Prvním typem je elastické chování, u kterého deformace vymizí po ukončení silového působení a hmota se vrací do původního stavu. Druhým typem je nevratná deformace, tzv. viskózní chování. Kdy vlivem působení sil hmota teče a po odstranění silového působení se tok zastaví. Třetím, posledním, typem je viskoelastické chování. Působení síly na hmotu závisí na době působení. [3] [17]

3.3.1 Viskozita

Viskozita je nevratná deformace, při které dochází k přeskupování molekul ve směru proudění. Rychlost a směr každé pohybující se částice se může měnit v závislosti na místě a čase. Jestliže se částice pohybuje malou rychlostí a současně vyšší intenzitou mezimolekulových přitažlivých sil, směr částice se nemění a kapalina se pohybuje ve vrstvách, pak toto proudění nazýváme laminární. Naopak pokud jsou mezimolekulové přitažlivé síly slabé a rychlost pohybující se částice vyšší, nazýváme toto proudění jako turbulentní. Při tomto proudění dochází ke změnám směru pohybu částic za vzniku vírů. Popis viskozity vychází z Newtonova zákona:

$$F = -\eta \cdot S \cdot \frac{d\nu}{dx} \tag{6}$$

kde F je síla, η je dynamický viskózní tok, resp. dynamická viskozita [Pa·s], S je plocha vrstvy a dv/dx je gradient rychlosti. [1]

3.4 Elektrické vlastnosti koloidních soustav

Koloidní částice na svém povrchu nesou elektrický náboj, který vytváří elektrické pole a jeho vlivem dochází na fázovém rozhraní mezi disperzní fází a disperzním prostředím k uspořádaní opačných nábojů. Vzniká nabitá vrstva, resp. *elektrická dvojvrstva*, složená ze dvou vrstev opačně nabitých iontů. Elektrický náboj vzniká ionizací funkčních skupin nebo adsorpcí iontů přítomných v disperzním prostředí. Mezi nabitým povrchem a disperzním prostředím se vyskytuje rozdíl *elektrických potenciálů* φ . Znaménko povrchového náboje je rovno *potenciálu na povrchu částice* φ_0 . [3] [2]

Základní teorii uspořádání elektrické dvojvrstvy vypracoval v roce 1879 Helmholtz. Teorii popsal na základě podobnosti deskového kondenzátoru, kdy náboj na povrchu koloidní částice je plně kompenzován ve druhé vrstvě opačně nabitým nábojem. Tato teorie však neodpovídala reálné struktuře, a proto byla později doplněna Goüyem, Chapmanem a Sternem. Goüyho-Chapmanova teorie vysvětluje ionty na povrchu částice, které nemohou vázat ekvivalentní množství protiiontů v protivrstvě, protože vlivem difúze se rozptylují v celém objemu kapalné fáze. První vrstva, tzv. vnitřní (kompaktní) vrstva určuje povrchový náboj koloidní částice. K této první vrstvě je poutána, tzv. vnější (difúzní) vrstva, ve které se nachází opačně nabité ionty. Tato teorie elektrické dvojvrstvy byla opět nedostačující, protože autoři nepočítali se skutečnými rozměry. [3]

Novou teorii elektrické dvojvrstvy navrhl Stern, ve které už zahrnul skutečné rozměry iontů a jejich nespecifické interakce. Tzv. Sternova vrstva je tvořena ionty vázanými adsorpčními silami a společně s ionty částice tvoří vnitřní (kompaktní) vrstvu. Ve větší vzdálenosti od částice v tzv. difúzní vrstvě se nachází další protiionty a jsou přitahovány elektrostatickými silami. Vnitřní vrstva se při pohybu částice s elektrickou

dvojvrstvou pohybuje, přičemž difúzní vrstva se s částicí nepohybuje. Prostor mezi pohyblivou a nepohyblivou částí elektrické dvojvrstvy odděluje pohybové rozhraní. Potenciál existující ve vzdálenosti od povrchu částice je odpovědný za interakcí s vnějším elektrickým polem je zodpovědný za tzv. elektrokinetické jevy. Tento je proto nazýván jako elektrokinetický potenciál nebo-li ζ-potenciál. Specifická adsorpce iontů rozhoduje o znaménku tohoto potenciálu. Difúzní část se zmenšuje s rostoucí koncentrací elektrolytu – opačně nabité ionty z difúzní vrstvy přecházejí k vnitřní části dvojvrstvy. Tím se sníží ζ-potenciál a současně dojde ke ztrátě stability kolidů. [3]



Obrázek č. 2: (a) Helmhotzův model, (b) Gouyův-Chapmanův model, (c) Sternův model [8]

4 Stabilita koloidních částic

Koloidní soustava se vyznačuje přebytkem povrchové energie díky velkému povrchu částic disperzní fáze a jsou-li slabé interakce mezi molekulami disperzní fáze a disperzního prostředí. Vzhledem k přebytku povrchové energie jsou koloidní soustavy v tzv. metastabilním stavu – stav se zvýšenou energií. Po překonání určité energetické bariéry je možné soustavu dostat do stavu s nižší povrchovou energií. Pro překonání této energetické bariéry je potřeba vynaložit energii nutnou ke spojování částic, tzv. aktivační energii. Výsledkem přitažlivé a odpudivé mezimolekulové síly uplatňující se mezi částicemi disperzní fáze v koloidní soustavě je tzv. křivka interakční energie. [7] [9]



Obrázek č. 3: Křivka integrační energie (3) v závislosti na rostoucí vzdálenosti H, (1) křivka odpudivých sil (2) křivka přitažlivých sil [3]

Tzv. první minimum energie (M₁) na křivce, kdy jsou koloidní částice spojovány vlivem přitažlivých sil a nelze je vrátit zpět do koloidní formy. Proces spojování částic nazýváme koagulace a vzniklé útvary koaguláty. Převažují-li odpudivé mezimolekulové síly nad přitažlivými silami, dosahuje interakční křivka maxima P a soustava přechází do stabilního stavu. S klesající hodnotou integrační energie existuje tzv. sekundární minimum M₂ a spojováním částic tzv. flokulací vznikají útvary nazývané flokuláty. Koagulaci a flokulaci obecně nazýváme pod pojmem agregace a vznikající útvary jako agregáty. [3]

Další metoda stabilizace koloidních lyofobních částic je tzv. stérická stabilizace. Jde o stabilizaci pomocí lyofobních koloidů, které brání agregaci částic díky jejich dostatečné adsorpční vrstvě na povrchu. [3]

4.1 DLVO teorie

Teorii v roce 1940 vypracovali Derjagin a Landau a nezávisle na nich také Verwey a Overbeek. Teorie je pojmenována podle počátečních písmen jmen autorů jako DLVO teorie a popisuje fyzikální vlastnosti koloidních částic, které účinkem elektrolytů podléhají koagulaci. V teorii jsou zohledněny přitažlivé mezimolekulové interakce i odpudivé elektrostatické síly povrchově nabitých částic. Podle této teorie při přídavku elektrolytu k elektrostaticky stabilizované koloidní soustavy dochází ke stlačení elektrické dvojvrstvy a snížení hodnoty zeta potenciálu. Částice se mohou více přibližovat a agregovat. Elektrická dvojvrstva tvoří energetickou bariéru, kterou je potřeba k dosažení destabilizace koloidních částic překonat. K destabilizaci tedy dojde, je-li koncentrace přidávaného elektrolytu dostatečná. Elektrolyt musí překročit tzv. koagulační práh γ [mol·dm⁻³]. [3]

Významná vlastnost koloidních soustav je při nízké koncentraci elektrolytu koagulovat. Kritická koagulační koncentrace je minimální koncentrace elektrolytu, která je nutná ke vzniku flokulátů. Hodnota CCC koncentrace je na základě DLVO teorie je vyjádřena rovnicí:

$$CCC = \frac{87 \cdot 10^{-40}}{z^6 \cdot A^2} \tag{7}$$

Kde z je hodnota náboje přidaného elektrolytu a A je Hamekerova konstanta [J] pro CCC [mol/l]. [3] [10]

5 Nanočástice stříbra

Nanočástice stříbra jsou v současné době nejrozšířenějším typem nanočástic, jejichž velikost je od 1 do 100 nm. Díky svým unikátním vlastnostem vykazují antibakteriální účinky, optické, katalytické a magnetické vlastnosti. Značnou nevýhodou nanočástic stříbra je jejich agregace. Chceme-li stabilní koloidní částice je nutno k disperzi přidat stabilizátor. Takovým stabilizátorem jsou buď povrchově aktivní látky nebo vysokomolekulární látky. [10] [11] [12]

5.1 Příprava nanočástic stříbra

Pro přípravu nanočástic stříbra jsou využívány kondenzační nebo dispergační metody. Kondenzační metody jsou metody, při kterých se z jednoduchých molekul nebo atomů formují koloidní částice. Dispergační metody se k přípravě nanočástic stříbra využívají méně. A však v praxi nachází uplatnění jako laserová ablace nebo dispergace

v elektrickém oblouku. K přípravě koloidních nanočástic stříbra se využívají kondenzační metody, které můžeme rozdělit na metody fyzikální a chemické. [16]

Laserová ablace je jednou z fyzikálních metod přípravy čistých koloidních nanočástic stříbra. Principem je rozmělnění stříbrného materiálu makroskopických rozměrů. Připravené částice dosahují řádově desítek nanometrů (30 – 40 nm). [16]

Koloidní nanočástice stříbra lze připravit redukcí anorganických či organických činidel. Mezi nejpoužívanější činidla patří tetrahydridoboritan sodný, sacharidy, citrát sodný. [16]

Nanočástice stříbra se nejčastěji připravují Tollensovým postupem, jehož podstata spočívá v redukci amoniakálního komplexního kationtu $[Ag(NH_3)_2]^+$ vybraným sacharidem v alkalickém prostředí. Nejpoužívanějšími sacharidy při přípravě disperze jsou maltosa, glukosa nebo sacharóza. Reakce probíhá za stálého míchání a redukce proběhne do 5 minut. Velikost takto připravených částic je v rozmezí 25 – 450 nm. [13]

Další častou metodou přípravy nanočástic stříbra je borohydridová metoda. Princip metody spočívá v redukci vodného roztoku AgNO₃ roztokem NaBH₄ za stálého míchání. Touto metodou lze připravit částice o velikosti několika nanometrů. [16]

Z řady organických činidel se pro přípravu nanočástic stříbra používá citrát sodný. K redukci se používá citrátový anion, kdy dochází ke vzniku poměrně velkých částic a menší stabilitě než při redukci tetrahydridoboritanem sodným. [16]

Jako další možná redukční činidla je možno použít vodík, peroxid vodíku, hydroxylamin, hydrazin či kyselinu askorbovou. K přípravě koloidních částic stříbra vedle redukčních činidel se používá k redukci ultrazvuk, UV záření a γ-záření. [16]

5.2 Využití nanočástic stříbra

V současné době nejstudovanější vlastností nanočástic stříbra jsou jejich antibakteriální účinky, které jsou známy již od středověku. Antibakteriální účinek závisí na velikosti a tvaru částic, tzn. čím menší částice, tím vyšší antibakteriální účinek. Další možné použití v oblasti katalýzy, elektroniky, informačních technologiích, medicíně, kosmetickém a textilním průmyslu. [14]

Z jejich velkého povrchu a povrchové energie vykazují nanočástice stříbra katalytické vlastnosti. Lze je využívat jako redukční katalyzátory nitrosloučenin nebo jako oxidační katalyzátory, například při přípravě ethylenoxidu z ethylenu. [16]

Další uplatnění nacházejí nanočástice stříbra v povrchem zesílené Ramanově spektroskopii. Ramanova spektroskopie je citlivá analytická metoda sloužící k detekci molekul adsorbovaných na vhodný materiál. Jako vhodný materiál může být právě koloidní nanočástice stříbra. Principem metody je zesílení Ramanova signálu při absorpci molekul na povrchu koloidních částic stříbra. [16]

Díky optickým vlastnostem nacházejí koloidní částice uplatnění i jako senzory. Principem je interakce světelného záření s povrchem koloidních částic, při které dochází ke kolektivní oscilaci vodivostních elektronů a k vytvoření absorpčního pásu povrchového plazmonu. Umístění a tvar absorpčního maxima závisí na velikosti a tvaru částic. Absorpční maximum plazmonu je citlivé ke změnám chemického prostředí koloidních částic, proto dochází ke změnám posunu a tvaru absorpčního maxima. [16]

6 Vysokomolekulární látky

Částice koloidních soustav jsou tvořeny velkými molekulami, tzv. makromolekulami. Makromolekula je složena z velkého počtu stavebních jednotek, které jsou spojeny chemickými vazbami. Látka, která obsahuje makromolekuly o molární hmotnosti v jednotkách kg/mol, nazýváme tyto látky vysokomolekulární. Vysokomolekulární látky lze rozdělit podle tvaru makromolekul do několika skupin. Lineární makromolekuly jsou tvořeny dlouhými řetězci, kdy každá monomerní jednotka je spojena chemickou vazbou s jinou jednotkou. Větvené makromolekuly mají alespoň jednu větvící jednotku, která je spojena chemickou vazbou s třemi a více jednotkami. Nekonečně síťované makromolekuly vznikají spojováním vysokého počtu jednotek s rozvětvenou strukturou. Globulární makromolekuly vznikají působením fyzikálními a chemickými vazbami jednotlivých částí uvnitř globulární makromolekuly. [2]

6.1 Přírodní vysokomolekulární látky

Vysokomolekulární látky jsou tvořeny organickými nízkomolekulárními látkami, jako jsou cukry, organické látky, aminokyseliny, hormony, barviva, vitamíny a

antibiotika. Jsou označovány jako polymery. Mezi přírodní vysokomolekulární látky patří kaučuk, bílkoviny, vyšší polysacharidy (celulóza, škrob, glykogen) a nukleové kyseliny (DNA a RNA). [15]

Z vysokomolekulárních látek lze jako stabilizátor použít arabskou guma. Arabská guma je tvořena vysokomolekulárními glykoproteiny a nízkomolekulárními polysacharidy s množstvím karboxylových a hydroxylových skupin v řetězci. Při procesu stabilizace nanočástic stříbra se využívají polymerní řetězce naabsorbované na povrchu nanočástic a polymerní sítě tvořené uvnitř polymerních řetězců. Polymerní sítě jsou tvořeny vodíkovými vazbami, které vznikají intermolekulární a intramolekulární asociací polymerních řetězců arabské gumy a ty následně obklopují částici. Nanočástice jsou stabilizované stericky i elektrostaticky 5 měsíců. Další vysokomolekulární látkou používanou ke stabilizaci je pektin. Pektin je tvořen polysacharidem kyseliny galakturonové částečně esterifikované methanolem. Jako další stabilizační látku lze využít κ-Karagenan. κ-karagenan je lineární sulfátový polysacharid, který se získává extrakcí z červených mořských řas. [20] [23] [24]

Z přírodních látek lze ke stabilizaci nanočástic stříbra použít roztok škrobu. Roztok škrobu lze také použít jako redukční činidlo při přípravě nanočástic stříbra. Nanočástice stříbra jsou uchyceny uvnitř helikálního řetězce a stabilní jsou po dobu 3 měsíců. Připravené a stabilizované nanočástice dosahují velikosti 10 – 34 nm. [19]

Jako další přírodní látky ke stabilizaci lze použít rhamnolipid, isomerní nenasycení dikarboxylové soli kyseliny fumarové a maleinové nebo vodný roztok fruktózy. [18] [21] [22]

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7 Materiál a přístrojové vybavení

7.1 Použité chemikálie

Při přípravě nanočástic stříbra byly použity tyto chemikálie: Dusičnan stříbrný, amoniak a redukční látka tetrahydridoboritan sodný. Ke stabilizaci vodných disperzí nanočástic stříbra byly použity: Arabská guma, Pektin a κ-Karagenan. Ke studiu koagulace byl použit poly(diallyldimethylammonium) chlorid (20 % vodný roztok, Aldrich).

7.2 Použité přístroje

Absorpční spektra byla měřena na UV/VIS spektrofotometru Specord S 600 (Analytik Jena, Germany). Velikost nanočástic byla měřena pomocí metody dynamického rozptylu světla na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malwern, UK), na kterém byl měřen i zeta potenciál.

7.3 Příprava, stabilizace a koagulace nanočástic stříbra

Koloidní částice stříbra byly připraveny redukcí tetrahydridoboritanem sodným. Princip metody spočívá v redukci komplexu [Ag(NH₃)₂]⁺ roztokem NaBH₄ za stálého míchání. Tímto způsobem byly připraveny disperze o koncentraci stříbra 108 mg/l a 1080 mg/l. Disperze nanočástic stříbra byly stabilizovány následujícími látkami: Arabská guma, Pektin a κ-Karagenan.

Při koncentraci stříbra 108 mg/l byla výsledná koncentrace 0,05 % a 0,1 %. Do kádinky na přípravu 25 ml disperze s konečnou koncentrací stabilizující látky 0,05 % bylo napipetováno 5 ml AgNO₃ o koncentraci $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, 0,6 ml NH₃ o koncentraci 0,1 mol/l, 18 ml H₂O, 1,25 ml 1 % roztoku stabilizátoru a nakonec 0,5 ml NaBH₄ o koncentraci $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Na přípravu 25 ml disperze s konečnou koncentrací stabilizující látky 0,1 % bylo napipetováno 5 ml AgNO₃ o koncentraci $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, 0,6 ml NH₃ o koncentraci 0,1 mol/l, 16,4 ml H₂O, 2,5 ml 1 % roztoku stabilizátoru a nakonec 0,5 ml NaBH₄ o koncentraci 0,1 mol/l, 16,4 ml H₂O, 2,5 ml 1 % roztoku stabilizátoru a nakonec 0,5 ml NaBH₄ o koncentraci $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Při koncentraci stříbra 1080 mg/l byla výsledná koncentrace 0,1 % a 0,5 %. Do kádinky na přípravu 25 ml disperze s konečnou koncentrací stabilizující látky 0,1 % bylo napipetováno 5 ml AgNO₃ o koncentraci $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l, 1,5 ml NH₃ o koncentraci 0,5 mol/l, 11 ml H₂O, 2,5 ml 1 % roztoku stabilizátoru a nakonec 5 ml NaBH₄ o koncentraci $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Na přípravu 25 ml disperze s konečnou koncentrací stabilizující látky 0,5 % bylo napipetováno 5 ml AgNO₃ o koncentraci $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l, 1,2 ml NH₃ o koncentraci 0,5 mol/l, 1,3 ml H₂O, 12,5 ml 1 % roztoku stabilizátoru a nakonec 5 ml NaBH₄ o koncentraci 0,5 mol/l, 1,3 ml H₂O, 12,5 ml 1 % roztoku stabilizátoru a nakonec 5 ml NaBH₄ o koncentraci $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l, 1,3 ml H₂O, 12,5 ml 1 % roztoku stabilizátoru a nakonec 5 ml NaBH₄ o koncentraci $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Po přídavku redukčního činidla k disperzi nanočástic stříbra byla po třech minutách míchání změřena UV/VIS spektra, velikost částic a zeta potenciál.

Koagulace byla prováděna titrační metodou pomocí roztoku polyelektrolytu Poly(diallyldimethylammonium) chlorid o hmotnostním zlomku 1 % (w/w).

Z naměřených hodnot velikosti částic na DLS nebylo možné vyhodnotit CCC koncentraci, z důvodu nepřesného měření. Hodnoty CCC koncentrací byly vypočítány z grafů závislosti zeta potenciálu stabilizovaných koloidních disperzí stříbra na koncentraci PDDA. Výsledné body v grafu byly proložené přímkou, ze které byly získány lineární rovnice regrese. Z rovnic byly následně vypočítány CCC hodnoty při nulovém zeta potenciálu.



Obrázek č. 4: Vzorec PDDA

8 Výsledky a diskuze

8.1 Koagulace koloidních nanočástic stříbra roztokem PDDA

Koagulace stabilizované koloidní disperze probíhala přídavkem roztoku PDDA, při které dochází k elektrostatické koagulaci částic stříbra. Mechanismus je založen na postupné neutralizaci záporného náboje stabilizovaných koloidních částic stříbra kladně nabitými molekulami PDDA.

8.1.1 Destabilizace koloidu stříbra o koncentraci stříbra 108 mg/l stabilizovaného 0,05 % a 0,1 % arabskou gumou

Ke koagulaci disperze koloidního stříbra stabilizované 0,05 % arabskou gumou byl použit roztok PDDA o koncentraci 1 % (w/w). Kritická koagulační koncentrace 5,32·10⁻³ % (w/w) PDDA byla zjištěna ze závislosti zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,05 % arabskou gumou na koncentraci PDDA. Z naměřených absorpčních spekter je vidět postupná agregace částic stříbra na základě poklesu a posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám (Graf č. 1). Při koncentraci 4,80·10⁻³ (w/w) PDDA pak došlo k výraznějšímu poklesu absorpčního píku a mírnému posunu k vyšším vlnovým délkám. Při koncentraci 5,59·10-3 % (w/w) PDDA nastal výrazný skokový pokles absorbance a téměř vymizení absorpčního maxima. Mezi těmito hodnotami koncentrací PDDA se nachází vypočítaná kritická koagulační koncentrace. U stabilizované disperze, před prvním přídavkem PDDA, byl naměřen zeta potenciál - 21,3 mV. S rostoucí koncentrací koagulačního činidla pozvolna klesal zeta potenciál k nulové hodnotě. Od koncentrace PDDA 3,2·10-3 % (w/w) docházelo k rychlejšímu poklesu zeta potenciálu, jehož hodnota byla od koncentrace PDDA 5,59·10⁻³ % (w/w) kladná a s rostoucí koncentrací PDDA dále narůstala. Při přechodu ze záporné přes nulovou na kladnou hodnotu zeta potenciálu došlo ke koagulaci nanočástic stříbra. V tomto okamžiku není hodnota zeta potenciálu dostatečně vysoká k dosažení odpuzování částic stříbra na základě odpudivých elektrostatických sil, a tedy k udržení agregátně stabilní disperze. Konečná hodnota zeta potenciálu byla 14,6 mV.

Částice stříbra byly i přes tak vysokou kladnou hodnotu zeta potenciálu stále koagulované, takto vyvolaná koagulace nanočástic stříbra byla tedy nevratná. Byla také patrná vizuální změna barvy disperze ze žluté na čirou disperzi a vytvoření černé sraženiny, která sedimentovala na dně kádinky.



Graf č. 1: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze stříbra 0,05 % arabskou gumou při destabilizaci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 2: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních disperzí stříbra 0,05 % arabskou gumou na koncentraci PDDA

Disperze koloidního stříbra stabilizovaná 0,1 % arabskou gumou byla koagulována roztokem PDDA o koncentraci 1 % (w/w). Koagulace probíhala podobně jako při destabilizaci stabilizované disperze arabskou gumou o konečné koncentraci 0.05 %. Kritická koagulační koncentrace 9.75 · 10⁻³ % (w/w) PDDA byla zjištěna ze závislosti zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % arabskou gumou na koncentraci PDDA. Z naměřených absorpčních spekter je vidět postupná agregace částic stříbra na základě poklesu a posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám (Graf č. 3). Při koncentraci 8,76·10⁻³ (w/w) PDDA pak došlo k výraznějšímu poklesu absorpčního píku a mírnému posunu k vyšším vlnovým délkám. Při koncentraci 9,55.10⁻³ % (w/w) PDDA nastal výrazný skokový pokles absorbance a téměř vymizení absorpčního maxima. Naměřená hodnota zeta potenciálu stabilizované disperze, před prvním přídavkem PDDA, byla -18,7 mV. S rostoucí koncentrací koagulačního činidla pozvolna klesal zeta potenciál k nulové hodnotě. Od koncentrace PDDA 8,76·10⁻³ % (w/w) docházelo k rychlejšímu poklesu zeta potenciálu, jehož hodnota byla od koncentrace PDDA 9,94·10⁻³ % (w/w) kladná a s rostoucí koncentrací PDDA dále narůstala. Při přechodu ze záporné přes nulovou na kladnou hodnotu zeta potenciálu došlo ke koagulaci nanočástic stříbra. V tomto okamžiku není hodnota zeta potenciálu dostatečně vysoká k dosažení odpuzování částic stříbra na základě odpudivých elektrostatických sil, a tedy k udržení agregátně stabilní disperze. Konečná hodnota zeta potenciálu byla 11,2 mV. Částice stříbra byly i přes tak vysokou kladnou hodnotu zeta potenciálu stále koagulované, takto vyvolaná koagulace nanočástic stříbra byla tedy opět nevratná. I v tomto případě se podařilo koloidní částice destabilizovat. Byla také patrná vizuální změna barvy disperze ze žluté na čirou disperzi a vytvoření černé sraženiny, která sedimentovala na dně kádinky.



Graf č. 3: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze stříbra 0,1 % arabskou gumou při destabilizaci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 4: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních disperzí stříbra 0,1 % arabskou gumou na koncentraci PDDA



Graf č. 5: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních disperzí stříbra 0,05 % a 0,1 % arabskou gumou na koncentraci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 6: Závislost absorbance při vlnové délce 404 nm stabilizovaných koloidních disperzí stříbra 0,05 % a 0,1 % arabskou gumou na koncentraci 1 % (w/w) PDDA

8.1.2 Destabilizace koloidu stříbra o koncentraci stříbra 108 mg/l stabilizovaného 0,05 % a 0,1 % к-Karagenanem

Připravená disperze koloidního stříbra stabilizovaná 0,05 % к-Karagenanem byla postupně koagulována přídavky 1 % (w/w) PDDA. Hodnota kritické koagulační koncentrace zjištěna ze závislosti zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0.05 % κ-Karagenanem na koncentraci PDDA měla hodnotu 7.06·10⁻³ % (w/w) PDDA. Z naměřených absorpčních spekter je opět vidět postupná agregace částic stříbra na základě poklesu a posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám (Graf č. 7). Z absorpčního spektra je sice vidět pozvolný pokles absorpčního maxima, ale nedochází k jeho úplnému vymizení. Neúplná agregace se projevuje menším poklesem absorbance při koncentraci 5,99·10⁻³ % (w/w) PDDA. Koloidní disperzi se nepodařilo zcela destabilizovat, jelikož docházelo ke srážení ĸ-Karagenanu, který poutá koloidní částice a ty poté společně sedimentují na dně kádinky. Při CCC koncentraci došlo ke vzniku sraženiny. Naměřená hodnota zeta potenciálu stabilizované disperze, před prvním přídavkem PDDA, byla - 37,2 mV. S rostoucí koncentrací koagulačního činidla pozvolna klesal zeta potenciál k nulové hodnotě. Od koncentrace PDDA 5,99·10⁻³ % (w/w) docházelo k rychlému poklesu zeta potenciálu a jeho hodnota při koncentraci PDDA $6,88 \cdot 10^{-3}$ % (w/w) byla - 1,2 mV. Od koncentrace PDDA 7,97 \cdot 10^{-3} % (w/w) byla hodnota zeta potenciálu kladná a s rostoucí koncentrací PDDA dále narůstala. Konečná hodnota zeta potenciálu byla 28,2 mV.



Graf č. 7: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze stříbra 0,05 % k- Karagenanem při destabilizaci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 8: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,05 % κ- Karagenanem na koncentraci PDDA

Ke koagulaci disperze koloidního stříbra stabilizované 0,1 % K-Karagenanem byl použit roztok PDDA o koncentraci 1 % (w/w). Kritická koagulační koncentrace byla v tomto případě zjištěna na hodnotě 2,39 \cdot 10⁻² % (w/w) PDDA. Z naměřených absorpčních spekter je vidět opět postupná agregace částic stříbra na základě poklesu a posunu absorpčního maxima k vyšším vlnovým délkám (Graf č. 9). Neúplná agregace se projevuje pozvolným poklesem absorbance. I v tomto případě se disperzi opět nepodařilo zcela destabilizovat, jelikož docházelo ke srážení K-Karagenanu, který poutá koloidní částice a ty poté společně sedimentují na dně kádinky. U stabilizované disperze, před prvním přídavkem PDDA, byl naměřen zeta potenciál -42,5 mV. S rostoucí koncentrací koagulačního činidla pozvolna klesal zeta potenciál k nulové hodnotě. Od koncentrace PDDA 1,97 \cdot 10⁻² % (w/w) docházelo k rychlejšímu poklesu zeta potenciálu, jehož hodnota byla od koncentrace PDDA 2,35 \cdot 10⁻² % (w/w) kladná a s rostoucí koncentrací PDDA dále narůstala. Konečná hodnota zeta potenciálu byla 22,9 mV.



Graf č. 9: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze stříbra 0,1 % к- Karagenanem při destabilizaci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 10: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % κ- Karagenanem na koncentraci PDDA



Graf č. 11: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,05 % a 0,1 % κ-Karagenanem na koncentraci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 12: Závislost absorbance při vlnové délce 396 nm stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,05 % a 0,1 % κ-Karagenanem na koncentraci 1 % (w/w) PDDA

8.1.3 Destabilizace koloidu stříbra o koncentraci stříbra 108 mg/l stabilizovaného 0,05 % a 0,1 % pektinem

Koloidní disperze stříbra stabilizovaná 0,05 % pektinem byla koagulována 1 % (w/w) roztokem PDDA. Kritická koagulační koncentrace zjištěná ze závislosti zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,05 % pektinem na koncentraci měla hodnotu 8.47·10⁻³ % (w/w) PDDA. Z naměřených spekter je vidět postupná agregace částic stříbra na základě pozvolného poklesu a posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám (Graf č. 13). Při koncentraci 6,38·10⁻³ % (w/w) PDDA pak došlo k poklesu absorpčního píku a mírnému posunu k vyšším vlnovým délkám. Při koncentraci 8,36.10⁻³ % (w/w) PDDA nastal výrazný skokový pokles absorbance a téměř vymizení absorpčního maxima. Naměřená hodnota zeta potenciálu stabilizované disperze, před prvním přídavkem PDDA, byla -27,7 mV. S rostoucí koncentrací koagulačního činidla pozvolna klesal zeta potenciál k nulové hodnotě. Od koncentrace PDDA 6,38·10⁻³ % (w/w) docházelo k rychlejšímu poklesu zeta potenciálu. Naměřená hodnota zeta potenciálu při koncentraci PDDA 9,55·10⁻³ % (w/w) byla -1,85 mV. Od koncentrace PDDA 9,55.10⁻³ % (w/w) byla hodnota zeta potenciálu kladná a s rostoucí koncentrací PDDA dále narůstala. Při přechodu ze záporné přes nulovou na kladnou hodnotu zeta potenciálu došlo ke koagulaci nanočástic stříbra, kdy tomto okamžiku není hodnota zeta potenciálu dostatečně vysoká k dosažení odpuzování částic stříbra a k udržení agregátně stabilní disperze. Konečná hodnota zeta potenciálu byla 11,4 mV. Částice stříbra byly i přes tak vysokou kladnou hodnotu zeta potenciálu nevratně koagulované. Koloidní částice se podařilo zcela destabilizovat. Proces koagulace byl doprovázen vizuální změnou, kdy se na dně kádinky vytvořila sraženina.



Graf č. 13: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze stříbra 0,05 % pektinem při destabilizaci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 14: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,05 % pektinem na koncentraci PDDA

Ke koagulaci stabilizované disperze koloidního stříbra 0,1 % pektinem byl použit 1 % (w/w) roztok PDDA. Zjištěná kritická koagulační koncentrace měla hodnotu 8,50·10⁻³ % (w/w) PDDA. Z naměřených absorpčních spekter je vidět opět postupná agregace částic stříbra na základě poklesu a posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám (Graf č. 15). Při koncentraci 1,58·10⁻² % (w/w) PDDA pak došlo k výraznějšímu poklesu absorpčního píku a mírnému posunu k vyšším vlnovým délkám. Při koncentraci 1,97.10⁻² % (w/w) PDDA nastal výrazný skokový pokles absorbance a téměř k vymizení absorpčního maxima. Hodnota naměřeného zeta potenciálu stabilizované disperze, před prvním přídavkem PDDA, byla -18,4 mV. S rostoucí koncentrací koagulačního činidla pozvolna klesal zeta potenciál k nulové hodnotě. Od koncentrace PDDA 4·10⁻³ % (w/w) docházelo k rychlému poklesu zeta potenciálu, jehož hodnota při koncentraci PDDA 7,97·10⁻³ % (w/w) byla -0,993 mV. Od koncentrace PDDA 1,19·10⁻² % (w/w) byla hodnota zeta potenciálu kladná a s rostoucí koncentrací PDDA dále narůstala. Při přechodu ze záporné přes nulovou na kladnou hodnotu zeta potenciálu došlo ke koagulaci nanočástic stříbra. Konečná hodnota zeta potenciálu byla 25,2 mV. Částice stříbra byly i v tomto případě stále a nevratně koagulované.



Graf č. 15: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze stříbra 0,1 % pektinem při destabilizaci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 16: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % pektinem na koncentraci PDDA



Graf č. 17: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,05 % a 0,1 % pektinem na koncentraci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 18: Závislost absorbance při vlnové délce 399 nm stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,05 % a 0,1 % pektinem na koncentraci 1 % (w/w) PDDA

8.1.4 Destabilizace koloidu stříbra o koncentraci stříbra 1080 mg/l stabilizovaného 0,1 % a 0,5 % arabskou gumou

Ke koagulaci disperze koloidního stříbra stabilizované 0,1 % arabskou gumou byl použit roztok PDDA o koncentraci 1 % (w/w). Hodnota kritické koagulační koncentrace 1,49 \cdot 10⁻² % (w/w) PDDA byla zjištěna ze závislosti zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % arabskou gumou na koncentraci PDDA. Z naměřených absorpčních spekter je vidět postupná agregace částic stříbra na základě poklesu a posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám (Graf č. 19). Při koncentraci 1,21 \cdot 10⁻² % (w/w) PDDA pak došlo k výraznému poklesu absorpčního píku a posunu k vyšším vlnovým délkám. Výrazný skokový pokles absorbance a vymizení absorpčního maxima nastalo při koncentraci 1,61 \cdot 10⁻² % (w/w) PDDA. Mezi těmito hodnotami koncentrací PDDA se nachází zjištěná hodnota kritické koagulační koncentrace. U stabilizované disperze, před prvním přídavkem PDDA, byl naměřen zeta potenciál - 13,1 mV. S rostoucí koncentrace PDDA 1,21 \cdot 10⁻² % (w/w) docházelo k rychlejšímu poklesu zeta potenciálu, jehož hodnota byla od koncentrace PDDA

1,61·10⁻² % (w/w) kladná. S rostoucí koncentrací PDDA dále hodnota zeta potenciálu narůstala. Při přechodu ze záporné přes nulovou na kladnou hodnotu zeta potenciálu došlo ke koagulaci nanočástic stříbra. Konečná hodnota zeta potenciálu byla 17,5 mV. Částice stříbra byly i přes tak vysokou kladnou hodnotu zeta potenciálu stále koagulované. Takto vyvolaná koagulace nanočástic stříbra byla tedy nevratná. Destabilizace byla doprovázena vizuální změnou, kdy došlo k vytvoření hnědé sraženiny, která sedimentovala na dně kádinky.



Graf č. 19: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze stříbra 0,1 % arabskou gumou při destabilizaci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 20: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % arabskou gumou na koncentraci PDDA

Koloidní disperze stříbra stabilizovaná 0,5 % arabskou gumou byla koagulována 1 % (w/w) PDDA. Destabilizace probíhala podobně jako v případě koagulace disperze stříbra stabilizované 0,1 % arabskou gumou. Ze závislosti zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,5 % arabskou gumou na koncentraci PDDA byla zjištěna kritická koagulační koncentrace $7,87 \cdot 10^{-2}$ % (w/w) PDDA. Z naměřených spekter je vidět opět postupná agregace částic stříbra na základě poklesu a posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám (Graf č. 21). Při koncentraci 5,41·10⁻² % (w/w) PDDA pak došlo k částečnému poklesu absorpčního píku a výraznému posunu k vyšším vlnovým délkám. Při koncentraci 6,84·10⁻² % (w/w) PDDA nastal výrazný skokový pokles absorbance a úplné vymizení absorpčního maxima. Zjištěná kritická koagulační koncentrace se nachází mezi těmito hodnotami koncentrací PDDA. Naměřený zeta potenciál stabilizované koloidní disperze, bez přídavku PDDA, byl -11,8 mV. S rostoucí koncentrací koagulačního činidla pozvolna klesal zeta potenciál k nulové hodnotě. Od koncentrace PDDA 3,92.10⁻² % (w/w) docházelo k rychlejšímu poklesu zeta potenciálu a jeho hodnota se při koncentraci PDDA 6,84 · 10⁻² % (w/w) blížila k nule. Od koncentrace PDDA 8,24·10⁻² % (w/w) byla hodnota zeta potenciálu kladná. Ke koagulaci nanočástic stříbra došlo při přechodu ze záporné přes nulovou na kladnou hodnotu zeta potenciálu. V tomto okamžiku není hodnota zeta potenciálu dostatečně vysoká k dosažení odpuzování částic stříbra, a tedy k udržení agregátně stabilní disperze. Konečná hodnota zeta potenciálu byla 0,592 mV. Při této hodnotě zeta potenciálu byla disperze nenávratně zkoagulována. Proces destabilizace byl doprovázen vizuální změnou, kdy se na dně kádinky vytvořila černá.



Graf č. 21: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze stříbra 0,5 % arabskou gumou při destabilizaci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 22: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,5 % arabskou gumou na koncentraci PDDA



Graf č. 23: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % a 0,5 % arabskou gumou na koncentraci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 24: Závislost absorbance při vlnové délce 402 nm stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % a 0,5 % arabskou gumou na koncentraci 1 % (w/w) PDDA

8.1.5 Destabilizace koloidu stříbra o koncentraci stříbra 1080 mg/l stabilizovaného 0,1 % a 0,5 % к-Karagenanem

Ke koagulaci stabilizované disperze koloidního stříbra 0,1 % K-Karagenanem byl použit 1 % (w/w) PDDA. Z grafu č. 26 byla zjištěna hodnota kritické koagulační koncentrace 1,64·10⁻² % (w/w) PDDA. Připravená disperze byla zakalená, což se projevilo v absorpčním spektru posunem absorpčního maxima k vyšším vlnovým délkám. Z naměřených absorpčních spekter je vidět postupná agregace částic stříbra na základě poklesu a posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám (Graf č. 25). Při koncentraci 1,41·10⁻² % (w/w) PDDA pak došlo k výraznějšímu poklesu absorpčního píku a posunu k vyšším vlnovým délkám. Při koncentraci 1,80·10⁻² % (w/w) PDDA nastal výrazný skokový pokles absorbance a vymizení absorpčního maxima. Mezi těmito hodnotami koncentrací PDDA se nachází zjištěná hodnota kritické koagulační koncentrace. Hodnota zeta potenciálu stabilizované disperze, bez prvního přídavku PDDA, byla - 33,9 mV. S rostoucí koncentrace PDDA 1,41·10⁻² % (w/w) docházelo ke skokovému poklesu zeta potenciálu, jehož hodnota se blížila k nule při koncentraci PDDA 1,6·10⁻² % (w/w). Od koncentrace PDDA 1,8·10⁻² % (w/w) byla hodnota zeta potenciálu kladná a s rostoucí koncentrací PDDA dále narůstala. Při přechodu ze záporné přes nulovou na kladnou hodnotu zeta potenciálu došlo ke koagulaci nanočástic stříbra, kdy v tomto okamžiku není hodnota zeta potenciálu dostatečně vysoká k dosažení odpuzování částic stříbra, a tedy k udržení agregátně stabilní disperze. Konečná hodnota zeta potenciálu byla 15 mV. Částice stříbra byly i přes tak vysokou kladnou hodnotu zeta potenciálu stále nenávratně koagulované.



Graf č. 25: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze stříbra 0,1 % κ-Karagenanem při destabilizaci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 26: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % κ- Karagenanem na koncentraci PDDA

Stabilizovaná koloidní disperze stříbra 0,5 % κ-Karagenanem byla koagulována přídavky 1 % (w/w) PDDA. Zjištěná hodnota kritické koagulační koncentrace byla 7,33·10⁻² % (w/w) PDDA. Připravená disperze byla zakalená, což se projevilo v absorpčním spektru posunem absorpčního maxima k delším vlnovým délkám. Naměřená spektra ukazují, že κ-Karagenan vytváří na svém povrchu ochranou vrstvičku, která způsobovala jen mírný pokles absorpčního maxima (Graf č. 27). Při postupných přídavcích koagulačního činidla docházelo ke srážení κ-Karagenanu, který poutá koloidní částice a opět společně sedimentují na dnu kádinky. Při koncentraci 5,77·10⁻² % (w/w) PDDA nastal mírný pokles absorbance. U stabilizované disperze, před prvním přídavkem PDDA, byl naměřen zeta potenciál -20,5 mV. S rostoucí koncentrací koagulačního činidla pozvolna klesal zeta potenciál k nulové hodnotě. Při kritické koagulační koncentraci došlo ke vzniku černé sraženiny. Při koncentraci 5,77·10⁻² % (w/w) PDDA pula naměřena hodnota zeta potenciálu - 5 mV, která již není dostatečně vysoká k udržení agregátně stabilní disperze. Koloidní částice byly zkoagulovány.



Graf č. 27: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze stříbra 0,5 % κ-Karagenanem při destabilizaci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 28: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,5 % κ- Karagenanem na koncentraci 1 % PDDA



Graf č. 29: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % a 0,5 % κ-Karagenanem na koncentraci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 30: Závislost absorbance při vlnové délce 396 nm stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % a 0,5 % к-Karagenanem na koncentraci 1 % (w/w) PDDA

8.1.6 Destabilizace koloidu stříbra o koncentraci stříbra 1080 mg/l stabilizovaného 0,1 % a 0,5 % pektinem

Ke koagulaci stabilizované disperze stříbra 0,1 % pektinem byl použit roztok PDDA o koncentraci 1 % (w/w). Zjištěná kritická koagulační koncentrace ze závislosti zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % pektinem na koncentraci měla 2,91·10⁻² % (w/w) PDDA. Z naměřených absorpčních spekter je vidět postupná agregace částic stříbra na základě poklesu a posunu absorpčního maxima k delším vlnovým délkám (Graf č. 31). Při koncentraci 2,20·10⁻² % (w/w) PDDA pak došlo k výraznému poklesu absorpčního píku a výraznému posunu k vyšším vlnovým délkám. Při koncentraci 2,58·10⁻² % PDDA nastal výrazný skokový pokles absorbance a úplnému vymizení absorpčního maxima. Stabilizované disperzi, bez přídavku PDDA, byl naměřen zeta potenciál -21,1 mV. S rostoucí koncentrací koagulačního činidla pozvolna klesal zeta potenciál k nulové hodnotě. Od koncentrace PDDA 1,8·10⁻² % (w/w) docházelo k rychlejšímu poklesu zeta potenciálu, jehož hodnota se při koncentraci PDDA 2,78·10⁻² % (w/w) blížila k nule. Od koncentrace PDDA 2,97·10⁻² % (w/w) byla hodnota zeta potenciálu kladná. Při přechodu ze záporné přes nulovou na kladnou hodnotu zeta potenciálu došlo ke koagulaci nanočástic stříbra. Hodnota zeta potenciálu není v tomto okamžiku dostatečně vysoká k dosažení odpuzování částic stříbra na základě odpudivých elektrostatických sil a k udržení agregátně stabilní disperze. Konečná hodnota zeta potenciálu byla 0,252 mV. Částice stříbra byly zkoagulované. Průběh koagulace byl doprovázen vizuální změnou, kdy se na dně kádinky vytvořila sraženina.



Graf č. 31: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze stříbra 0,1 % pektinem při destabilizaci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 32: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % pektinem na koncentraci PDDA

Připravená koloidní disperze stříbra stabilizovaná 0,5 % pektinem byla koagulována roztokem PDDA o koncentraci 1 % (w/w) PDDA. Zjištěná kritická koagulační koncentrace měla hodnotu $1,12 \cdot 10^{-1}$ % (w/w). Z naměřených absorpčních spekter je vidět opět postupná agregace částic stříbra na základě poklesu a posunu absorpčního maxima k vyšším vlnovým délkám (Graf č. 33). Při koncentraci 8,24·10⁻² % (w/w) PDDA pak došlo k výraznějšímu poklesu absorpčního píku a mírnému posunu k vyšším vlnovým délkám. Při koncentraci 1,16·10⁻¹ % (w/w) PDDA nastal výrazný skokový pokles absorbance a téměř vymizení absorpčního maxima. Zjištěná hodnota CCC se nachází mezi těmito hodnotami koncentrací PDDA. Hodnota zeta potenciálu stabilizované disperze, před prvním přídavkem PDDA, byla - 22,6 mV. S rostoucí koncentrací koagulačního činidla pozvolna klesal zeta potenciál k nulové hodnotě. Od koncentrace PDDA 8,24·10⁻² % (w/w) docházelo k rychlejšímu poklesu zeta potenciálu. Hodnota zeta potenciálu byla od koncentrace PDDA 1,16·10⁻¹ % (w/w) kladná a s rostoucí koncentrací PDDA dále narůstala. Při přechodu ze záporné přes nulovou na kladnou hodnotu zeta potenciálu došlo ke koagulaci nanočástic stříbra, během kterého není hodnota zeta potenciálu dostatečně vysoká k dosažení odpuzování částic stříbra na základě odpudivých elektrostatických sil, a tedy k udržení agregátně stabilní disperze. Konečná hodnota zeta potenciálu byla 2,63 mV. I v tomto případě byly částice stříbra zcela zkoagulovány, což se projevilo vizuální změnou, kdy se na dně kádinky vytvořila sraženina.



Graf č. 33: Absorpční spektrum stabilizované koloidní disperze stříbra 0,5 % pektinem při destabilizaci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 34: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,5 % pektinem na koncentraci PDDA



Graf č. 23: Závislost zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % a 0,5 % pektinem na koncentraci 1 % (w/w) PDDA



Graf č. 24: Závislost absorbance při vlnové délce 394 nm stabilizovaných koloidních částic stříbra 0,1 % a 0,5 % pektinem na koncentraci 1 % (w/w) PDDA

Stabilizované částice koncentrace stříbra 108 mg/l			
Stabilizátor	Konečná koncentrace 0,05 %	Konečná koncentrace 0,1 %	
Arabská guma	5,32·10 ⁻³ % (w/w)	9,75·10 ^{-³} % (w/w)	
к-Karagenan	7,06·10 ⁻³ % (w/w)	2,39·10 ⁻² % (w/w)	
Pektin	8,47·10 ⁻³ % (w/w)	8,50·10 ⁻³ % (w/w)	

Tabulka č. 2: Hodnoty CCC koncentrací stabilizované disperze o koncentraci stříbra 108 mg/l při použití koagulačního činidla PDDA o koncentraci 1 % (w/w)

Tabulka č. 3: Hodnoty CCC koncentrací stabilizované disperze o koncentraci stříbra 1080 mg/l při použití koagulačního činidla PDDA o koncentraci 1 % (w/w)

Stabilizované částice koncentrace stříbra 1080 mg/l		
Stabilizátor	Konečná koncentrace 0,1 %	Konečná koncentrace 0,5 %
Arabská guma	1,49·10-2 % (w/w)	7,87·10 ⁻² % (w/w)
к-Karagenan	1,64·10 ⁻² % (w/w)	7,33·10 ⁻² % (w/w)
Pektin	2,91·10 ⁻² % (w/w)	1,12·10 ⁻¹ % (w/w)

Vypočítané kritické koagulační koncentrace z grafů závislosti zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra o koncentraci stříbra 108 mg/l na koncentraci PDDA byly shrnuty v tabulce č. 2. Nejlepší stabilizační účinky při koncentraci stabilizátoru 0,05 % vykazoval pektin a při koncentraci 0,1 % κ-Karagenan. Rozdíl hodnot CCC koncentrací ostatních stabilizátorů je relativně malý, proto je lze také považovat za účinné stabilizátory s podobnými stabilizačními účinky.

Vypočítané kritické koagulační koncentrace z grafů závislosti zeta potenciálu stabilizovaných koloidních částic stříbra o koncentraci stříbra 1080 mg/l na koncentraci PDDA byly shrnuty v tabulce č. 3. Nejlepší stabilizační účinky vykazoval pektin o koncentraci 0,1 % i 0,5 %. Rozdíl hodnot CCC koncentrací ostatních stabilizátorů je opět relativně malý, proto je lze také považovat za účinné stabilizátory s podobnými stabilizačními účinky.

Závěr

Cílem bakalářské práce byla syntéza nanočástic stříbra, jejich následná stabilizace pomocí vysokomolekulárních přírodních látek a zjištění kritických koagulačních koncentrací. Stabilita látek byla studována na základě agregace nanočástic stříbra po přídavku koagulačního činidla k disperzi stříbra.

Nanočástice stříbra byly připraveny redukcí tetrahydridoboritanem sodným. Princip metody spočívá v redukci komplexu [Ag(NH₃)₂]⁺ roztokem NaBH₄ za stálého míchání. Tímto způsobem byly připraveny disperze o koncentraci stříbra 108 mg/l a 1080 mg/l. Pro stabilizaci koloidních disperzí byly použity tyto látky: Arabská guma, κ-Karagenan a Pektin. Stabilizační účinky disperzí byly zjišťovány z absorpčních spekter a naměřených hodnot zeta potenciálu. Stabilizované koloidní disperze se vyznačovaly v absorpčním spektru výrazným absorpčním maximem při vlnové délce 410 nm označovaného jako povrchová plazmová rezonance.

Jako koagulační činidlo byl použit roztok PDDA o koncentraci 1 % (w/w). Mechanismus destabilizace pomocí PDDA je založen na postupné neutralizaci záporného náboje stabilizovaných koloidních částic stříbra kladně nabitými molekulami PDDA. Proces koagulace byl studován pomocí UV/VIS spekter a měření zeta potenciálu. Z naměřených absorpčních spekter byly zjištěny kritické koagulační koncentrace koagulačního činidla PDDA. Destabilizace koloidních nanočástic stříbra vedla k tvorbě agregátů, jejichž přítomnost byla potvrzena poklesem absorpčního maxima, posunem k delším vlnovým délkám a přítomností sekundárního maxima.

Velikost částic měřené pomocí DLS pro zjištění CCC koncentrace nebylo možné, z důvodu větších chyb při měření. Hodnoty kritických koagulačních koncentrací byly vypočítány z grafů závislosti zeta potenciálu stabilizovaných koloidních disperzí stříbra na koncentraci PDDA. Hodnoty CCC koncentrací byly porovnány a byl zvolen nejúčinnější stabilizátor. V případě stabilizované disperze o koncentraci stříbra 108 mg/l byl vyhodnocen nejlepší stabilizátor pektin o koncentraci stříbra 1080 mg/l byl zvolen nejlepší stabilizované disperze o koncentraci 0,05 % a κ-Karagenan o koncentraci 0,1 %. U stabilizované disperze o koncentraci stříbra 1080 mg/l byl zvolen

Summary

The aim of the bachelor thesis was the synthesis of silver nanoparticles, their subsequent stabilization using high molecular weight natural substances and the determination of critical coagulation concentrations. The stability of the substances was studied on the basis of the aggregation of silver nanoparticles after the addition of a coagulant to the silver dispersion.

Silver nanoparticles were prepared by reduction with sodium borohydride. The principle of the method consists in the reduction of the complex $[Ag(NH_3)_2]^+$ with NaBH₄ solution with constant stirring. Dispersions with silver concentrations of 108 mg/l and 1080 mg/l were prepared in this way. The following substances were used to stabilize colloidal dispersions: gum arabic, κ -carrageenan and pectin. The stabilizing effects of the dispersions were determined from the absorption spectra and the measured zeta potential values. The stabilized colloidal dispersions showed a significant absorption maximum in the absorption spectrum at a wavelength of 410 nm, referred to as surface plasma resonance.

A 1 % (w/w) PDDA solution was used as a coagulant. The mechanism of destabilization by PDDA is based on the gradual neutralization of the negative charge of stabilized colloidal silver particles by positively charged PDDA molecules. The coagulation process was studied using UV/VIS spectra and zeta potential measurements. Critical coagulation concentrations of the coagulation agent PDDA were determined from the measured absorption spectra. Destabilization of colloidal silver nanoparticles led to the formation of aggregates, the presence of which was confirmed by a decrease in the absorption maximum, a shift to longer wavelengths and the presence of a secondary maximum.

Particle size measured by DLS to determine CCC concentration was not possible due to larger measurement errors. The values of critical coagulation concentrations were calculated from graphs of the zeta potential dependence of stabilized colloidal silver dispersions on the PDDA concentration. The CCC concentration values were compared and the most effective stabilizer was chosen. In the case of a stabilized dispersion with a silver concentration of 108 mg/l, the best pectin stabilizer with a concentration of 0,05 % and κ -Carrageenan with a concentration of 0,1 % were evaluated. The best pectin stabilizer with a concentration of 0,1 % and 0,5 % was chosen for the stabilized dispersion with a silver concentration of 1080 mg/l.

Seznam použité literatury

- [1] L. Kv, "Metody studia koloidních soustav", s. 1–32, 2006.
- [2] L. Bartovská a M. Šišková, *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, 6. vyd.
 Praha: VŠCHT, 2010.
- [3] L. Kvítek a A. Panáček, "Základy koloidní chemie", s. 52, 2007.
- [4] S. S. Vojuckij, "Kurs koloidni chemie", 1984.
- [5] P. Julius, "Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav", VŠCHT Praha, 2008.
- [6] K. Chemie, V. P. Ch, L. O. H. Ch, A. Pan, a L. Kvõtek, "V → Uka Chemie", roč.
 41, s. 39–41, 2004.
- [7] J. Novák et al., Fyzikální chemie bakalářský a magisterský kurz, 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2008.
- [8] L. M. Bartovská, "Co je co v povrchové a koloidní chemii", VŠCHT Praha, 2010,
 [Online]. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/ebook.help.htm.
- [9] R. Večeřová, "Koloidní stříbro a jeho biologická aktivita", *Klin. Farmakol. a Farm.*, roč. 30, č. 3, s. 22–24, 2016.
- [10] L. Kvítek *et al.*, "Effect of surfactants and polymers on stability and antibacterial activity of silver nanoparticles (NPs)", *J. Phys. Chem. C*, roč. 112, č. 15, s. 5825– 5834, 2008, doi: 10.1021/jp711616v.
- [11] A. Panáček *et al.*, "Silver colloid nanoparticles: Synthesis, characterization, and their antibacterial activity", *J. Phys. Chem. B*, roč. 110, č. 33, s. 16248–16253, 2006, doi: 10.1021/jp063826h.
- [12] A. Panáček *et al.*, "Polyacrylate-assisted size control of silver nanoparticles and their catalytic activity", *Chem. Mater.*, roč. 26, č. 3, s. 1332–1339, 2014, doi: 10.1021/cm400635z.
- [13] U. Palack, "Cvi č ení ze základ ů nanomateriálové chemie", 2013

- [14] T. A. Smith, "Nanostříbro a jeho využití v lékařství", č. August, 2016.
- [15] "UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA Katedra fyzikální chemie Stabilizace nanočástic stříbra pomocí povrchově aktivních a vysokomolekulárních látek", 2011.
- [16] PRUCEK, Robert; KVÍTEK, Libor; JAN, Hrbáč. Silver colloids : methods of preparation and utilization. *Chemica* 43. 1.9.2004, 43, s. 59-67.
- [17] BARTOVSKÁ, Lidmila; ŠIŠKOVÁ, Marie. Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005. 244 s.
- [18] XIE, Yingwei ; YE, Ruqiang ; LIU, Honglai . Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant. *Science direct*. 2006, 279, s. 175-178.
- [19] VIGNESHWARAN, N., et al. A novel one-pot 'green' synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch. *Science direct*. 2006, 341, s. 2012-2018.
- [20] MURALI MOHAN, Y., et al. Preparation of Acacia-Stabilized Silver Nanoparticles : A Green Approach. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, 106, s. 3375-3381.
- [21] SARKAR, Priyanka, et al. Synthesis and photophysical study of silver nanoparticles stabilized by unsaturated dicarboxylates. *Journal of Luminescence*. 2009, 129, s. 704-709.
- [22] HECKEL, John C.; FARHAN, Fatimah F.; CHUMANOV, George. The effect of fructose derived carbon shells on the plasmon resonance and stability of silver nanoparticles. *Colloid and Polymer Science*. 2008, 286, s. 1545-1
- [23] ROLIN C. a De VRIES. J., "Pectin," In: Food Gels, Dordrecht, Elsevier Science Publishers, 1990. s. 401-434
- [24] https://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E407