

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Studium přípravy kompozitních materiálů
obsahujících nanočástice stříbra**

Diplomová práce

Vypracovala:

Bc. Martina Karlíková

Vedoucí diplomové práce:

doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

Olomouc 2011

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora:	Bc. Martina Karlíková
Název práce:	Studium přípravy kompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
Rok obhajoby práce:	2011
Abstrakt:	<p>V předložené diplomové práci byly prezentovány výsledky realizace studia přípravy kompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra na inertním nosiči, kterým byly tři druhy aktivního uhlí, lišící se specifickou plochou svého povrchu a dva druhy jílových minerálů, konkrétně sodná a vápenatá forma montmorillonitu. Připravené nanokompozitní materiály byly charakterizovány metodou RTG práškové difrakce a získaná data byla podpořena o TEM snímky vybraných nanokompozitů. Byl studován vliv inertní matrice na antibakteriální aktivitu nanočástic stříbra.</p>
Klíčová slova:	Nanokompozit, nanočástice stříbra, antibakteriální aktivita, adsorpce.
Počet stran:	63
Počet příloh:	
Jazyk:	čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Bc. Martina Karlíková

Title: Study of preparation of composite materials containing silver nanoparticles

Department: Department of Physical Chemistry

Type of thesis: Master

Supervisor: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.

The year of presentation: 2011

Abstract: In this diploma thesis the results of the study of preparation of composite materials containing silver nanoparticles (NPs) on inert adsorbent were presented. As the substrate the three types of active carbon with different surface area and two types of clay minerals (Na-MMT, Ca-MMT) were chosen. The structure of silver-composite materials was characterized by means of transmission electron microscopy (TEM) and by powder X-ray diffraction (XRD). Additionally the influence of the inert adsorbent on the antimicrobial and antifungal activity of silver NPs was studied.

Keywords: Nanocomposite, silver nanoparticle, antibacterial activity, adsorption.

Number of pages: 63

Number of appendices:

Language: Czech

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením pana doc. RNDr. Libora Kvítka, CSc. a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu. Práce byla vypracována na Katedře fyzikální chemie PřF Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne května 2011

.....
Martina Karlíková

Poděkování

Především bych chtěla poděkovat vedoucímu své diplomové práce panu doc. RNDr. Liboru Kvítkovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady, poskytnutou literaturu a za trpělivost.

Dále děkuji panu RNDr. Aleši Panáčkovi, Ph.D. za pořízení a konzultaci TEM snímků připravených nanokompozitních materiálů, panu RNDr. Janu Filipovi, Ph.D. a RNDr. Jiřímu Pechouškovi, Ph.D. za pomoc při charakterizaci používaných sorbentů a paní Mgr. Aleně Klanicové za proměření IR spekter vzorků aktivního uhlí.

Za poskytnuté vzorky jílových minerálů bych chtěla poděkovat paní Ing. Evě Plevové, Ph.D. z Ústavu geoniky AV ČR v Ostravě.

Za ochotu a vstřícnost děkuji paní laborantce Karle Slavičkové.

Obsah diplomové práce

ÚVOD	8
1 DISPERZNÍ SOUSTAVY	10
1.1 VLASTNOSTI DISPERZNÍCH SOUSTAV	11
1.1.1 Kinetické vlastnosti disperzních soustav	11
1.1.2 Optické vlastnosti disperzních soustav.....	12
1.1.3 Elektrické vlastnosti disperzních soustav	14
2 VLASTNOSTI, VYUŽITÍ A PŘÍPRAVA NANOČÁSTIC STŘÍBRA	16
3 ADSORPCE NA TUHÝCH LÁTKÁCH	18
3.1 ADSORPČNÍ ROVNOVÁHY	19
3.1.1 Langmuirova rovnice adsorpční izotermy.....	20
3.1.2 Vícevrstvá adsorpce – izoterma BET	21
3.1.3 Kvalitativní interpretace adsorpčních izoterm	22
4 JÍLOVÉ MINERÁLY	24
4.1 PLANÁRNÍ FYLOSILIKÁTY	24
4.1.1 Struktura a krystalochemie minerálů skupiny smektitů	26
5 AKTIVNÍ UHLÍ	28
6 NANOKOMPOZITNÍ MATERIÁLY	30
6.1 KOMPOZITNÍ MATERIÁLY OBSAHUJÍCÍ NANOČÁSTICE STŘÍBRA	31
7 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A VYBAVENÍ	34
7.1 CHEMIKÁLIE	34
7.2 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ	35
8 PRACOVNÍ POSTUP	36
8.1 PŘÍPRAVA VODNÉ DISPERZE NANOČÁSTIC STŘÍBRA	36
8.2 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITU AG-AC.....	37
8.3 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITU AG-MMT	37
8.4 STUDIUM DESORPCE NANOČÁSTIC STŘÍBRA Z POVRCHU ADSORBENTU	38
8.5 STUDIUM ANTIBAKTERIÁLNÍ AKTIVITY PŘIPRAVENÝCH NANOKOMPOZITŮ AG-AC A AG-MMT	38
9 VÝSLEDKY	39
9.1 CHARAKTERIZACE POUŽITÝCH SORBENTŮ	39
9.2 STUDIUM ADSORPCE NANOČÁSTIC STŘÍBRA NA VYBRANÝCH ADSORBENTECH	39
9.2.1 Adsorpce nanočástic stříbra na aktivním uhlí	40
9.2.2 Adsorpce nanočástic stříbra na jílových minerálech	43
9.3 STUDIUM DESORPCE NANOČÁSTIC STŘÍBRA Z POVRCHU ADSORBENTŮ	45

9.4	CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH NANOKOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ	47
9.5	STUDIUM ANTIBAKTERIÁLNÍ AKTIVITY NANOKOMPOZITŮ STŘÍBRA.....	51
10	DISKUZE VÝSLEDKŮ	55
11	ZÁVĚR	59
12	SUMMARY	60
13	POUŽITÁ LITERATURA	61

Úvod

Nanotechnologie jsou relativně mladou, avšak dynamicky se rozvíjející vědní oblastí, zabývající se studiem částic, jejichž velikost se pohybuje v řádu jednotek až desítek nanometrů, studiem tzv. nanočástic. Předmětem zájmu se tyto částice staly zejména pro své unikátní optické, elektrické, katalytické či biologické vlastnosti, vyplývající především z obrovské plochy fázového rozhraní, kterou částice v porovnání ke své velikosti vytvářejí.

Široké aplikační možnosti nabízejí nanočástice kovů, oxidů či sulfidů kovů zakotvené na pevném substrátu. Kombinací vhodných materiálů lze připravit systémy oplývající výrazně lepšími mechanickými, fyzikálními nebo chemickými vlastnostmi ve srovnání s původním materiálem matrice, respektive samotnými nanočásticemi. Navíc, imobilizací nanočástic na vhodném substrátu můžeme do značné míry eliminovat ekologickou zátěž spojenou s jejich užitím v praktických aplikacích [1].

V současné době je velká pozornost věnována studiu kompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra a to především pro jejich antibakteriální aktivitu [2] a prakticky nulovou resistenci, kterou si vůči nim bakterie vytvářejí. Vhodnými substráty pro imobilizaci těchto nanočástic mohou být látky organické či anorganické povahy, jako například aktivní uhlí [3] [4], jílové minerály [5], oxidy kovů [6] či organické polymery [7] [8].

Cílem mé diplomové práce byla realizace studia přípravy kompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra na inertním nosiči s následným ověřením vlivu nosiče na vlastnosti nanočástic stříbra.

Teoretická část

1 Disperzní soustavy

Disperzní soustavou rozumíme systém, tvořený **disperzní fází** (též disperzním podílem), která je velmi jemně rozptýlena ve fázi tvořící **disperzní prostředí**. Až na výjimky představují disperzní fáze a disperzní prostředí dvě chemicky odlišné složky nebo směsi složek [9].

Vlastnosti takovýchto soustav nejsou pouhým odrazem jejich chemického složení, ale jsou z velké míry závislé na velikosti a tvaru částic, jimiž jsou tvořeny. Základní rozdělení disperzních soustav spočívá ve vymezení počtu fází, ze kterých je systém složen. Disperzní soustavu považujeme za **homogenní**, obsahuje-li alespoň dvě složky, ale jen jednu fázi. Složky disperzního prostředí jsou rozptýleny ve formě malých částic ($<10^{-9}$ m) v kontinuu disperzního prostředí. Takovéto systémy označujeme též jako **analytické disperze**. O **heterogenní disperzi** hovoříme tehdy, představuje-li disperzní podíl a disperzní prostředí dvě různé fáze. V závislosti na velikosti částic disperzního podílu lze heterogenní disperze dále dělit na **koloidně disperzní**, mající částice velikosti jednotek až sta nanometrů a **hrubě disperzní**, kdy velikost částic disperzní fáze přesahuje velikost 10^{-6} m.

Velikost částic disperzní soustavy často vyjadřujeme pomocí převrácené hodnoty lineárního rozměru částic, tzv. **stupně disperzity**. Pro popis zastoupení jednotlivých velikostních frakcí částic v systému se využívá **distribučních křivek**. Je-li systém **monodisperzní**, obsahuje částice pouze jedné velikosti (např. řízená příprava latexu). V praxi se ale daleko častěji setkáváme se systémy **polydisperzními**, obsahující frakce částic různých velikostí.

Koloidně disperzní soustavy, tvořené kapalným disperzním prostředím a pevnou disperzní fází (lyosoly), lze blíže klasifikovat na základě charakteru mezimolekulových interakcí působících na fázovém rozhraní disperzní fáze a disperzního prostředí. Fázové rozhraní **lyofilních soustav** je díky příbuznosti disperzní fáze a disperzního prostředí rozprostřeno do větších šířek, systém je za daných podmínek (p, T, koncentrace) stálý a jeho stabilitu není třeba udržovat dalšími látkami. Naopak soustavy s ostře vymezeným fázovým rozhraním, tvořící typické heterogenní disperze, označujeme jako **lyofobní**. Disperzní podíl (ve většině případů látka anorg. povahy) je jen velmi málo rozpustný, nebo nerozpustný na pravý roztok. Daný systém, termodynamicky nestabilní a velmi citlivý na změnu podmínek, je nutno stabilizovat proti koagulaci (tj. proti shluknutí) a následné sedimentaci [10] [11].

1.1 Vlastnosti disperzních soustav

1.1.1 Kinetické vlastnosti disperzních soustav

Disperzní částice jsou v důsledku nárazů molekul disperzního prostředí, jimiž jsou obklopeny, uváděny v neustálý, neuspořádaný pohyb. Intenzita tohoto pohybu – **Brownova pohybu** roste s teplotou a klesá s velikostí dispergovaných částic (u částic větších než 4 μm již není znatelná). Skutečná dráha, kterou částice vlivem tohoto pohybu urazí, je ale díky velmi častým změnám ve směru i rychlosti, neměřitelná. Jako statistická charakteristika intenzity tepelného pohybu se tak zavádí **střední kvadratický posuv částic** $(\overline{\Delta x^2})^{1/2}$, definovaný průměrem druhých mocnin průmětů posunu částice v různých směrech [12].

Projevem Brownova pohybu v soustavách jsou transportní jevy, k nimž patří difúze či sedimentace. Hnací silou **difúze** je vyrovnání chemických potenciálů difundující látky v různých částech soustavy. Nepůsobí-li na disperzní soustavu výrazným způsobem žádné vnější silové pole, dojde po určitém čase k rovnoměrnému rozdělení disperzních částic a soustava tak dosáhne kinetické rovnováhy. Podle I. Fickova zákona pro stacionární difúzi je difúzní tok dn/dt , kde n značí látkové množství difundující látky v čase t , úměrný koncentračnímu gradientu dc/dx :

$$\frac{dn}{dt} = -SD \frac{dc}{dx} \quad (1.1)$$

Pro difúzní koeficient D platí Einsteinova rovnice:

$$D = \frac{k_B T}{B}, \quad (1.2)$$

ve které je T termodynamická teplota, k Boltzmanova konstanta. Koeficient tření B je pro svéricky symetrickou částici o poloměru r , pohybující se v prostředí o viskozitě η , dán **Stokesovou rovnicí** [10]:

$$B = 6\pi\eta r. \quad (1.3)$$

Spojením vztahu (1.3) a Einsteinovy rovnice (1.2) dostáváme **Einsteinovu-Stokesovu rovnici**, s pomocí které lze, ze znalosti difúzního koeficientu, vypočítat poloměr dispergovaných částic [12]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}. \quad (1.4)$$

Pohyb částic disperzní soustavy vyvolaný gravitačním nebo odstředivým polem, vedoucí k úplnému usazení nebo k rovnovážnému rozdělení částic podle velikosti, nazýváme

sedimentací. Na částice hrubých disperzí, jejichž pohyb není ovlivněn difúzí, působí v gravitačním poli současně tři síly. Gravitační síla F_g uvádějící částici v pohyb, proti ní namířená síla vztlaková F_{vz} a třecí F_{tr} . Za rovnováhy platí:

$$F_g = F_{vz} + F_{tr}. \quad (1.5)$$

Dosadíme-li nyní do rovnice (1.5) za třecí a gravitační sílu s ohledem na Archimédův zákon příslušné vztahy, objem částice vyjádříme jako objem koule, dostaneme rovnici pro rovnovážnou rychlost sedimentace částice [13]:

$$u_{sed} = \frac{2r^2(\rho_i - \rho_0)g}{9\eta}. \quad (1.6)$$

Rychlost sedimentace hrubé disperze je tak přímo úměrná kvadrátu poloměru částice, rozdílu hustoty částice a prostředí a klesá s viskozitou prostředí.

V systémech s vyšším stupněm disperzity již nelze opomíjet příspěvek difúze, namířené proti směru sedimentace. Po určitém čase dojde k ustavení rovnováhy, kdy se rychlost sedimentace vyrovná rychlosti difúze. Nastolenou sedimentační rovnováhu popisuje rovnice (1.7), ve které c_1 , c_2 představují koncentrace částic ve výškách h_1 a h_2 .

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{V_i g}{kT} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (h_1 - h_2) \quad (1.7)$$

Je zřejmé, že po ustavení sedimentační rovnováhy se koncentrace v dané výšce s časem již nemění.

U hrubých disperzí převládá rychlost sedimentace nad rychlostí difúze, u analytických disperzí je tomu naopak a sedimentaci zde, díky velmi malému koncentračnímu gradientu za rovnováhy, nepozorujeme.

1.1.2 Optické vlastnosti disperzních soustav

Šíří-li se světlo stejnorodým systémem, dochází vlivem elektrické složky primární (dopadající) světelné vlny k polarizaci molekul prostředí. Molekuly získávají proměnlivý dipólmoment, oscilující s frekvencí světelné vlny a stávají se tak zdrojem sekundárního, rozptýleného záření. Podle Huygensova principu spolu sekundární záření interferuje a světlo se tak šíří pouze ve směru primární světelné vlny. V nestejnorodém prostředí, obsahujícím částice s různou polarizovatelností (disperzní systémy), nedochází k úplnému zhasnutí světelných vln, sekundární záření se šíří ve všech směrech a projevuje se jako **rozptýlené světlo** [12]. Tento jev již v 19. století kvalitativně pozoroval Tyndall, po kterém

byl efekt rozšiřujícího se světelného paprsku po průchodu disperzním prostředím pojmenován.

Intenzita rozptýleného záření částic, měřena pod úhlem φ vůči primárnímu paprsku, je dána Rayleighovou rovnicí (1.8), ve které představuje I , resp. I_0 intenzitu rozptýleného, resp. dopadajícího záření o vlnové délce λ , R je poloměr rozptylující částice nacházející se ve vzdálenosti r od detektoru, v prostředí o relativním indexu lomu n_{rel} . Součin v hranaté závorce nazýváme Raileghovým poloměrem R_θ .

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{1}{r^2} \left[\frac{16\pi^4 R^6}{2\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_{rel}^2 - 1}{n_{rel}^2 + 2}\right)^2 (1 + \cos^2 \varphi) \right] \quad (1.8)$$

Celková intenzita rozptýleného záření (turbidita τ) na částicích systému o koncentraci c , je pak dána vztahem:

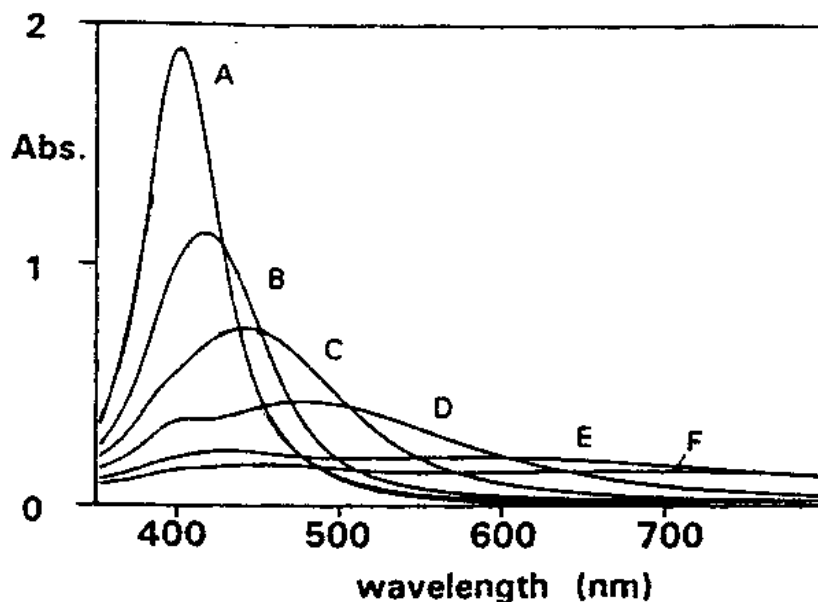
$$\tau = \left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) v^2 c, \quad (1.9)$$

kde v je objem částic disperzní fáze. Je tedy zřejmé, že intenzita rozptýleného záření roste s poloměrem dispergovaných částic, je přímo úměrná jejich koncentraci a nepřímo úměrná čtvrté mocnině vlnové délky dopadajícího záření. Nesmírně důležité je poznamenat, že uvedené vztahy jsou platné pouze tehdy, jsou-li částice, na nichž k rozptylu dochází, dostatečně malé (čímž rozumíme, že jejich průměr není větší než dvacetina vlnové délky dopadajícího záření), nevodivé, kulovitěho tvaru a nevykazující vlastní absorpci [12] [14] [15].

Částice, jejichž rozměr je větší než $\lambda/20$, již nelze považovat za symetricky oscilující dipóly. Je-li jejich velikost srovnatelná s vlnovou délkou dopadajícího záření, superponují se na tyto dipóly kvadrupóly (v největších částicích pak vznikají multipóly) a rozptýlené světlo se stává výsledkem mnohonásobné vnitřní interference. V takovýchto případech přestává výše uvedená Rayleighova rovnice platit - rozptýlené světlo se již nemění se šestou mocninou poloměru částic a klesá s nižší než čtvrtou mocninou vlnové délky.

Teorii rozptylu světla za jeho současné absorpce elektricky vodivými částicemi popsal v roce 1908 Mie. Je-li frekvence záření dopadajícího na povrch kovu v rezonanci s frekvencí koherentní oscilace jeho valenčních elektronů, dochází ke specifické absorpci tohoto záření za vzniku absorpčního pásu povrchového plasmonu, jehož intenzita a vlnová délka závisí nejen na chemismu absorbujících částic, ale i na jejich tvaru, velikosti a dielektrických vlastnostech částic a okolí [16] [17]. Příkladem tohoto mohou být experimentálně naměřené absorpční

křivky částic stříbra o různých velikostech (obr. 1.1). Je vidět, že současně s posunem maxima pásu povrchového plasmonu s velikostí částic do oblasti vyšších vlnových délek, dochází k poklesu intenzity těchto píků, přičemž u částic větších než 100 nm se již tato maxima neobjevují [18].



Obr. 1.1: Experimentálně naměřené absorpční křivky částic stříbra o rozměrech 38 nm (A), 56 nm (B), 75 nm (C), 110 nm (D) 162 nm (E) a 173 nm (F) [18].

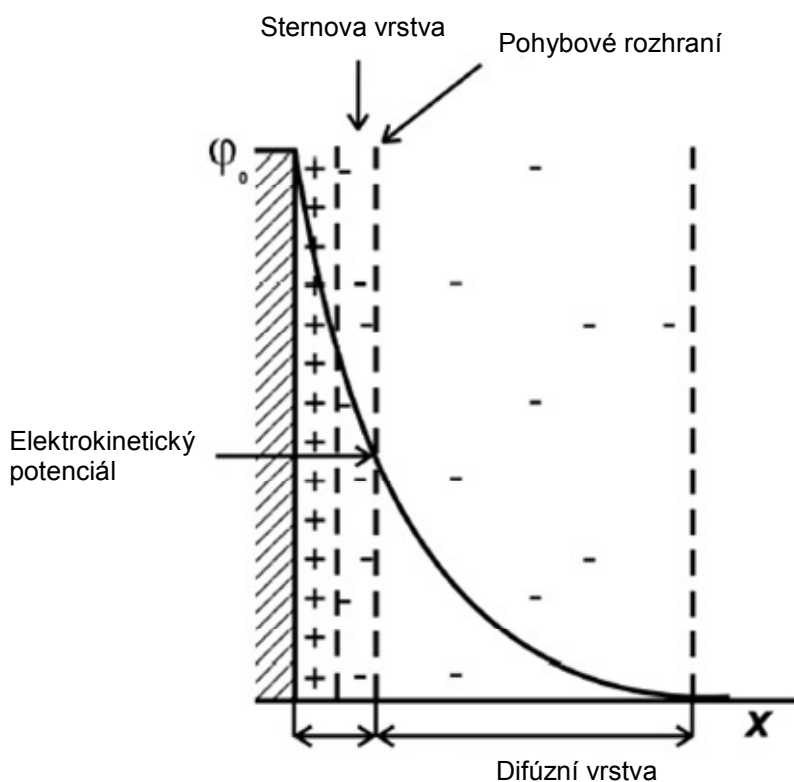
1.1.3 Elektrické vlastnosti disperzních soustav

Na povrchu částic disperzní fáze vzniká v důsledku různých mechanismů (například disociací funkčních skupin povrchových vrstev, adsorpcí iontů z roztoku, izomorfní substitucí povrchových iontů o vyšší valenci ionty o valenci nižší) elektrický náboj, šířící kolem sebe elektrické pole, jehož prostřednictvím jsou k částici přitahovány ionty opačného znaménka (protiionty). Na rozhraní mezi částicí a roztokem se tak vytváří **elektrická dvojvrstva**, kterou lze podle **Helmholtze** přirovnat k deskovému kondenzátoru, jehož jedna deska reprezentovaná ionty fixovanými na povrchu částice je od druhé, tvořené protiionty, oddělena mezivrstvou disperzního prostředí. Tato představa o uspořádání elektrické dvojvrstvy ovšem není zcela přesná, jelikož nijak nezohledňuje tepelný pohyb molekul.

Teorii elektrické dvojvrstvy zahrnující konečné rozměry iontů zavedl **Stern**. Podle něj, lze náboj protiiontů ze strany roztoku rozdělit do dvou vrstev - do vrstvy plošné, těsně přiléhající k povrchu částice a vrstvy difúzní, vázající se převážně elektrostatickými silami ve větší vzdálenosti od částice. Kompaktní vrstva iontů, pohybující se spolu s částicí je od vrstvy

difúzní (nepohyblivé) oddělena pohybovým rozhraním. Potenciál ustanovující se v této části dvojvrstvy označujeme jako **elektrokinetický** nebo-li **ζ -potenciál**.

Elektrokinetický potenciál je odpovědný za existenci tzv. elektrokinetických jevů jako je například elektroosmóza či elektroforéza. Jeho velikost, silně závisící na iontové síle roztoku a na náboji specificky adsorbovaných iontů, může být dobrým vodítkem při posuzování agregátní stability koloidních disperzí. S rostoucí koncentrací elektrolytu totiž dochází ke stlačování elektrické dvojvrstvy – ke snížení hodnoty ζ -potenciálů a tím k celkové destabilizaci soustavy [9] [12] [11] [10].

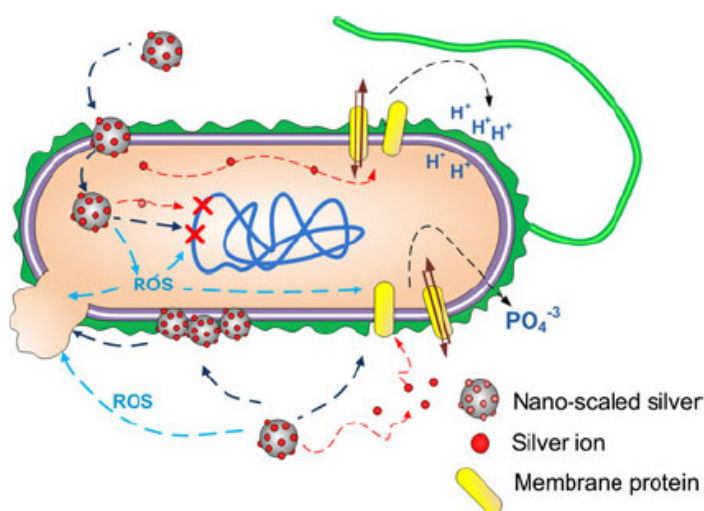


Obr. 1.2: Sternův model elektrické dvojvrstvy [10].

2 Vlastnosti, využití a příprava nanočástic stříbra

Již tisíc let před naším letopočtem, v době starých Egyptanů, bylo stříbro využíváno k úpravě a uchování pitné vody. Při tomto byla uplatňována jedna z jeho nejcennějších vlastností a to antibakteriální aktivita, které bylo později využíváno v léčbě infekčních chorob, akutních a chronických zánětů i pohlavních nemocí. Po krátké odmlce způsobené Flemingovým objevem penicilinu a začátkem jeho masového používání se stříbro do medicíny začíná vracet v 70. letech minulého století, jako účinný prostředek při léčbě popálenin. V současnosti je výzkumu antibakteriálních vlastností tohoto prvku, díky zvyšující se odolnosti bakterií vůči antibiotikům, věnována stále vyšší pozornost [20] [21].

Rezistence bakterií vůči iontovému stříbru byla pozorována jen velmi ojediněle, přičemž v případě nanočástic stříbra zjištěna doposud nebyla. Tento rozdíl je pravděpodobně dán odlišným mechanismem působení zmíněných forem stříbra vůči bakteriím [21]. Uvažuje se, že stříbrné ionty interagují s třemi hlavními složkami bakteriální buňky: s peptidoglykanovou buněčnou stěnou a plasmatickou membránou, bakteriální cytoplasmatickou DNA a s proteiny, zvláště pak s enzymy účastnících se životně důležitých pochodů, jako je například elektronová transportní výměna [22].



Obr. 2.1: Způsoby interakce nanočástic stříbra s bakteriální buňkou. Nanočástice mohou uvolňovat ionty a generovat ROS, interagovat s membránovými proteiny, akumulovat se v buněčné membráně a ovlivňovat buněčnou permeabilitu [23].

Jednoznačný mechanismus účinku nanočástic stříbra proti bakteriím také není doposud zcela objasněn. Předpokládá se, že atakem nanočástic na povrch buněčné membrány dochází k narušení její propustnosti a omezení buněčné respirace, což má za následek nejenom

omezení růstu populace bakterií, ale v konečném důsledku i jejich usmrcení. Navíc se ukázalo, že se nanočástice stříbra nenacházejí pouze na povrchu buněčné membrány, nýbrž pronikají i do buňky samotné, kde mohou interagovat s SH skupinami proteinů přítomných v bakteriích, narušovat produkci ATP a zamezovat replikaci DNA [13, 2]. Hwang et al. ve své práci předpokládají, že nanočásticemi produkované stříbrné ionty mohou po průniku do buňky generovat tvorbu reaktivních kyslíkových radikálů, zkráceně ROS (Reactive Oxygen Species), způsobujících nevratné poškození buňky vedoucí k její záhubě [23].

Baktericidní účinek nanočástic stříbra byl zkoumán například na koloniích vysoce rezistentních grampozitivních bakterií *Staphylococcus aureus* a gramnegativních *Enterococcus faecium*, *Klebsiella pneumoniae* či *Escherichia coli*, kde po aplikaci koloidního stříbra, už při koncentracích v řádech $\mu\text{g/ml}$, došlo k prokazatelnému poklesu růstu a množení testovaných bakterií [2]. Bylo též prokázáno, že antibakteriální aktivita je silně závislá na velikosti nanočástic, přičemž s jejich vzrůstajícím rozměrem klesá [24].

V 70. letech minulého století přispěl k dalšímu využití nanočástic stříbra objev tzv. povrchově zesílené Ramanovy spektroskopie (SERS) - významné analytické techniky, užívané pro detekci a identifikaci i jednotlivých molekul adsorbovaných na povrchu kovu. Nie a Emory takto například dosáhli až 10^{15} násobného zesílení signálu studovaných molekul rhodaminu 6G (R6G) adsorbovaných na povrchu nanočástic stříbra s velikostí 110 až 120 nm [25] [26].

Vlastnosti nanočástic stříbra i jejich výše zmíněná antibakteriální aktivita závisí především, ne však výlučně na velikosti připravených částic. Je proto důležité disponovat takovými postupy přípravy, které poskytují částice definovaných tvarů a velikosti s nízkým stupněm polydisperzity. V praxi velmi výhodný způsob přípravy nanočástic stříbra nabízí redukce stříbrné soli vhodnými anorganickými nebo organickými redukčními činidly.

Nejběžněji užívaným a zároveň nejsilnějším anorganickým redukčním činidlem při přípravě stříbrných nanočástic je tetrahydridoboritan sodný NaBH_4 [21] [27]. Přímou redukcí stříbrné soli tímto činidlem byly připraveny částice rozměrů přibližně 20 nm.

V současné době je v souvislosti s přípravou nanočástic stříbra věnována velká pozornost organickým redukčním činidlům, především sacharidům. Modifikací Tollensova procesu - redukcí diaminstříbrného komplexu redukujícími sacharidy (glukosou, galaktosou) nebo disacharidy (maltosou či laktosou) v alkalickém prostředí byly v závislosti na pH, použitém redukčním činidlo a koncentraci do reakce vstupujících složek připraveny částice s velikostí pohybující se v rozmezí od 25 do 450 nm [2] [21].

3 Adsorpce na tuhých látkách

Uvedeme-li do vzájemného styku pevnou fází s kapalinou nebo plynem, pak se na rozhraní těchto dvou fází vytvoří nová oblast tzv. **mezifázi**, jehož kvantitativní složení nebude totožné se složením vnitřku žádné z obou fází. Dojde-li v této oblasti ke zvýšení koncentrace kterékoliv látky v porovnání s její koncentrací uvnitř fáze, hovoříme o **adsorpci** [13] [12].

Podle povahy sil působících mezi **adsorbentem** (látkou, na jejímž povrchu dochází k adsorpci) a **adsorbátem** (látkou, hromadící se v mezifázi), rozlišujeme adsorpci fyzikální a chemickou.

Při **fyzikální adsorpci** jsou molekuly plynu nebo kapaliny k povrchu adsorbentu poutány poměrně slabými elektrostatickými interakcemi na bázi van der Waalsových sil. Elektronové oblaky adsorbentu i adsorbované látky intereagují jako celek a při adsorpci může docházet nejvýše k malým změnám v těžišti náboje, přičemž chemická povaha adsorbovaných molekul se nemění. Tyto změny v polarizaci lze zachytit například pomocí IR spektrometrie, kdy lze ve spektrech sledovat charakteristické posuny absorpčních pásů, vyvolané narušením elektrického pole uvnitř molekuly působením adsorbentu. Z intenzity těchto pásů lze pak zhruba usuzovat na sílu elektrického pole, které adsorbent vytváří [28] [13].

Výslednou interakci mezi částicemi vystihuje empirický vztah, zvaný též Lennard-Jonesův potenciál [29], zahrnující van der Waalsovo přitahování (záporný člen) i mezimolekulární repulzi (kladný člen) danou elektrostatickým odpuzováním elektronových oblaků interagujících molekul. Platí:

$$E(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.1)$$

kde konstanta ε značí hloubku potenciálového minima a σ vzdálenost mezi interreagujícími systémy, ve které je potenciální energie $E(r)$ nulová. Přitažlivá energie mezi částicemi je tedy nepřímo úměrná šesté mocnině jejich vzdálenosti, zatímco odpudivé interakce klesají s dvanáctou mocninou vzdálenosti mezi částicemi.

Při **chemisorpci** dochází mezi adsorbátem a adsorbentem k přenosu nebo sdílení valenčních elektronů. Adsorpční vazba je pevnější, neboť se svou povahou podobá vazbě chemické a mnohem specifitější než v případě fyzikální adsorpce.

Chemisorpce je monomolekulární nebo-li jednovrstvá. Na adsorbent může být takto vázaná pouze první vrstva adsorbovaných molekul, případně další vrstvy jsou vázány už jen

fyzikálními silami. Adsorpční teplo, uvolňované při interakci adsorbátu s adsorbentem, bývá v porovnání s teplem uvolněným při fyzisorpci o mnoho vyšší a je srovnatelné s energií chemické vazby. Rychlost chemisorpce je závislá na teplotě a se stoupající teplotou vzrůstá [30] [13] [11].

Tabulka 3.1: Základní charakteristiky fyzikální a chemické adsorpce [31] [13].

	<i>Fyzikální adsorpce</i>	<i>Chemická adsorpce</i>
<i>Rychlost adsorpce</i>	velká	relativně nízká
<i>Specifičnost</i>	nespecifická	specifická
<i>Počet adsorbovaných vrstev</i>	více než jedna	jedna
<i>Adsorpční teplo</i>	5 – 50 kJ . mol ⁻¹	50 – 800 kJ . mol ⁻¹

3.1 Adsorpční rovnováhy

Uvedeme-li do styku s povrchem adsorbentu plyn nebo roztok, jehož molekuly jsou schopny se na tento jeho povrch poutat, ustanoví se po čase v takovémto systému dynamická rovnováha, charakterizovaná neměnností celkového počtu molekul v adsorbovaném stavu.

Je-li v průběhu adsorpčního procesu teplota udržována konstantní, vystihujeme v systému ustanovenou rovnováhu pomocí **adsorpční izotermy** – grafické závislosti rovnovážného adsorbovaného množství látky na rovnovážném tlaku. Obecným vyjádřením tohoto vztahu je **Gibbsova rovnice adsorpční izotermy**, popisující strmost poklesu povrchového napětí spolu se vzrůstem chemického potenciálů adsorbující se látky.

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} \quad (3.2)$$

Rovnice (3.2), ve které $d\sigma$ značí změnu povrchového napětí při změně chemického potenciálu adsorbující se složky v roztoku $d\mu$ a Γ povrchový přebytek adsorbující se látky, je obecným vztahem, majícím základní význam při studiu adsorpce na jakémkoliv fázovém rozhraní [12] [11] [9].

Podmínku lineární závislosti povrchového napětí na koncentraci v oblasti nízkých koncentrací, tak i limitaci hodnoty povrchového napětí pro dostatečně vysoké koncentrace adsorbující se látky, splňuje empirický vztah získaný **Szyszkowským** v roce 1909 na základě měření průběhu koncentrační závislosti povrchového napětí vodných roztoků řady organických látek. Povrchový tlak adsorpční vrstvy π , daný rozdílem povrchového napětí

čistého povrchu kapaliny σ_0 a povrchového napětí povrchu kapaliny pokrytého adsorpční vrstvou σ , je podle Szyszkowského roven:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = b \ln(Ac + 1), \quad (3.3)$$

kde A a b představují empirické konstanty, c koncentraci látky v roztoku [12].

3.1.1 Langmuirova rovnice adsorpční izotermy

Na základě molekulárně kinetických představ byla v roce 1916 Irvingem Langmuirem odvozena rovnice, která je dodnes používána při popisu chemisorpčních rovnováh a která položila základ dalším, později odvozeným rovnicím adsorpčních izoterem, lépe nebo v širším rozmezí vystihujících experimentální data.

Langmuirův model odvozený pro případ lokalizované adsorpce plynu na pevném substrátu, vychází z předpokladu, že adsorpce směřuje k vytvoření pouze jediné vrstvy, tzn. že každé místo adsorbuje nejvýše jednu částici, všechna místa jsou si ekvivalentní a adsorbované částice se vzájemně neovlivňují.

Označíme-li podíl povrchu adsorbentu obsazeného za rovnováhy molekulami Θ , přičemž platí, že $\Theta = \Gamma/\Gamma_{\max}$, pak výraz $(1 - \Theta)$ značí podíl volné části povrchu. Počet molekul zachycených adsorpcí za jednotku času, je úměrný tlaku plynu p a volné části povrchu:

$$v_a = k_a p (1 - \Theta), \quad (3.4)$$

Rychlost desorpce v_d je naopak úměrná frakci povrchu, která je v daném systému pokryta adsorbovanými molekulami:

$$v_b = k_d \Theta, \quad (3.5)$$

kde k_a , resp. k_d v rovnicích (3.4) a (3.5) značí rychlostní konstanty adsorpce a desorpce.

V okamžiku dosažení dynamické rovnováhy, kdy se rychlosti adsorpce a desorpce vyrovnají, platí:

$$\Theta = \frac{(k_a/k_b)p}{1 + (k_a/k_d)p} \quad (3.6)$$

Označíme-li dále podíl rychlostních konstant adsorpce a desorpce jako adsorpční aktivitu A' , lze výraz (3.6) přepsat do tvaru obecně známého jako rovnice Langmuirovy adsorpční izotermy:

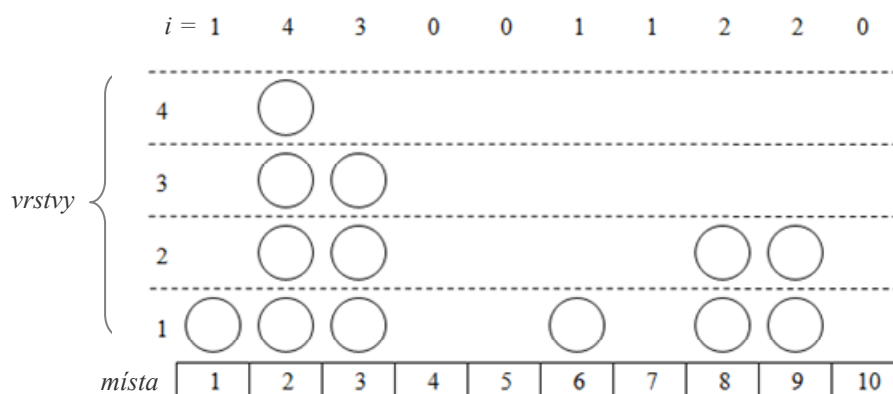
$$\Theta = \frac{A'p}{1 + A'p} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} \quad (3.7)$$

Při dostatečně nízkých tlacích (tedy na začátku adsorpčního procesu), je jmenovatel rovnice (3.7) prakticky roven jedné, protože platí, že $A'p \ll 1$ a adsorbované množství je tak přímo úměrné tlaku (Henryho oblast). V pokročilých fázích adsorpčního procesu, při vysokých tlacích, nebo v případě mimořádně silné adsorpce i při nižších tlacích, je součin $A'p \gg 1$, a adsorbované množství se blíží limitní hodnotě Γ_{\max} [12] [28].

K obdobným vztahům pak lze dospět i úpravou Szyszkowského rovnice.

3.1.2 Vícevrstvá adsorpce – izoterma BET

Probíhá-li adsorpce plynu za nižší teploty než je jeho kritická teplota, není adsorpce omezena na vytvoření pouze jediné adsorpční vrstvy. Další vrstvy se mohou vytvářet už za nižších tlaků, než je tlak nasycených par při dané teplotě a to díky tomu, že vlivem adsorbentu existuje na povrchu vzniklé monomolekulární vrstvy silnější pole van der Waalsových sil, než za stejné teploty mezi molekulami volně pohybujícího se plynu [28].



Obr. 3.1: Schematické znázornění tvorby multimolekulárních vrstev. V modelu je $n_0 = 3$, $n_1 = 3$, $n_2 = 2$ atd., „ i “ značí počet adsorbovaných molekul na daném adsorpčním místě [28].

Průběh ideální, lokalizované vícevrstvé adsorpce popisuje rovnice odvozená v roce 1938 Brunauerem, Emmetem a Tellerem, známá podle počátečních písmen jmen autorů jako izoterma **BET**. Při jejím odvozování vycházeli autoři ze známého Langmuirova modelu

adsorpční izotermy - uvažovali absolutní homogenitu povrchu adsorbentu a vzájemnou inertnost adsorbovaných molekul v bočním směru.

Představme si nyní, že povrch adsorbentu je složen z n_i míst nesoucích i -tý počet molekul adsorbovaných ve vrstvách nad sebou, jak je ukázáno na obr. (viz obr. 3.1).

Pro polymolekulární adsorpci, kdy počet adsorbujících se vrstev není ničím omezen platí:

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \frac{C \cdot p_{\text{real}}}{(1 - p_{\text{real}}) \cdot [1 + (C - 1) \cdot p_{\text{real}}]}, \quad (3.8)$$

kde p_{real} je relativní tlak (poměr skutečného tlaku ku tlaku nasycených par adsorbátu za dané teploty) a C je konstanta, jejíž hodnota závisí na adsorpčním teple Q_{ads} a teple kondenzačním Q_{kond} podle rovnice:

$$C = \exp\left(-\frac{Q_{\text{ads}} - Q_{\text{kond}}}{RT}\right). \quad (3.9)$$

Uvedená teorie má praktický význam při popisu fyzikální adsorpce a je používána jako standardní metoda měření plochy povrchů pevných adsorbentů. Dobrou shodu s experimentem dává teorie BET v rozmezí relativních tlaků od 0,05 do 0,35. Při vyšších tlacích předpovídá příliš velký počet adsorbovaných molekul a teoreticky zjištěné hodnoty se od hodnot experimentálně zjištěných začínají odlišovat. Platnost teorie lze rozšířit zavedením omezeného počtu vznikajících vrstev n . Izoterma tak nabývá tvaru:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{C \cdot p_{\text{real}}}{(1 - p_{\text{real}})} \left(\frac{1 - (n + 1) \cdot p_{\text{real}}^n + n \cdot p_{\text{real}}^{n+1}}{1 + (C - 1) \cdot p_{\text{real}}^n - C \cdot p_{\text{real}}^{n+1}} \right). \quad (3.10)$$

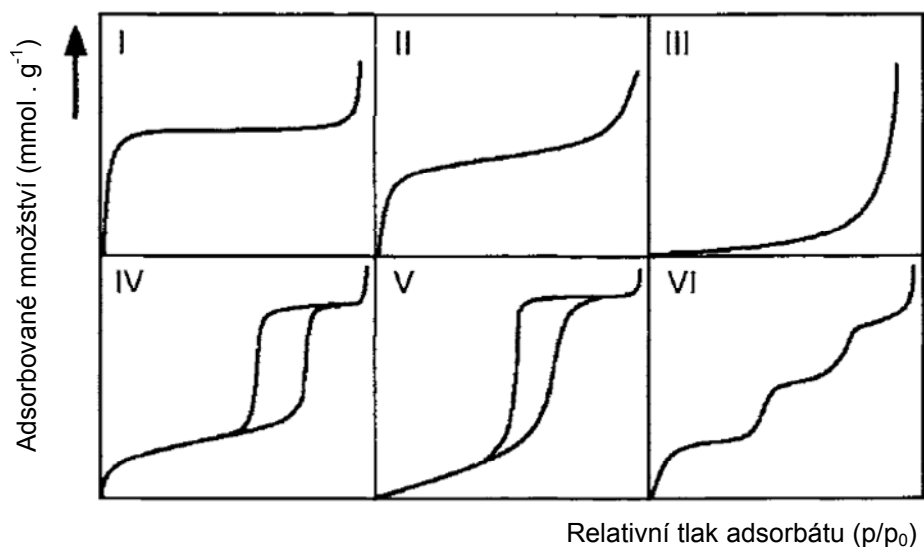
Rovnice (3.10) je často užívána při popisu adsorpce na mikropórovitých površích. Je-li $n = 1$, přechází výraz (3.10) do tvaru Langmuirovy adsorpční izotermy, limituje-li n k nekonečnu stává se rovnice totožnou s izotermu BET pro nekonečnou adsorpci [11] [28] [30].

3.1.3 Kvalitativní interpretace adsorpčních izoterm

Adsorpční izotermy lze podle systému IUPAC klasifikovat na základě jejich tvaru do šesti základních skupin (obr. 3.2).

Izoterma **typu I** - Langmuirova izoterma, je charakteristická pro popis adsorpce na mikropórovitých površích. Čím strmější je počáteční vzrůst adsorbovaného množství, tím užší póry na povrchu adsorbentu lze očekávat. Izoterma **typu II** ve svém průběhu vykazuje dva

zlomy. Zpočátku se závislost adsorbovaného množství na relativním tlaku svým průběhem podobá Langmuirově adsorpční izotermě a to až do okamžiku pokrytí povrchu adsorbentu monovrstvou adsorbujících se molekul. Další nárůst adsorbovaného množství souvisí s počátkem tvorby následných adsorpčních vrstev. Tento typ je charakteristický pro adsorpci na neporézních nebo makroporézních adsorbentech, umožňujících za vysokých tlaků neomezenou adsorpci. Čistě konvexní průběh vykazuje izoterma **typu III**, charakteristická pro zřídka se vyskytující systémy, kde vzájemná interakce adsorbent – plyn je jen velmi slabá (adsorpce na organických polymerech). Izoterma **typu IV** se průběhem velmi podobá izotermě typu II, avšak je typická pro adsorpci na mesoporézních substrátech. Takovéto izotermy mohou při následné desorpci plynu vykazovat hysterezi, která je důsledkem kapilární kondenzace plynu v mezopórech. Z tvaru hysterezních smyček lze určit objem kondenzací zaplněných pórů a usuzovat tak na jejich rozměry a tvar. Typem **V** je označována izoterma indikující, podobně jako typ III, slabou interakci mezi adsorbátem a plynem za situace adsorpce na pórovitých površích. Poslední typ izotermy **VI** znázorňuje adsorpci na vysoce homogenních površích. Příkladem toho může být adsorpce argonu nebo methanu na pyrolytickém grafitu [11] [32] [33].



Obr. 3.2: Klasifikace adsorpčních izoterm [33].

4 Jílové minerály

Jílové minerály, tvořené převážně fylosilikáty, jsou hlavní součástí směsných přírodních materiálů – jílu. Nomenklaturní komise AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles) a CMS (Clay Mineral Society) definovala jíl jako systém, složený primárně z jemně zrnitých materiálů, který je plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení [34] [35].

Struktura fylosilikátů je tvořena deformovanými koordinačními tetraedry $[TO_4]^{m-}$, kde T značí centrální kation, nejčastěji Si^{4+} a oktaedry $[MA_6]^{n-}$, ve kterých jako centrální atom M vystupují ionty hlinité, železité, železnaté a hořečnaté. Ligandem A v tomto případě rozumíme oxo, hydroxo či fluoro skupiny. Ovšem stanovení přesného chemického složení polyedru je díky časté izomorfní substituci takřka nemožné. Z tohoto důvodu je krystalochemickým vzorcem udáváno složení průměrné, tedy například, je-li průměrné složení centrálního tetraedrického kationtu dáno jako $T = Si_{0,7}Al_{0,3}$ znamená to, že na každých 100 tetraedrů připadá 70 s centrálním kationtem Si^{4+} a 30 s kationtem Al^{3+} . Také meziatomární vzdálenost, běžně označována jako $d(T-O)$, $d(M-A)$ nebo $d(O-O)$ se díky deformovanosti tetraedrických i oktaedrických polyedrů může mírně lišit [34] [35].

Polyedry jsou ve struktuře fylosilikátů skládány do nekonečných sítí tetraedrů a oktaedrů vzájemně spojených za tvorby vrstev. Jsou-li vznikající vrstvy spojitě, hovoříme o **planárních fylosilikátech**, nebo naopak dochází-li například k periodickému porušení sítí, k ohnutí nebo cylindrickému svinutí vrstev, označujeme vznikající struktury jako **neplanární**. **Mezivrstvím** pak označujeme prostor mezi dvěma vrstvami, kde může být umístěn mezivrstevní materiál (soubor iontů, atomů či sítě koordinačních polyedrů).

4.1 Planární fylosilikáty

Planární fylosilikáty jsou sestaveny ze spojitých dvojrozměrných sítí tetraedrů $[SiO_4]^{4-}$ nebo $[AlO_4]^{5-}$, vzájemně spojených třemi vrcholy za tvorby hexagonální sítě. Čtvrtý vrchol, směřující na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě, je pak společně sdílen sousední tetraedrickou nebo oktaedrickou sítí, čímž dochází ke vzniku vrstev [36].

Oktaedry $[MA_6]^{n-}$ spolu v oktaedrické síti sdílí nejen vrcholy ale i poloviny hran. Jejich centrální pozice mohou být obsazeny stejnými nebo i různými kationty, případně zůstávají vakantní. Označíme-li centrální pozice trojice sousedících oktaedrů jako M1, M2 a M3, pak mohou v závislosti na jejich obsazení či naopak neobsazení kationty nastat tři případy.

Budou-li všechny pozice M1, M2 i M3 zaplněny, označujeme danou oktaedrickou síť za **trioktaedrickou**. V případě, kdy jsou dvě pozice obsazeny kationty a třetí je vakantní hovoříme o **dioktaedrické** síti a konečně, je-li kationtem obsazena pouze jediná pozice z M1, M2 a M3 a zbylé dvě jsou vakantní je síť označována jako **monoktaedrická**.

Spojením oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů dochází k tvorbě tří typů vrstev. Vrstvy **1:1** vznikají střídavým spojováním tetraedrické a oktaedrické sítě. Chemické složení základní strukturální jednotky lze vyjádřit vzorcem $M_6T_4O_{10}(OH)_8$, ve kterém je negativní náboj kyslíkových aniontů kompenzován pozitivním nábojem tetraedrických (převážně Si^{4+}) a dvoj a trojmocných oktaedrických kationtů. Toto vrstvení je charakteristické pro skupinu kaolinitů. Naopak pro smektity, další základní skupinu fylosilikátů, je typické sendvičovité uzavírání oktaedrické sítě mezi dvěma tetraedrickými. Takto vzniklé vrstvy označujeme jako **2:1**. Jejich základní strukturální jednotka odpovídá vzorci $M_6T_8O_{20}(OH)_4$, s tím, že zde mohou být oktaedrické pozice obsazeny i jednomocnými kationty [34] [35] [36].

Planární fylosilikáty lze podle typu vrstev, obsahu jejich mezivrsteví a podle náboje vrstvy x klasifikovat do sedmi skupin (tab. 4.1).

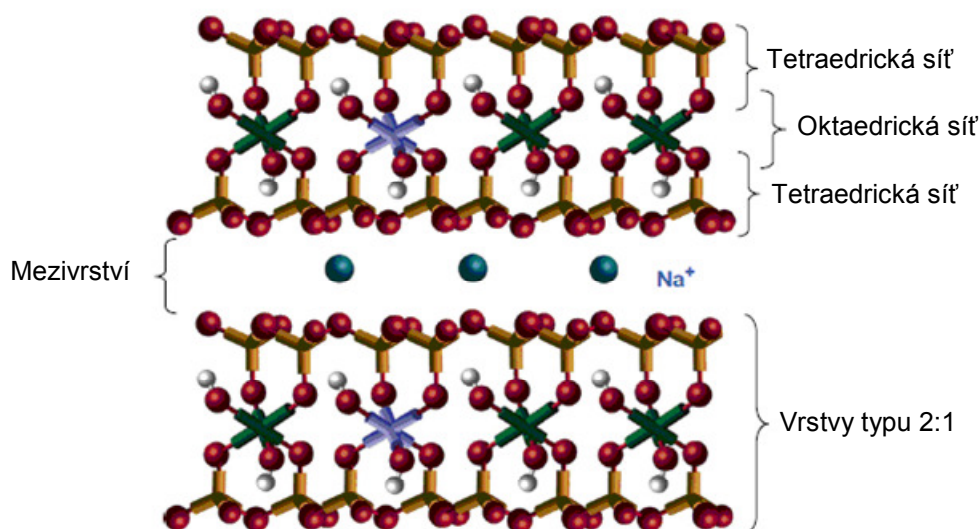
Tabulka 4.1: Klasifikace planárních fylosilikátů [34].

<i>Skupina</i>	<i>Typ vrstev</i>	<i>Mezivrstevní materiál</i>	<i>Náboj vrstvy (x)</i>	<i>Příklady minerálů</i>
<i>serpentinu, kaolinu</i>	1:1	bez materiálu, nebo jen voda	$x \approx 0$	lizardit, kaolinit
<i>mastku, pyrofylytu</i>	2:1	bez materiálů	$x \approx 0$	mastek, pimelit
<i>slid</i>	2:1	nehydratované jednomocné kationty	0,6 – 1,0	biotit, illit
<i>křehkých slid</i>	2:1	nehydratované dvojmocné kationty	1,8 – 2,0	clintonit, anandit
<i>smektitů</i>	2:1	hydratované vyměnitelné kationty	0,2 – 0,6	saponit, montmorillonit
<i>vermikulitů</i>	2:1	hydratované vyměnitelné kationty	0,6 – 0,9	chamosit, vermikulit
<i>chloritů</i>	2:1	hydroxidová síť	variabilní	nimit, pennin

4.1.1 Struktura a krystalochemie minerálů skupiny smektitů

Minerály skupiny smektitů představují díky velkému množství aktivních sorpčních center umístěných na svém povrchu a přítomnosti lehce vyměnitelných kationtů v mezivrství, jednu z technologicky nejvýznamnějších skupin fylosilikátů.

Jejich struktura je tvořena dioktaedrickými či trioktaedrickými vrstvami typu **2:1**, mezi kterými jsou umístěny vyměnitelné kationty, spolu s jejich hydratačními obaly. Koncentrace těchto kationtů (u přírodních forem smektitů nejčastěji Na^+ a Ca^{2+}), schopných substitučních reakcí s ionty v roztoku, je označována jako CEC (Cation Exchange Capacity) a bývá obvykle udávána v miliekvivalentech na 100 g vysušeného jílu. Díky vysoké koncentraci mezivrstevních kationtů mají smektity jednu z nejvyšších hodnot CEC (70 – 120 meq/100 g) mezi jíly vůbec [34] [36] [37].



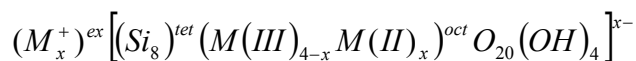
Obr. 4.1: Struktura sodného montmorillonitu (Na-MMT) [37].

Typickou vlastností smektitů je mezivrstevní adsorpce vody – bobtnání, ke kterému dochází, je-li energie uvolněná při solvataci kationtů dostatečně velká k překonání přitažlivých interakcí působících mezi sousedními vrstvami. Expanze objemu jílu vlivem tohoto děje může být enormní, například u bentonitů (viz níže) dochází ve vodném prostředí až k dvanácti i vícenásobnému zvětšení objemu.

Jedním z nejčastěji užívaných dioktaedrických smektitů je **montmorillonit** (MMT), jehož struktura je znázorněna na obr. 4.1. Záporný náboj vrstev, vzniklý především oktaedrickou substitucí centrálních hlinitých iontů divalentními kationty, např. hořečnatými,

je zde kompenzován kladným nábojem, nejčastěji sodných iontů místěných v mezivrstvi, jehož tloušťka se v závislosti od povahy těchto kationtů pohybuje v rozmezí 10 – 15 Å.

Chemicky lze montmorillonit vyjádřit vzorcem:



kde M^+ představuje vyměnitelný kation přítomný v mezivrstvi, $M(III)$ a $M(II)$ reprezentují oktaedricky koordinované trivalentní a divalentní kationty [36] [37].

Montmorillonit bývá hlavní složkou **bentonitu**, v praxi velmi často užívané jílové horniny, obsahující v různém poměru i další minerály, jako křemen, kaolinit, vápenec nebo illit. Bentonity našly hlavní uplatnění jako sorbenty v potravinářském a chemickém průmyslu, používají se jako stabilizátory při výrobě barviv a laků, či jako pojiva, plniva a tmely [34].

5 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí patří díky značné univerzalitě a velké adsorpční kapacitě mezi jedny z nejpoužívanějších adsorbentů vůbec. Vyrábí se **karbonizací** různých přírodních materiálů biologického původu (např. dřeva, uhlí, rašeliny) nebo syntetických polymerů. Pyrolýzou za nepřístupu vzduchu, bez přidání chemických přísad, jsou z výchozího materiálu odstraněny v plynné formě neuhlíkaté prvky, především vodík a kyslík. Uvolněné atomy elementárního uhlíku se následně seskupují do organizovaných krystalografických útvarů tzv. elementárních grafitických krystalů. Výsledný karbonizovaný povrch má ovšem velmi nízkou adsorpční kapacitu (specifická plocha povrchu je v řádu jednotek m^2/g). Pro dosažení rozvinuté pórovitosti, tedy i velké plochy povrchu a adsorpční kapacity se zuhelnatělý produkt karbonizace aktivuje vodní párou nebo oxidem uhličitým. **Aktivace** spočívá v odstranění dehtových zplodin karbonizace z prostorů mezi elementárními mikrokrystalitami přičemž dochází k částečnému vyhoření těchto mikrokrystalitů [28] [13].

Aktivní uhlí lze vyrobit i jiným způsobem a to karbonizací výchozího materiálu za přídavku látek omezujících tvorbu dehtu (např. s pomocí ZnCl_2). Jedinou operací tak získáme karbonizovaný materiál s vlastnostmi velmi dobrého aktivního uhlí [30].

Strukturně je možno aktivní uhlí rozdělit do dvou různých typů. Struktura prvního typu aktivního uhlí je tvořena tzv. **elementárními mikrokrystalitami**, formovanými z šestiúhelníků uhlíku uspořádaných v rovinných vrstvách nad sebou ve vzdálenosti asi 3,35 Å. Tyto jednotlivé vrstvy jsou otočeny vůči ose, která jimi prochází o různě velký úhel a nepravidelně se tak překrývají. Vzniklá struktura je zcela neuspořádaná a nazývá se též **turbostratická**. Druhou strukturní možností je neuspořádaná, napříč pospojovaná trojrozměrná mřížka (stabilizovaná neorganizovanými atomy uhlíku a heteroatomy, nejčastěji kyslíkem), stávající se opět ze základních šestiúhelníků uhlíku, vzniklá natočením z roviny grafické vrstvy. V obou případech vznikají mezi překrývajícími se rovinami velké póry obrovského počtu. Vnitřní povrch aktivního uhlí dosahuje velmi značných hodnot a je základní příčinou velké adsorpční kapacity aktivního uhlí [30] [13].

Podle velikosti lze takto vzniklé póry rozdělit do tří základních skupin. První skupinu tvoří tzv. **mikropóry**, jejichž poloměr je menší než 20 Å. Jejich specifická plocha obvykle zaujímá asi 95 % z celkové specifické plochy povrchu a tím tak do značné míry mikropóry rozhodují o celkové adsorpční kapacitě daného aktivního uhlí. Jako **přechodné (meso) póry** jsou označovány ty, jejichž poloměr leží mezi 20 – 300 Å a jejichž specifický povrch

nepřesahuje 5 % z celkové plochy aktivního uhlí. Přechodné póry slouží jako transportní póry pro difúzi molekul adsorbátu k mikropórům a v oblasti vysokých tlaků v nich dochází k zachytávání plynu mechanismem kapilární kondenzace. Poslední skupinu tvoří tzv. **makropóry**, jejichž poloměr je v rozmezí 5000 – 20 000 Å. Tyto slouží především ke zprostředkování dostatečně rychlého pronikání molekul adsorbované látky k pórům menších rozměrů. Vzhledem k tomu, že makropóry poskytují malý aktivní povrch je množství látky, které se v nich adsorbuje jen nepatrné. Jejich důležitost ale spočívá při katalytických dějích, kdy se v těchto dutinách mohou ukládat katalyticky účinné látky.

Běžná aktivní uhlí mají tzv. **tridisperzní** strukturu, tj. jsou v nich zastoupeny jak mikropóry, tak póry přechodné i makropóry. Adsorpční schopnost aktivního uhlí je dána nejenom jeho fyzikální strukturou, tedy pórovitostí a plochou specifického povrchu, ale i jeho chemickou strukturou, která je ovlivněna povahou a množstvím přítomných neuhlíkových příměsí (především kyslíku, vodíku a popela) a způsobem jejich vazby k uhlíkovým atomům [30] [13].

6 Nanokompozitní materiály

Pod pojmem kompozitní materiál rozumíme materiál, sestávající se alespoň ze dvou složek, jejichž vlastnosti se navzájem doplňují a dávají tak konečnému produktu unikátní fyzikálně chemické vlastnosti. Nanokompozitem je pak takový kompozitní materiál, jehož nejméně jedna ze složek má alespoň jeden rozměr v řádu nanometrů. Konečné vlastnosti takovýchto systémů nebývají prostým součtem jednotlivých vlastností jeho komponent - odvíjí se nejen od samotného složení daného systému a jeho výsledné struktury, ale často se mění s velikostí částic a jsou rovněž závislé na afinitě částic k matici kompozitu [38] [39] [40].

Příkladem takovýchto materiálů mohou být kompozity nanočástic kovů zakotvených na různých organických či anorg. substrátech, jako Ag-latex [41], Ag-polypropylen [42], Au-TiO₂, Pd-TiO₂ [43], nebo nanokompozity na bázi kov-kov, jako například Pd-Fe, Pt-Co či Ag-Bi [44].

Zabudováním další fáze, například v podobě nanočástic kovů, do struktury anorganických materiálů lze dosáhnout výrazného zlepšení jejich užitých vlastností. Tato aditiva mohou oddělovat jednotlivé mikročástice anorganické matrice, nebo do těchto struktur vstupovat. Zabudování malého množství kovových nanočástic do struktur BaTiO₃, ZnO nebo kubického ZnO₂ vede k výraznému zlepšení jejich mechanických vlastností (pevnosti, tuhosti, odolnosti vůči otěru apod.). Vhodnou volbou komponent lze připravit materiály zachovávající si svoje výhodné mechanické vlastnosti i za vysokých teplot. Příkladem tohoto může být kompozitní materiál SiC/Si₃N₄ odolávající teplotám až 1500 °C [40].

Jsou-li nanočástice kovů využívány v katalytických procesech, lze jejich zakotvením na anorganických substrátech dosáhnout výrazného prodloužení životnosti. Pro ilustraci, nanočástice paládia částečně zakotvené do struktury nanodrátu karbidu křemíku, tak při katalytickém spalování methanu i po deseti katalytických cyklech vykazují stále vysokou katalytickou účinnost [45].

Polovodičové nanokompozitní materiály jsou zajímavé z hlediska jejich potenciálních aplikací v biomedicině a fotokatalýze. Příkladem může být oxid titaničitý, jehož fotokatalytická účinnost je sama o sobě značně snížena v důsledku rekombinace párů elektronů a děr. Fotoindukovanou depozicí ušlechtilých kovů, např. Pt, Au, Ag na povrchu polovodivých nanočástic TiO₂ lze v důsledku snížení rychlosti rekombinačního procesu

(vytvořením tzv. „elektronových pastí“) dosáhnout výrazného zvýšení fotokatalytické účinnosti materiálu [46] [47].

6.1 Kompozitní materiály obsahující nanočástice stříbra

Jak již bylo uvedeno v kapitole 2, nanočástice stříbra jsou ceněny hlavně pro své antibakteriální vlastnosti, které ovšem výrazně závisejí na velikosti připravených částic. Bylo pozorováno, že se vzrůstající velikostí nanočástic stříbra antibakteriální aktivita klesá [2] [24]. Jedním ze způsobů jak zabránit agregaci nanočástic a tím i zvětšení rozměru, je jejich zakotvení na pevném substrátu. Tímto substrátem může obecně být látka anorganické či organické povahy, která bude na svém povrchu v ideálním případě imobilizované nanočástice co nejpevněji vázat. Z anorganických materiálů jsou v této souvislosti studovány zejména zeolity [44], jílové minerály [1] [5] [48], uhlíková vlákna či křemičité sklo.

Redukcí stříbrných iontů na povrchu SiO_2 nanočástic připravili Y. H. Kim et al. nanokompozitní materiál jevící excelentní antibakteriální vlastnosti. Příprava spočívala v deprotonizaci Si-OH skupiny v bazickém prostředí a v následném elektrofilním ataku stříbrných iontů za vzniku částic SiO-Ag. Dalším atakem stříbrných iontů docházelo k růstu stříbrných nanočástic na povrchu SiO_2 . V závislosti od koncentrace do reakce vstupujících složek se velikost připravených a takto zachycených nanočástic Ag pohybovala zhruba kolem 10 nm. Vysoká antibakteriální aktivita toho kompozitu (minimální inhibiční koncentrace zjištěná proti koloniím bakterií *E. coli* byla rovna $37,65 \mu\text{g Ag} \cdot \text{ml}^{-1}$) byla vysvětlena adsorpcí studovaných druhů bakterií na povrchu SiO_2 a tedy vysokou pravděpodobností kontaktu se zachycenými stříbrnými nanočásticemi [49].

Dalším vhodným substrátem pro přípravu stříbrných nanokompozitů mohou být zeolity či jílové minerály. Díky vysoké porozitě těchto materiálů nemusejí být nanočástice kovu zachyceny jen na povrchu těchto sorbentů, ale mohou vstupovat i do jejich struktury. Tak například, sonochemickou redukcí stříbrných iontů absorbovaných do dutin zeolitu byly připraveny nanočástice velikosti cca 1,2 nm (v závislosti od velikosti pórů), přičemž velikost stříbrných nanočástic na povrchu zeolitu se pohybovala v řádu 10 nm [44].

Podobně byly redukcí stříbrných iontů adsorbovaných na povrchu jílového minerálu nebo v jeho mezivrstvi připraveny nanokompozitní materiály typu Ag-montmorillonit (Ag-MMT) nebo Ag-kaolinit (Ag-KLT) [1] [5] [48]. Studiu vlivu velikosti nanočástic stříbra na sílu interakce Ag – jílový minerál, potažmo vzájemné krystalografické orientaci nanočástic na substrátu, se ve své práci věnoval Tokarský et al. S použitím metod molekulového

modelování bylo zjištěno, že zatímco silikátová vrstva jílových minerálů při interakci s nanočásticemi nepodléhá podstatným deformacím, nanočástice zachycené na povrchu jílu jeví deformace jak ve struktuře, tak i ve vazebné geometrii. Výpočty dále vedly k závěru, že v případě kaolinitu jako substrátu, stříbrné nanočástice neměly možnost narůst do tloušťky vyšší nežli čtyř atomových vrstev, tj. 3,3 nm (kladná celková energie systému). Předložené výsledky lze interpretovat i tak, že síla interakce Ag-jílový minerál klesá s rostoucí velikostí částic [1] [48].

Za zmínku stojí i nanokompozitní materiál připravený spontánní adsorpcí nanočástic stříbra stabilizovaných citrátem sodným z disperze na povrchu Ti/TiO₂ substrátu, používaného v medicíně při výrobě biokompatibilních materiálů. Takto upravený titanový povrch poté jevil vyšší odolnost vůči kolonizaci bakteriemi, jak bylo zjištěno v případě gramnegativní *Pseudomonas aeruginosa*. Provedená studie ukazuje, že celkové množství (živých a i mrtvých) buněk nalezených na stříbrem modifikovaném titanovém povrchu bylo o 80 % nižší ve srovnání s množstvím zachyceným na kontrolním, nemodifikovaném povrchu [6].

Z organických substrátů je pozornost věnována především polymerním materiálům (polyamidům, polyesterům) užívaných při výrobě textilních vláken, jejichž vlastnosti lze prostřednictvím modifikace stříbrnými nanočásticemi obohatit o baktericidní účinky [7] [8] [50].

Tyto materiály je možno připravit imobilizací komerčně dodávaných nanočástic Ag v podobě prášku, nebo například redukcí stříbrných iontů zachycených na povrchu polymeru, jak tomu bylo v případě jednokrokové sonochemické imobilizace stříbrných nanočástic na polypropylen (PP). Množství a morfologie deponovaných stříbrných nanočástic se odvíjelo od počáteční koncentrace stříbrných iontů sorbujících se na povrchu PP v iniciačním kroku přípravy, na době sonifikace a reakční teplotě. Průměrná velikost zachycených nanočástic se pohybovala v rozsahu 200-300 nm. Po přidání stabilizátoru v podobě PVP, který bránil tvorbě shluků, se velikost imobilizovaných nanočástic pohybovala kolem 50 nm. Připravený nanokompozitní materiál vykazoval vysokou antibakteriální aktivitu [7].

Praktická část

7 Použité chemikálie a vybavení

7.1 Chemikálie

Pro přípravu vodné disperze nanočástic stříbra byly bez dalších úprav použity následující chemikálie:

- **Dusičnan stříbrný** – AgNO₃ (Tamda, ČL 2005)
- **Amoniak** – NH₃ (p.a., vodný roztok, min 25 % (v/v) Lachema)
- **Hydroxid sodný** – NaOH (p.a., Lach-Ner)
- **D(+)** – **maltóza monohydrát** – C₁₂H₂₂O₁₁ · H₂O (p.a., Sigma Aldrich)
- **Polyakrylát-polyalkohol** – (p.a., Sigma Aldrich)

Jako substráty pro adsorpci nanočástic stříbra byly při přípravě nanokompozitních materiálů použity tři druhy aktivního uhlí a dva druhy jílových minerálů skupiny smektitů, následujících označení:

Aktivní uhlí:

- **Norit A Supra** (specifická plocha povrchu: 1937 m² · g⁻¹)
- **Norit CN 1** (specifická plocha povrchu: 1178 m² · g⁻¹)
- **CX** (specifická plocha povrchu: 1005 m² · g⁻¹)

Jílové minerály:

- **Na-montmorillonit** (dále značen jako **Na-MMT**):

Chemické složení (%): SiO₂: 62,9; Al₂O₃: 19,6; TiO₂: 0,090; Fe₂O₃: 3,35; FeO: 0,32; MnO: 0,006; MgO: 3,05; CaO: 1,68; Na₂O: 1,53; K₂O: 0,53; F: 0,111; P₂O₅: 0,049; S: 0,05

- **Ca-montmorillonit** (dále značen jako **Ca-MMT**):

Chemické složení (%): SiO₂: 70,1; Al₂O₃: 16,0; TiO₂: 0,22; Fe₂O₃: 0,65; FeO: 0,15; MnO: 0,009; MgO: 3,69; CaO: 1,59; Na₂O: 0,27; K₂O: 0,078; F: 0,084; P₂O₅: 0,026; S: 0,04

7.2 **Přístroje a zařízení**

Velikost připravených nanočástic stříbra byla měřena na přístroji **Zeta Potential Analyzer Zeta Plus** (Bookhaven Instr. Co., USA) pracujícím na principu dynamického rozptylu světla (DLS). Hodnoty absorbance vodných disperzí nanočástic byly změřeny na spektrofotometru **Specol S600** (Analytic Jena AG), výsledky obsahu nanočástic stříbra v disperzi po adsorpci získané spektrofotometriky byly potvrzeny atomovou absorpční spektrometrií na atomovém absorpčním spektrometru **Perkin Elmer 3300**. Míchání při přípravě vodné disperze nanočástic stříbra bylo zajištěno pomocí míchadla **Heidolph RZR 2051 control**. Připravené disperze nanočástic byly spolu se substráty kontinuálně třepány na třepačce **LT2**. Za účelem separace připravených stříbrných nanokompozitních materiálů byla použita centrifuga **Hettich EBA 20**. Specifická plocha povrchu substrátů (aktivního uhlí a jílových minerálů) byla experimentálně změřena na přístroji **Sorptomatic 1990** v Centru výzkumu práškových nanomateriálů. XRD spektra substrátů a připravených nanokompozitních materiálů byla změřena na rentgenovém práškovém difraktometru **X'PertPRO MPD** (PANalytical). Snímky připravených stříbrných nanokompozitních materiálů byly pořízeny transmisním elektronovým mikroskopem **JEM 2010** (Jeol) při urychlovacím napětí 160 kV. IR spektra aktivního uhlí byla naměřena na FT-IR spektrometru **Thermo Nicolet Nexus 670 FT-IR** metodou ATR (**Smart Orbit Diamond Plate**).

Pro přípravu všech roztoků byla použita demineralizovaná voda z přístroje **AQUAL 29** firmy MERCI o čistotě $0,05 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

8 Pracovní postup

Příprava kompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra byla realizována adsorpcí zmíněných nanočástic na inertním nosiči, kterým byly tři druhy aktivního uhlí (AC), lišící se specifickou plochou povrchu a dva druhy jílových minerálů skupiny smektitů, konkrétně vápenatý a sodný montmorillonit (MMT).

Nanočástice stříbra, resp. jejich vodná disperze, byla připravena redukcí diaminstříbrného komplexu, vzniklého reakcí dusičnanu stříbrného a amoniaku, redukujícím disacharidem maltosou.

Studium adsorpčního procesu bylo prováděno tak, že ke konstantnímu množství adsorbentu (MMT nebo aktivnímu uhlí) byl v jednotlivých pokusech přidáván rovněž konstantní objem vodné disperze nanočástic stříbra o zvyšující se koncentraci stříbra v disperzi. Množství adsorbovaných nanočástic stříbra bylo vyhodnoceno spektrofotometricky, nepřímo z poklesu absorbance disperze po adsorpci a výsledky potvrzeny termickou analýzou připravených nanokompozitních materiálů.

8.1 Příprava vodné disperze nanočástic stříbra

Za stálého míchání bylo k objemu 200 ml $5 \cdot 10^{-3}$ mol \cdot l⁻¹ vodného roztoku AgNO₃ přidáno 360 ml dest. vody a 200 ml vodného roztoku NH₃ o koncentraci $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol \cdot l⁻¹. Ke vzniklému amoniakálnímu komplexu bylo posléze přidáno 40 ml $2,4 \cdot 10^{-1}$ mol \cdot l⁻¹ vodného roztoku NaOH a 200 ml vodného roztoku maltózy o koncentraci $5 \cdot 10^{-2}$ mol \cdot l⁻¹, v uvedeném pořadí. Celkový objem disperze činil 1000 ml. Po ukončení redukce (do 5 minut po přidání poslední komponenty) činila hmotnost vyredukovaného stříbra v daném objemu 107,87 mg. Průměrná velikost takto připravených nanočástic, změřena pomocí DLS, se pohybovala v rozmezí 29 – 32 nm s polydisperzitou rovnou 0,02 – 0,04.

Byl-li připravován kompozitní materiál Ag-MMT, bylo nutné vodnou disperzi nanočástic Ag předem dvakrát zakoncentrovat. To bylo prováděno tak, že do připravené disperze byly vloženy celulózkové membrány naplněné superabsorpčním kopolymerem polyakrylát-polyalkoholem. Po 48 hodinách byly membrány ze systému vyjmuty. Koncentrace výsledné disperze byla určena ze změny absorbance disperze před a po zakoncentrování (měřeno v křemenných kyvetách tloušťky 1 cm v rozmezí vlnových délek 350 -700 nm). Současně byla metodou DLS proměřena i velikost částic.

8.2 Příprava nanokompozitu Ag-AC

Do Erlenmerových baněk bylo odváženo vždy po 0,5 g aktivního uhlí (**Norit A Supra, Norit CN 1, CX**) a k tomuto množství byl přidán konstantní objem 150 ml vodné disperze nanočástic Ag o zvyšující se koncentraci stříbra v disperzi (v rozmezí 1,08 - 16,18 mg Ag ve 150 ml). Adsorpce byla prováděna za soustavného třepání po dobu 3 hodin. Po uplynutí tohoto času byly disperze zfiltrvány, načež byla změřena absorbance jednotlivých filtračních podílů. Absorbance byla měřena v křemenných kyvetách tloušťky 1 cm v rozmezí vlnových délek 350 -700 nm. Současně byla proměřena i velikost částic jednotlivých filtračních podílů. Ze změny absorbance disperzí po adsorpci byl určen obsah stříbra ve filtrátu a z rozdílu této hodnoty a obsahu stříbra ve výchozí disperzi pak bylo určeno množství stříbra naadsorbovaného v daném pokusu na daném druhu adsorbentu.

Připravený nanokompozitní materiál byl po dobu 24 hodin volně sušen na vzduchu.

8.3 Příprava nanokompozitu Ag-MMT

Do Erlenmerových baněk bylo odváženo vždy po 0,5 g jílového minerálu (**Na-MMT a Ca-MMT**) a k tomuto množství byl přidán konstantní objem 150 ml dvakrát zakoncentrované vodné disperze nanočástic Ag o zvyšující se koncentraci stříbra v disperzi (v rozmezí 1,08 – 32,36 mg Ag ve 150 ml). Adsorpce byla prováděna za soustavného třepání po dobu 3 hodin. Po uplynutí tohoto času byly disperze odstředěny při 5 000 otáčkách po dobu 3 minut, načež byla změřena absorbance jednotlivých filtračních podílů. Dále bylo postupováno jako při výše popsané přípravě Ag-AC nanokompozitu.

Připravený nanokompozitní materiál Ag-MMT byl sušen po dobu 24 hodin při teplotě 80 °C [48].

Uvedené experimenty byly provedeny za těchto dalších doplňujících podmínek:

- Všechny použité adsorbenty byly před vlastními experimenty vysušeny při teplotě 105 °C po dobu 2 hodin a poté uchovávány v exikátoru.
- Měření byla prováděna za laboratorní teploty.
- Kyvety byly čištěny zředěnou kyselinou dusičnou (1:1).

8.4 Studium desorpce nanočástic stříbra z povrchu adsorbentu

Studium desorpce Ag z povrchu adsorbentu bylo prováděno u vzorků připravených adsorpcí 0,5 g aktivního uhlí, resp. jílového minerálu se 150 ml vodné disperze nanočástic Ag o koncentraci $107,87 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, resp. $215,74 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Experimenty byl v případě obou adsorbentů (aktivního uhlí i jílových minerálů) provedeny následovně: byly připraveny 1% disperze daného druhu nanokompozitu v destilované vodě a tyto byly poté po dobu 3 hodin kontinuálně třepány. Po uplynutí tohoto času byly disperze zfiltrovány (v případě jílových minerálu jako sorbentu odstředěny při 5 000 otáčkách po dobu 3 minut). Takto vymytý nanokompozitní materiál byl vysušen a celý postup desorpce byl s totožným vzorkem znovu opakován.

Množství desorbovaných nanočástic stříbra ve filtrátech, resp. supernatanech bylo vyhodnoceno pomocí atomové absorpční spektrometrie.

8.5 Studium antibakteriální aktivity připravených nanokompozitů Ag-AC a Ag-MMT

Antibakteriální aktivita připravených nanokompozitních materiálů Ag-AC a Ag-MMT byla testována standardní diluční mikrometodou umožňující stanovení minimální inhibiční koncentrace (MIC) testovaných druhů kompozitů.

Stanovení minimální inhibiční koncentrace bylo prováděno na mikrotitračních destičkách, kdy jednotlivé vzorky nanokompozitů (připravené disperzací 0,1 g daného druhu nanokompozitu v 3 ml destilované vody) byly postupně 2krát, 4krát, 8krát, 16krát, 32krát, 64krát a 128krát ředěny Mueller-Hintonovým kultivačním bujónem. Do destiček bylo očkováno standardní množství mikroba o koncentraci 10^5 až 10^6 CFU/ml (CFU – colony-forming units – představuje jednotku tvořící kolonii bakterií). Minimální inhibiční koncentrace (nejnižší koncentrace testované látky, která viditelně inhibovala růst mikroorganismů) nanokompozitního materiálu pak byla odečtena po 24 hodinové inkubaci při teplotě 37°C .

Tyto testy byly provedeny na pracovišti Ústavu mikrobiologie LF UP Olomouc pod vedením prof. MUDr. M. Koláře, Ph.D.

9 Výsledky

9.1 Charakterizace použitých sorbetů

Použité druhy sorbentů byly blíže charakterizovány RNDr. Jiřím Pechouškem, Ph.D. s pomocí techniky adsorpce inertního plynu na přístroji **Sorptomatic 1990** (ThermoFinnigan) v Centru výzkumu práškových nanomateriálů v Olomouci. Získaná data byla vyhodnocena modelem vícevrstvé adsorpce – izotermou BET. Hodnoty specifických ploch povrchů jednotlivých druhů adsorbentů, tak i porozity daných materiálů jsou uvedeny v tab. 9.1 a 9.2.

Tabulka 9.1: Specifické plochy povrchů a hodnoty porozity vzorků aktivního uhlí.

<i>Sorbent</i>	<i>Specifická plocha povrchu (m² · g⁻¹)</i>	<i>Objem mikropórů (cm³ · g⁻¹)</i>	<i>Mezoporozita</i>
Norit A Supra	1937	0,303	Mírně mezoporézní v oblasti 3-10 nm
Norit CN 1	1178	0,307	Mírně mezoporézní v oblasti 3-10 nm
CX	1005	0,832	Žádná

Tabulka 9.2: Specifické plochy povrchů a hodnoty porozity vzorků jílových minerálů.

<i>Sorbent</i>	<i>Specifická plocha povrchu (m² · g⁻¹)</i>	<i>Objem mikropórů (cm³ · g⁻¹)</i>	<i>Mezoporozita</i>
Na-MMT	26	0,00	Žádná
Ca-MMT	96	0,01	Mírně mezoporézní v oblasti 5-10 nm

9.2 Studium adsorpce nanočástic stříbra na vybraných adsorbentech

Na základě ověřené linearity závislosti absorbance na koncentraci nanočástic stříbra v disperzi [13] bylo množství adsorbovaných nanočástic stříbra vyhodnoceno z poklesu absorbance z původní hodnoty určené pro základní koloid (v případě Ag-AC adsorpce činil 100% obsah Ag = 107,87 mg · l⁻¹, v případě Ag-MMT pak 215,74 mg · l⁻¹).

Získané hodnoty byly vyneseny jako závislosti naadsorbovaného množství nanočástic stříbra vztažené na 1 g adsorbentu na rovnovážné koncentraci, resp. na počáteční hmotnosti stříbra v disperzi (obr. 9.1 – 9.5).

9.2.1 Adsorpce nanočástic stříbra na aktivním uhlí

Adsorpce nanočástic stříbra z vodné disperze byla studována na třech druzích aktivního uhlí následujícího označení: **Norit A Supra**, **Norit CN 1** a **CX**. Experimentálně získané výsledky jsou zaznamenány v tab. 9.3 - 9.5.

Tabulka 9.3: Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra vztažené na 1 g aktivního uhlí **Norit A Supra**.

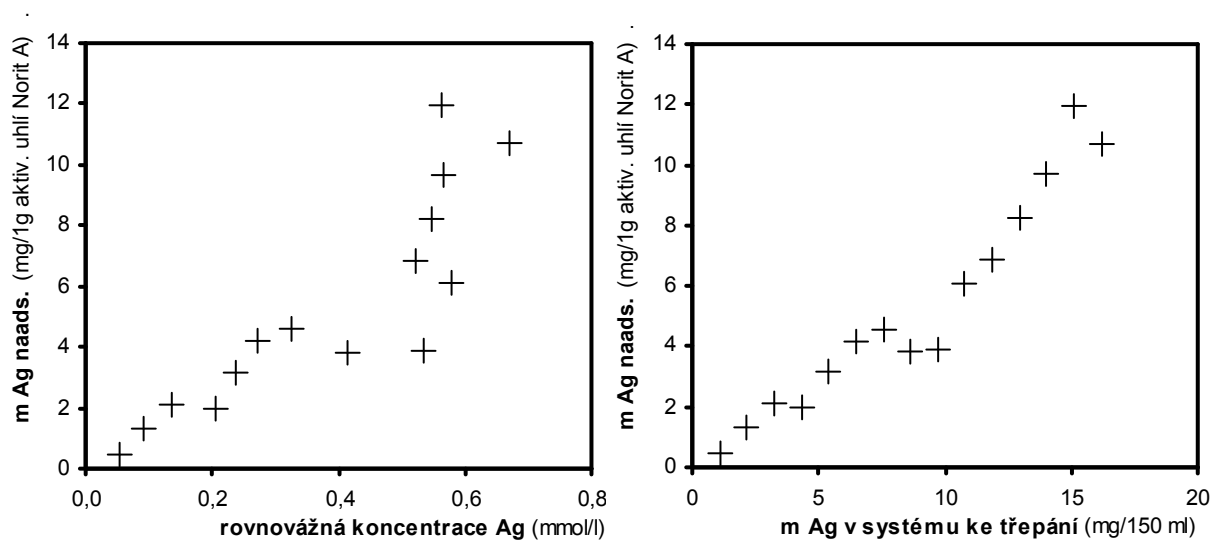
Počáteční množství Ag v disperzi (mg)	Množství Ag ve filtrátu po adsorpci (mg)	Rovnovážná konc. Ag v disperzi (mol . l ⁻¹)	Množství Ag zachycené na 1 g adsorbentu (mg)	Velikost částic ve filtrátu (nm)
1,079	1,079	0,0524	0,461	114,4
2,158	2,158	0,0185	3,716	131,1
3,237	3,237	0,0540	4,727	120,6
4,316	4,316	0,0825	5,963	122,3
5,395	5,395	0,2364	3,137	111,1
6,474	6,474	0,3249	2,431	114,5
7,553	7,553	0,4554	0,365	115,4
8,632	8,632	0,0416	15,919	122,3
9,711	9,711	0,0536	17,688	88,5
10,790	10,790	0,6350	1,026	95,3
11,869	11,869	0,5742	5,150	55,4
12,948	12,948	0,6006	6,455	51,5
14,027	14,027	0,2836	18,874	52,3
15,106	15,106	0,2815	21,098	30,2
16,181	16,185	0,3349	21,528	30,1

Tabulka 9.4: Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra vztažené na 1 g aktivního uhlí **Norit CN 1**.

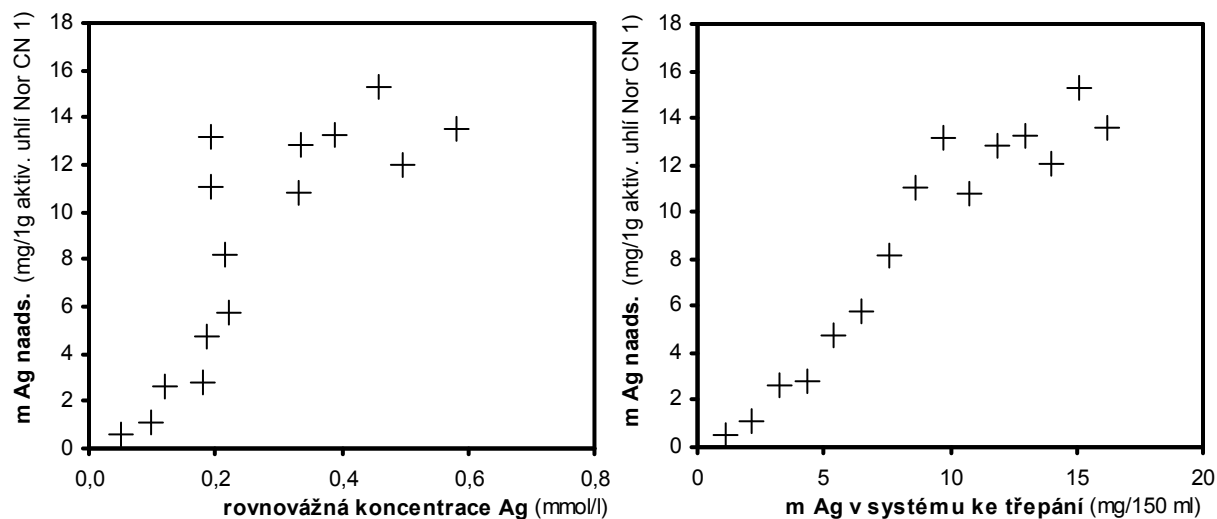
Počáteční množství Ag v disperzi (mg)	Množství Ag ve filtrátu po adsorpci (mg)	Rovnovážná konc. Ag v disperzi (mol . l ⁻¹)	Množství Ag zachycené na 1 g adsorbentu (mg)	Velikost částic ve filtrátu (nm)
1,079	1,08	0,80	0,55	81,8
2,158	2,16	0,80	2,71	52,1
3,237	3,24	2,91	0,65	50,0
4,316	4,32	4,11	0,41	50,8
5,395	5,40	0,61	9,58	39,4
6,474	6,47	6,11	0,73	42,9
7,553	7,55	0,69	13,72	43,1
8,632	8,63	6,23	4,81	45,7
9,711	9,71	3,13	13,17	40,7
10,790	10,79	10,77	0,04	76,4
11,869	11,87	1,09	21,56	86,5
12,948	12,95	6,31	13,28	74,6
14,027	14,03	12,02	4,02	64,3
15,106	15,11	0,74	28,72	74,7
16,181	16,19	14,11	4,15	73,1

Tabulka 9.5: Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra vztažené na 1 g aktivního uhlí CX.

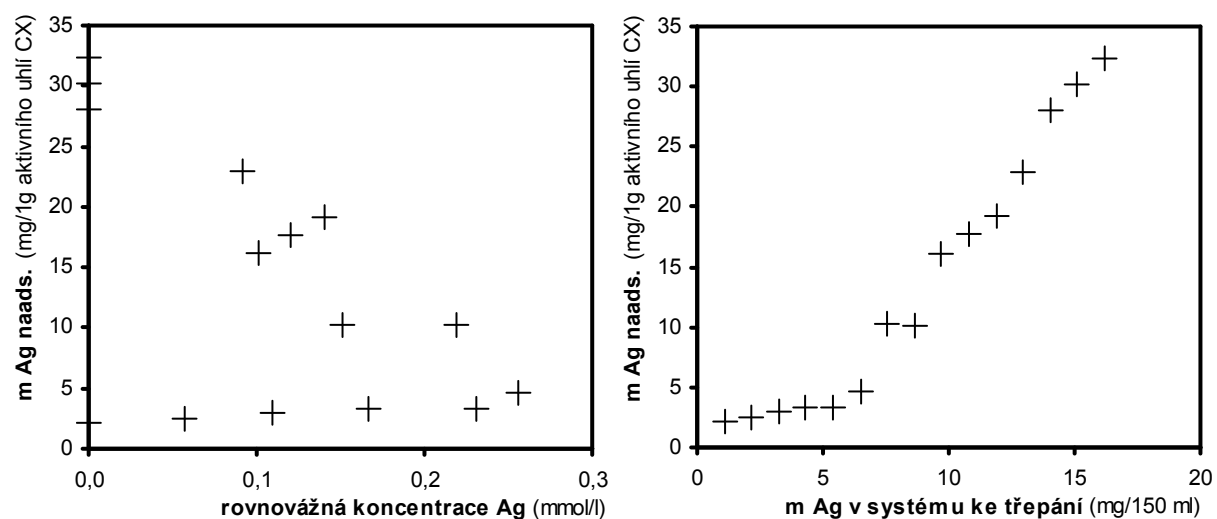
Počáteční množství Ag v disperzi (mg)	Množství Ag ve filtrátu po adsorpci (mg)	Rovnovážná konc. Ag v disperzi (mol . l ⁻¹)	Množství Ag zachycené na 1 g adsorbentu (mg)	Velikost částic ve filtrátu (nm)
1,079	1,079	0,000	2,158	---
2,158	2,158	0,458	3,400	115,8
3,237	3,237	0,178	6,118	76,2
4,316	4,316	4,306	0,020	68,0
5,395	5,395	5,242	0,307	57,6
6,474	6,474	5,806	1,337	43,6
7,553	7,553	3,430	8,246	31,1
8,632	8,632	0,355	16,554	49,3
9,711	9,711	0,163	19,095	41,4
10,790	10,790	0,488	20,603	56,0
11,869	11,869	11,353	1,032	43,5
12,948	12,948	11,195	3,506	41,0
14,027	14,027	0,000	28,054	---
15,106	15,106	0,000	30,212	---
16,181	16,185	0,000	32,370	---



Obr. 9.1: Závislost množství naadsorbovaných nanočástic stříbra na rovnovážné koncentraci, resp. na celkové hmotnosti stříbra v disperzi pro případ adsorpce na aktivním uhlí Norit A Supra.



Obr. 9.2: Závislost množství naadsorbovaných nanočástic stříbra na rovnovážné koncentraci, resp. na celkové hmotnosti stříbra v disperzi pro případ adsorpce na aktivním uhlí *Norit CN 1*.



Obr. 9.3: Závislost množství naadsorbovaných nanočástic stříbra na rovnovážné koncentraci, resp. na celkové hmotnosti stříbra v disperzi pro případ adsorpce aktivním uhlí *CX*.

Z vynesení závislostí je evidentní, že množství zachycených nanočástic Ag na povrchu daného druhu aktivního uhlí s koncentrací stříbra v roztoku rostlo. Je též zřejmé, že ani vyšší koncentrace stříbra v disperzích pravděpodobně nestačily k pokrytí povrchu adsorbentu, byť jen monomolekulární vrstvou, což patrně souvisí s obrovskou plochou povrchu těchto sorbentů.

Odlišnosti v průbězích adsorpčních izoterem jsou patrně způsobeny rozdílným chemickým složením použitých druhů aktivního uhlí. Navíc v případě, kdy bylo jako

adsorbent použito aktivního uhlí CX jsou klasické modely adsorpčních izoterm nepoužitelné, neboť za daného experimentálního uspořádání nedochází k ustanovení adsorpční rovnováhy, jelikož prakticky veškeré Ag z disperze přechází na adsorbent. Tato skutečnost je velmi pravděpodobně způsobena složitým mechanismem adsorpce nanočástic stříbra na povrchu adsorbentu, daným možnými komplikacemi při interakci mezi adsorbovanými nanočásticemi a chemicky a fyzikálně nehomogenním povrchem adsorbentu.

9.2.2 Adsorpce nanočástic stříbra na jílových minerálech

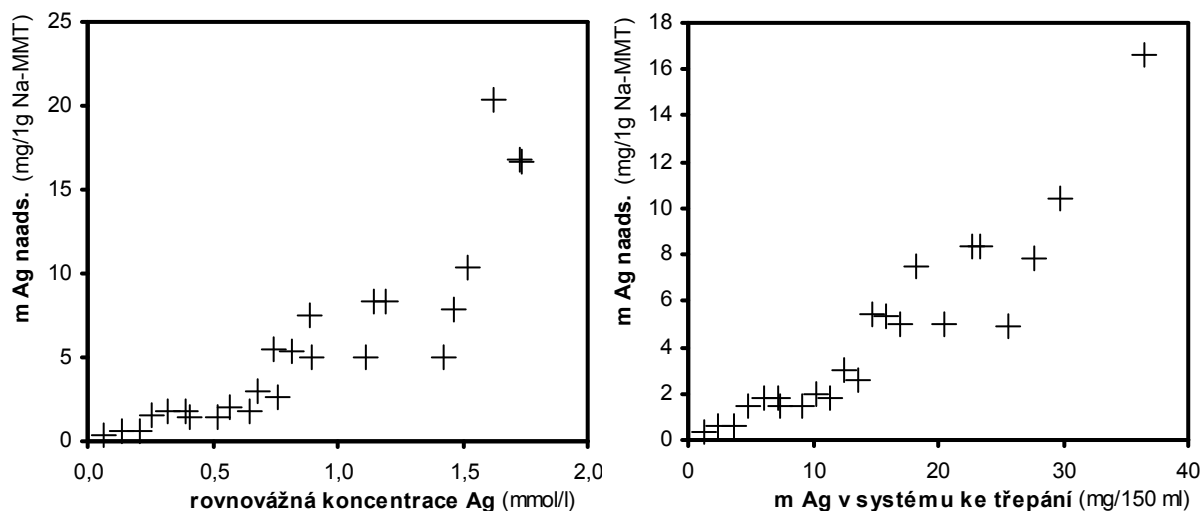
Adsorpce nanočástic stříbra z vodné disperze byla studována na dvou typech jílových minerálů skupiny smektitů - na sodném a vápenatém montmorillonitu (Na-MMT a Ca-MMT). Experimentálně získaná data jsou zaznamenána v tab. 9.6 - 9.7.

Tabulka 9.6: Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra vztažené na 1 g Na-MMT.

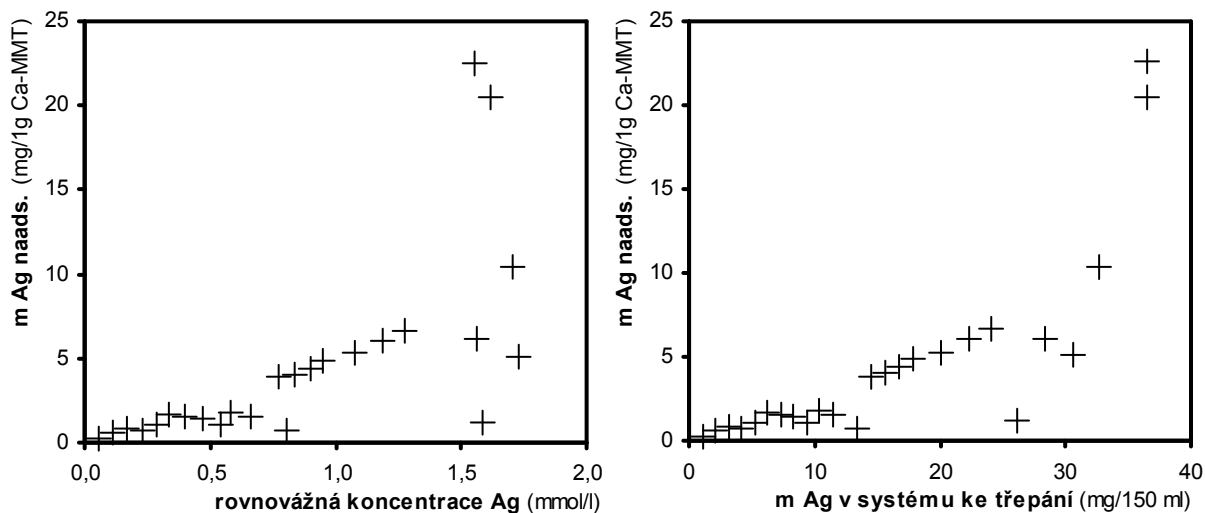
Počáteční množství Ag v disperzi (mg)	Množství Ag ve filtrátu po adsorpci (mg)	Rovnovážná koncentrace Ag v disperzi (mol . l ⁻¹)	Množství Ag zechycené na 1 g adsorbentu (mg)	Velikost částic ve filtrátu (nm)
1,214	1,21	0,01	2,19	100,8
2,429	2,43	0,15	0,05	95,5
3,643	3,64	0,19	1,21	30,7
4,857	4,86	0,03	8,91	120,1
6,072	6,07	0,26	3,86	135,1
7,286	7,29	0,32	4,06	125,2
7,226	7,23	0,16	9,30	110,3
9,082	9,08	0,04	17,03	95,5
10,217	10,22	0,58	1,63	45,5
11,353	11,35	0,04	21,29	50,3
12,488	12,49	0,69	2,57	66,1
13,623	13,62	0,05	25,57	68,5
14,759	14,76	0,76	4,95	55,5
15,894	15,89	0,06	29,99	54,5
17,029	17,03	0,92	4,42	53,2
18,164	18,16	0,06	34,37	52,2
20,435	20,43	0,75	16,45	50,1
22,705	22,71	0,78	20,21	49,5
23,429	23,43	0,04	45,51	32,5
25,559	25,56	0,05	49,50	30,5
27,689	27,69	0,05	53,71	30,1
29,819	29,82	0,80	33,72	35,2
36,431	36,43	0,81	46,80	33,5

Tabulka 9.7: Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra vztažené na 1 g Ca-MMT.

Počáteční množství Ag v disperzi (mg)	Množství Ag ve filtrátu po adsorpci (mg)	Rovnovážná koncentrace Ag v disperzi ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)	Množství Ag zechycené na 1 g adsorbentu adsorbentu (mg)	Velikost částic ve filtrátu (nm)
1,037	1,037	0,058	0,193	100,8
2,075	2,075	0,056	2,349	95,5
3,112	3,112	0,033	5,155	30,7
4,150	4,150	0,047	6,783	120,1
5,187	5,187	0,057	8,522	135,1
6,225	6,225	0,067	10,284	125,2
7,262	7,262	0,400	1,582	110,3
8,300	8,300	0,469	1,408	95,5
9,337	9,337	0,545	1,048	45,5
10,375	10,375	0,586	1,792	50,3
11,412	11,412	0,066	20,692	66,1
13,362	13,362	0,080	24,127	68,5
14,476	14,476	0,078	26,442	55,5
15,589	15,589	0,837	4,084	54,5
16,703	16,703	0,748	9,203	53,2
17,816	17,816	0,792	9,981	52,2
20,044	20,044	0,717	16,888	50,1
22,271	22,271	0,079	41,977	49,5
24,015	24,015	0,085	45,272	32,5
26,198	26,198	0,079	49,834	30,5
28,381	28,381	0,078	54,229	30,1
30,564	30,564	0,433	47,115	35,2
32,747	32,747	1,987	1,159	33,5
36,416	36,416	1,714	17,356	33,1
36,416	36,416	1,646	19,547	30,2



Obr. 9.4: Závislost množství naadsorbovaných nanočástic stříbra na rovnovážné koncentraci, resp. na celkové hmotnosti stříbra v disperzi pro případ, kdy byl jako adsorbent použit Na-MMT



Obr. 9.5: Závislost množství naadsorbovaných nanočástic stříbra na rovnovážné koncentraci, resp. na celkové hmotnosti stříbra v disperzi pro případ, kdy byl jako adsorbent použit *Ca-MMT*.

Experimentálně zjištěná data adsorpce nanočástic stříbra na vybraných druzích montmorillonitů naznačují, že se adsorpce v těchto případech s největší pravděpodobností řídí modelem vícevrstvé adsorpce - izotermou BET.

9.3 Studium desorpce nanočástic stříbra z povrchu adsorbentů

Desorpce nanočástic stříbra z povrchu kompozitních materiálů byla studována u vzorků nanokompozitů připravených adsorpcí 0,5 g aktivního uhlí, resp. jílového minerálu se 150 ml vodné disperze nanočástic Ag o koncentraci $107,87 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, resp. $215,74 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Připravené 1% vodné výluhy těchto nanokompozitních materiálů byly po třech hodinách kontinuálního třepání zfiltrovány, v případě jílových minerálů jako adsorbentu odstředěny. Vymytý nanokompozitní materiál byl opět vysušen a celý postup desorpce s ním samým znovu opakován.

Množství desorbovaného stříbra ve filtrátech, resp. supernatanech bylo stanoveno pomocí atomové absorpční spektroskopie metodou kalibrační křivky v rozsahu $0,25 - 2,00 \text{ mg Ag} \cdot \text{l}^{-1}$.

Tabulka 9.8: Množství desorbovaných nanočástic stříbra z povrchu Ag-AC a Ag-MMT nanokompozitního materiálu.

Druh adsorbentu	Obsah Ag v kompozitu (mg Ag · g ⁻¹ adsorbentu)	Množství desorbovaného Ag z povrchu kompozitního materiálu (mg · l ⁻¹)		Procentuální množství Ag desorbované z povrchu kompozitního materiálu vztažené k původnímu obsahu Ag v kompozitu (%)	
		1. vodný výluh	2. vodný výluh	1. vodný výluh	2. vodný výluh
<i>Ag – aktivní uhlí</i>					
Norit A Super	12,66	0,00	0,00	0,00	0,00
	12,31	0,00	0,00	0,00	0,00
	10,79	0,00	0,00	0,00	0,00
Norit CN 1	12,69	3,00	0,81	2,36	0,64
	12,32	2,12	1,12	1,72	0,91
	11,19	2,72	0,96	2,43	0,87
CX	27,03	0,19	0,00	0,07	0,00
	23,90	0,09	0,00	0,04	0,00
	27,09	0,00	0,00	0,00	0,00
<i>Ag – jílový minerál</i>					
Na-MMT	18,59	50,00	25,2	26,89	18,54
	16,64	49,60	18,9	29,81	16,18
	16,80	49,80	30,8	29,64	26,05
Ca-MMT	20,49	17,00	10,2	8,29	5,43
	22,56	12,20	5,74	5,41	2,69
	17,09	20,00	7,97	11,70	5,28

Studium desorpce nanočástic stříbra z připravených nanokompozitních materiálů poukázalo na značné odlišnosti v afinitě nanočástic stříbra k jednotlivým druhům sorbentů.

Zatímco v případech, kdy bylo jako sorbent použito aktivní uhlí, k vymytí stříbra prakticky nedocházelo, nebo byly tyto hodnoty jen velmi nízké (v případě aktivního uhlí **CX** jako adsorbentu max. 3,0 mg Ag · l⁻¹ po prvním vymytí), maximální množství stříbra desorbované z povrchu **Na-MMT** bylo až 17x vyšší a tedy rovno přibližně 50,0 mg.

Zajímavý je i rozdíl mezi desorbovaným množstvím nanočástic stříbra v případě, kdy byl již jednou vymytý a vysušený kompozitní materiál podroben opětovné desorpci. Srovnáme-li dva poslední sloupce tabulky 9.8 (tedy hodnoty desorbovaného množství Ag ve srovnání k původnímu obsahu v daném kompozitu v procentech), dojdeme k závěru, že množství Ag uvolněné z povrchu adsorbentu bylo při 1. vymytí vždy několikanásobně vyšší, než v případě znovu provedené desorpce učiněné s totožným vzorkem.

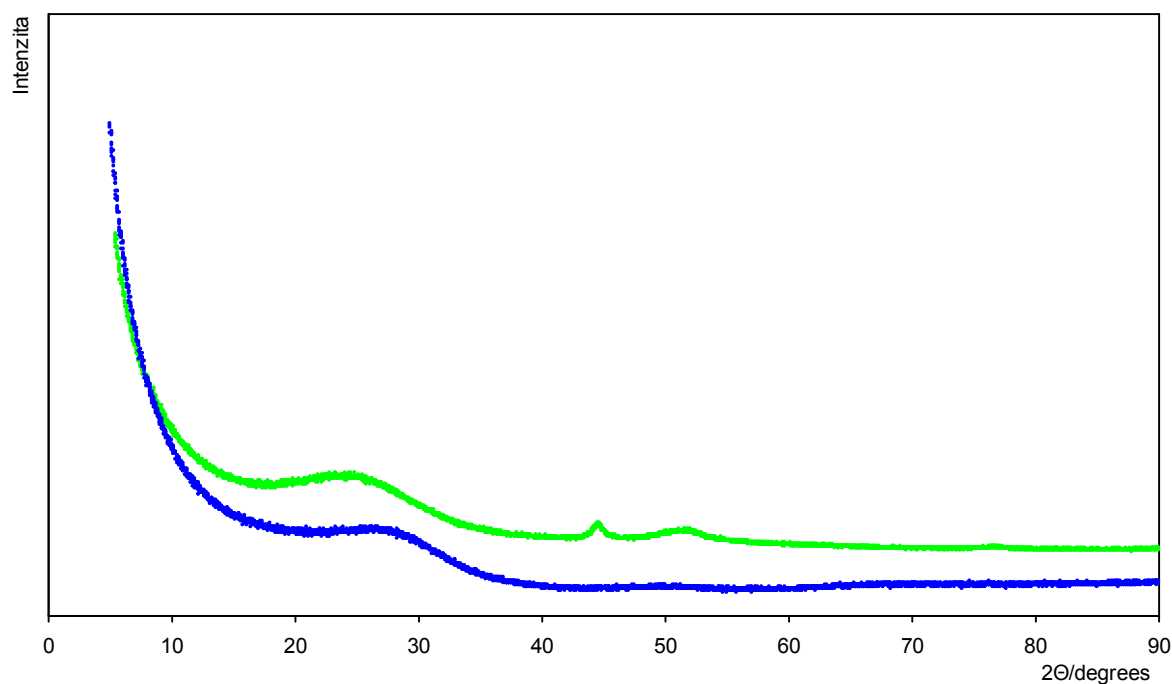
Porovnáme-li získané výsledky desorpce v rámci kompozitu Ag-AC, pak byly nanočástice stříbra nejsilněji vázány k povrchu aktivního uhlí **Norit A Supra**. V případě tohoto adsorbentu se koncentrace desorbovaného stříbra ve výluzích pohybovaly velmi výrazně pod mezí stanovitelnosti (0,25 mg · l⁻¹), nebo detekovány vůbec nebyly.

Výsledky studia desorpce v případě nanokompozitů Ag-MMT poukazují i na značné rozdíly mezi oběma formami montmorillonitů, používaných jako substráty, ve schopnosti vázat nanočástice stříbra. V případě, kdy byla jako substrát použita sodná forma montmorillonitu (**Na-MMT**) došlo při prvním vymytí k desorpci jedné třetiny z celkového adsorbovaného množství stříbra, zatímco v případě **Ca-MMT** bylo toto množství výrazně nižší a do roztoku se uvolnilo asi jen 10 % z celkového jeho obsahu.

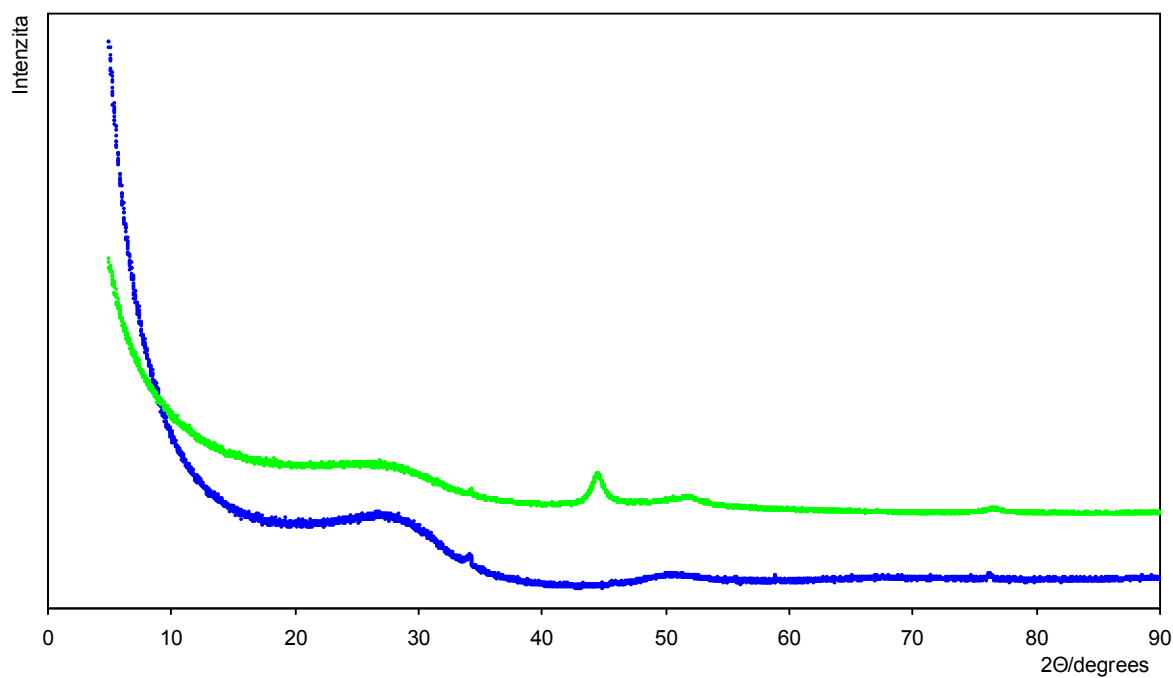
9.4 Charakterizace připravených nanokompozitních materiálů

Připravené nanokompozitní materiály byly charakterizovány metodou RTG práškové difrakce (obr. 9.6 – 9.11) na rentgenovém práškovém difraktometru **X'PertPRO MPD** (PANalytical) s kobaltovou rentgenkou Co- K_{α} (napětí 40 kV, proud 30 mA). Pořízené XRD záznamy spekter kompozitních materiálů dokazují přítomnost nanočástic stříbra adsorbovaných na povrchu daného druhu sorbentu (difrakční pík při $44,7^{\circ}$). Závěry učiněné na základě difrakčních dat byly podpořeny TEM snímky vybraných vzorků připravených nanokompozitních materiálů (obr. 9.11 – 9.13).

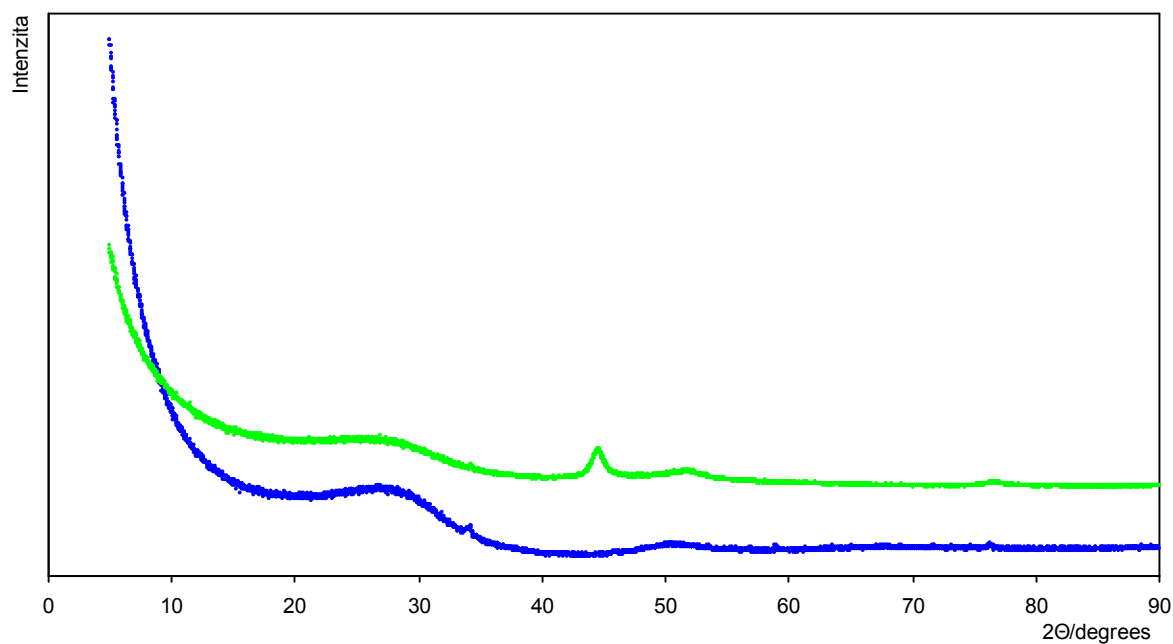
XRD záznamy byly pořízeny RNDr. Janem Filipem, Ph.D. v Centru výzkumu práškových nanomateriálů, TEM snímky RNDr. Alešem Panáčkem, Ph.D.



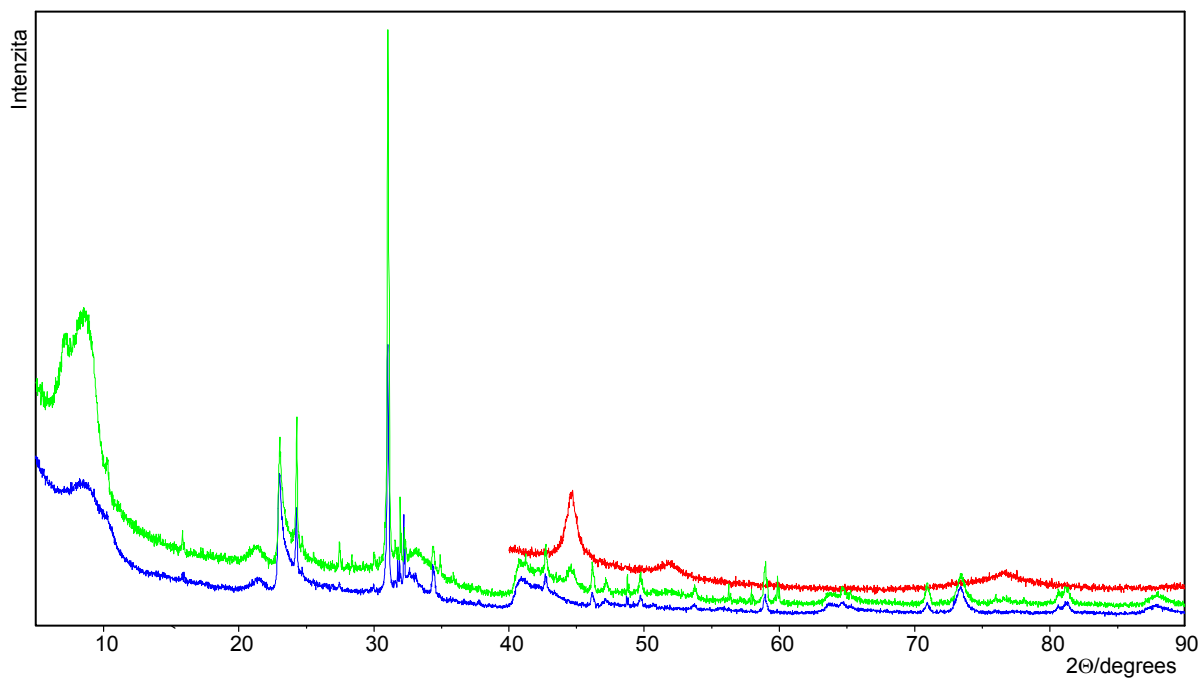
Obr. 9.6: XRD spektrum nanokompozitního materiálu **Ag – Norit A Supra** (zelená křivka), nemodifikovaného aktivního uhlí **Norit A Supra** (modrá křivka).



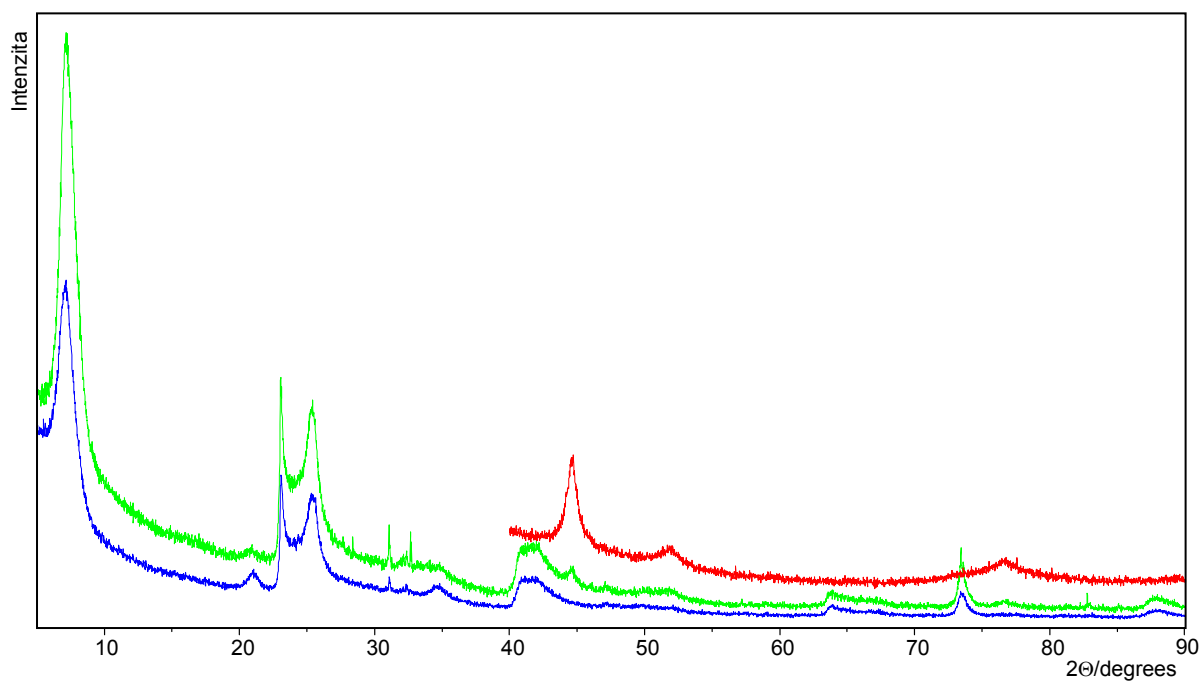
Obr. 9.7: XRD spektrum nanokompozitního materiálu Ag – Norit CN 1 (zelená křivka), nemodifikovaného aktivního uhlí Norit CN 1 (modrá křivka).



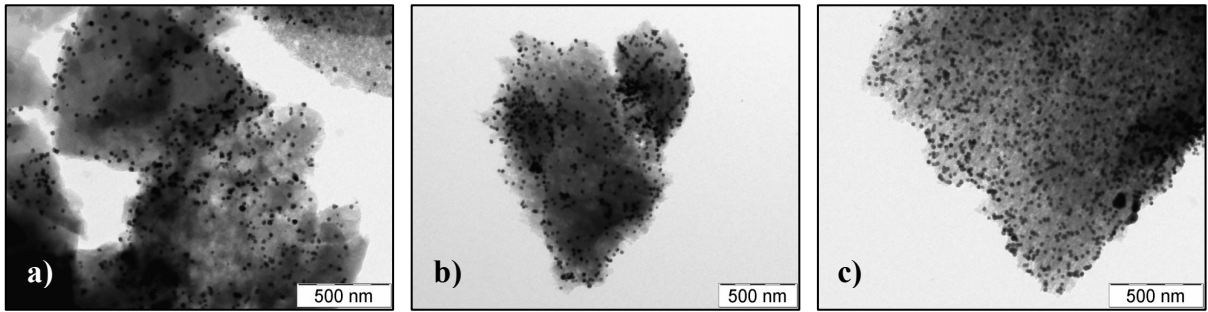
Obr. 9.8: XRD spektrum nanokompozitního materiálu Ag – CX (zelená křivka), nemodifikovaného aktivního uhlí CX (modrá křivka).



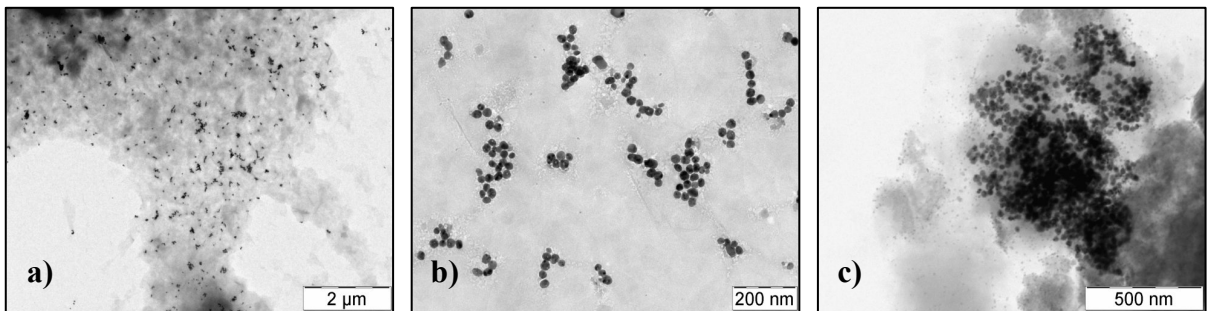
Obr. 9.9: XRD spektrum nanokompozitního materiálu **Ag - NaMMT** (zelená křivka), nemodifikovaného jílového minerálu **Na-MMT** (modrá křivka) a nanočástic **Ag** (červená křivka).



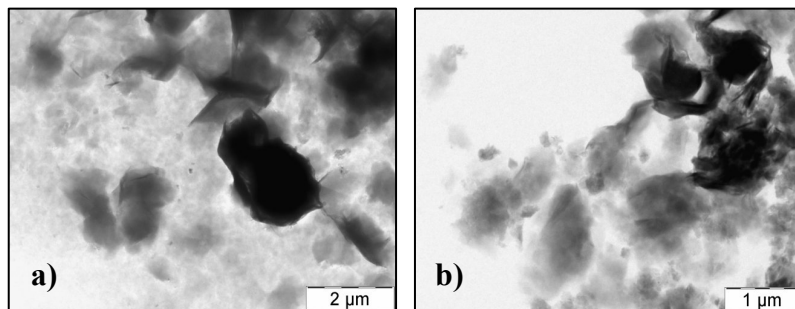
Obr. 9.10: XRD spektrum nanokompozitního materiálu **Ag - CaMMT** (zelená křivka), nemodifikovaného jílového minerálu **Ca-MMT** (modrá křivka) a nanočástic **Ag** (červená křivka).



Obr. 9.11: TEM snímky nanokompozitných materiáľů Ag-AC: a) Ag-Norit A Supra b) Ag-Norit CN 1 c) Ag-CX



Obr. 9.12: TEM snímky nanokompozitů materiáľů Ag-MMT: a) Ag-Na-MMT b) Ag-NaMMT c) Ag-CaMMT



Obr. 9.13: TEM snímky nemodifikovaných jílových materiáľů a) Na-MMT b) Ca-MMT

9.5 Studium antibakteriální aktivity nanokompozitů stříbra

Pro testování antibakteriální a antifugální aktivity byly vybrány vzorky obsahující přibližně stejná množství adsorbovaných nanočástic stříbra na povrchu daných druhů adsorbentů, přičemž byl sledován vliv tohoto adsorbentu na antibakteriální aktivitu zachycených nanočástic stříbra.

Pro testování byly vybrány nanokompozitní materiály Ag-AC, resp. Ag-MMT obsahující následující množství nanočástic stříbra (vztaženo na 1 g adsorbentu):

- Nanokompozitní materiál **Ag - Norit A Super**: 9,694 mg Ag/1 g AC
- Nanokompozitní materiál **Ag - Norit CN 1**: 11,035mg Ag/1 g AC
- Nanokompozitní materiál **Ag - CX**: 10,206 mg Ag/1 g AC
- Nanokompozitní materiál **Ag - NaMMT**: 20, 378 mg Ag/1 g MMT
- Nanokompozitní materiál **Ag - CaMMT**: 17, 615 mg Ag/1 g MMT

Tabulka 9.13: Minimální inhibiční koncentrace (MIC) nanokompozitního materiálu Ag-AC. Pro stanovení byla provedena série čtyř testování, přičemž v tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty MIC zjištěné pro daný testovaný kmen (průměry byly spočteny ze tří hodnot, přičemž odlehlé hodnoty MIC byly z průměru vyloučeny). Odchylka uvedených průměrných hodnot MIC nepřesahuje 10 % z absolutní hodnoty spočteného průměru.

Testovaný kmen	MIC nanokompozitu Ag-AC (mg . ml ⁻¹)		
	MIC přepočtená na obsah nanočástic Ag (μg . ml ⁻¹)		
	Druh adsorbentu (druh aktivního uhlí)		
	Norit A Super	Norit CN	CX
Enterococcus faecalis CCM 4224	5,87	7,17	7,85
	13,41	18,93	15,64
Staphylococcus aureus CCM 3953	7,60	7,17	7,52
	30,24	18,93	12,32
Escherichia coli CCM 3954	5,69	6,91	7,91
	11,73	16,06	16,30
Pseudomonas aeruginosa CCM 3955	5,43	6,43	7,46
	9,21	10,79	11,67
Pseudomonas aeruginosa	5,78	6,78	7,52
	12,57	14,62	12,32
Staphylococcus epidermidis 1	5,72	6,59	7,52
	11,94	12,47	12,32
Staphylococcus epidermidis 2	5,72	6,59	7,52
	11,94	12,47	12,32
Staphylococcus aureus (4591 MRSA)	6,95	7,56	7,85
	23,93	23,24	15,64
Enterococcus faecalis (1324 VRE)	5,87	7,17	8,69
	13,41	18,93	14,98
Klebsiella pneumoniae (2486 ESBL)	6,95	7,30	8,30
	23,93	20,37	20,29
<i>Antigugální aktivita</i>			
Candida albicans I	0,033	0,033	0,033
	0,316	0,359	0,332
Candida albicans II	0,212	0,239	0,065
	2,051	2,634	0,664
Candida tropicalis 5	0,521	0,434	0,081
	5,049	4,789	0,831
Candida parapsilosis 6	0,293	0,434	0,288
	2,840	4,789	2,936

Tabulka 9.15: Minimální inhibiční koncentrace (MIC) nanokompozitního materiálu Ag-MMT. Pro stanovení byla provedena série tří testování, přičemž v tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty MIC zjištěné pro daný testovaný kmen (průměry byly spočteny ze všech tří hodnot). Odchyłka uvedených průměrných hodnot MIC nepřesahuje 10 % z absolutní hodnoty spočteného průměru.

Testovaný kmen	MIC nanokompozitu Ag-MMT ($\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$)	
	MIC přepočtená na obsah nanočástic Ag ($\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	
	Druh adsorbentu (jílového minerálu)	
	Na-MMT	Ca-MMT
Enterococcus faecalis CCM 4224	21,67	21,67
	344,63	298,58
Staphylococcus aureus CCM 3953	21,67	13,33
	344,63	151,79
Escherichia coli CCM 3954	21,67	21,67
	344,63	298,58
Pseudomonas aeruginosa CCM 3955	13,33	9,17
	174,82	78,39
Pseudomonas aeruginosa	13,33	7,08
	174,82	41,69
Staphylococcus epidermidis 1	13,33	13,33
	174,82	151,79
Staphylococcus epidermidis 2	13,33	9,17
	174,82	78,39
Staphylococcus aureus (4591 MRSA)	21,67	21,67
	344,63	298,58
Enterococcus faecalis (1324 VRE)	21,67	21,67
	344,63	298,58
Klebsiella pneumoniae (2486 ESBL)	21,67	13,33
	344,63	151,79

Antibakteriální aktivita nanokompozitních materiálů Ag-AC byla v případě všech tří druhů aktivního uhlí, užívaných jako adsorbentu (**Noritu A Supra**, **Noritu CN 1** a **CX**) prokázána vůči celému spektru testovaných kmenů bakterií, přičemž nebyly pozorovány výraznější odlišnosti v hodnotách MIC nanokompozitních materiálů připravených na studovaných druzích aktivního uhlí. Nejvyšší antibakteriální aktivitu a tedy nejnižší hodnotu minimální inhibiční koncentrace vykazoval nanokompozitní materiál **Ag - Norit A Super** vůči gramnegativním bakteriím *Pseudomonas aeruginosa* CCM 3955, přepočteno na obsah Ag v kompozitu byla $\text{MIC} = 5,21 \mu\text{g Ag} \cdot \text{ml}^{-1}$. Totožný nanokompozitní materiál pak vykazoval i jednu z nejvyšších hodnot MIC, která v případě bakterie *Staphylococcus aureus* CCM 3953 činila opět v přepočtu na obsah nanočástic stříbra $30,24 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Taktéž byla u všech připravených nanokompozitů typu Ag-AC prokázána i jejich vysoká antifugální aktivita, pohybující se v řádu jednotek $\mu\text{g Ag} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Antibakteriální aktivita vůči celému spektru testovaných kmenů bakterií byla rovněž prokázána i v případě obou druhů nanokompozitů Ag-MMT. Ve srovnání s nanokompozitem Ag-AC však byly stanovené hodnoty MIC kompozitů připravených na jílové matrici několikanásobně vyšší. Nejvyšší hodnota MIC ($344,63 \mu\text{g Ag} \cdot \text{ml}^{-1}$) byla zjištěna v případě nanokompozitu **Ag-NaMMT** a to vůči bakteriím *Enterococcus faecalis* CCM 4224, *Staphylococcus aureus* CCM 3953, *Escherichia coli* CCM 3954, *Staphylococcus aureus* (4591 MRSA) a *Klebsiella pneumoniae* (2486 ESBL).

Nižší minimální inhibiční koncentrace pak vykazoval stříbrný nanokompozitní materiál připravený na vápenaté formě MMT a to v případech všech testovaných kmenů bakterií. Antifugální efekt nanokompozitu Ag-MMT nebylo možné zhodnotit, avšak lze předpokládat, že i tento typ nanokompozitního materiálů má antimykotický účinek.

10 Diskuze výsledků

V předložené diplomové práci jsou prezentovány výsledky studia přípravy kompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra na inertním nosiči, kterým byly tři druhy aktivního uhlí (**Norit A Supra**, **Norit CN 1** a **CX**) lišící se specifickou plochou svého povrchu a dva druhy jílových minerálů, konkrétně sodná a vápenatá forma montmorillonitu (**Na-MMT**, **Ca-MMT**).

Nanočástice stříbra byly připraveny redukcí diaminstříbrného komplexu redukujícím disacharidem maltosou. Průměrná velikost částic, měřena na principu dynamického rozptylu světla, se pohybovala v rozmezí 30 – 32 nm s polydisperzitou rovnou 0,02 – 0,04.

Příprava nanokompozitních materiálů byla realizována adsorpcí takto připravených nanočástic stříbra z vodné disperze na površích aktivního uhlí a jílových minerálů. Získané výsledky ukazují, že typ adsorbentu významně ovlivňuje naadsorbované množství nanočástic stříbra z disperze. V případech, kdy byl jako adsorbent použito aktivní uhlí (AC) ani nejvyšší použitá koncentrace vodné disperze nanočástic stříbra ($107,87 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) nestačila k pokrytí jeho povrchu monomolekulární vrstvou adsorbujících se částic, a to pravděpodobně u všech tří studovaných druhů aktivního uhlí. Naměřená data navíc ukazují, že v případě aktivního uhlí **CX** docházelo k adsorpci prakticky veškerého Ag přítomného v disperzi a za daného experimentálního uspořádání tak mezi adsorbentem a adsorbátem nedocházelo k ustanovení adsorpční rovnováhy (viz obr. 9.3).

Naopak v případech adsorpce nanočástic stříbra na površích **Na-MMT** i **Ca-MMT** dosažené výsledky naznačují, že se adsorpce s největší pravděpodobností řídí modelem vícevrstvé adsorpce - izotermou BET.

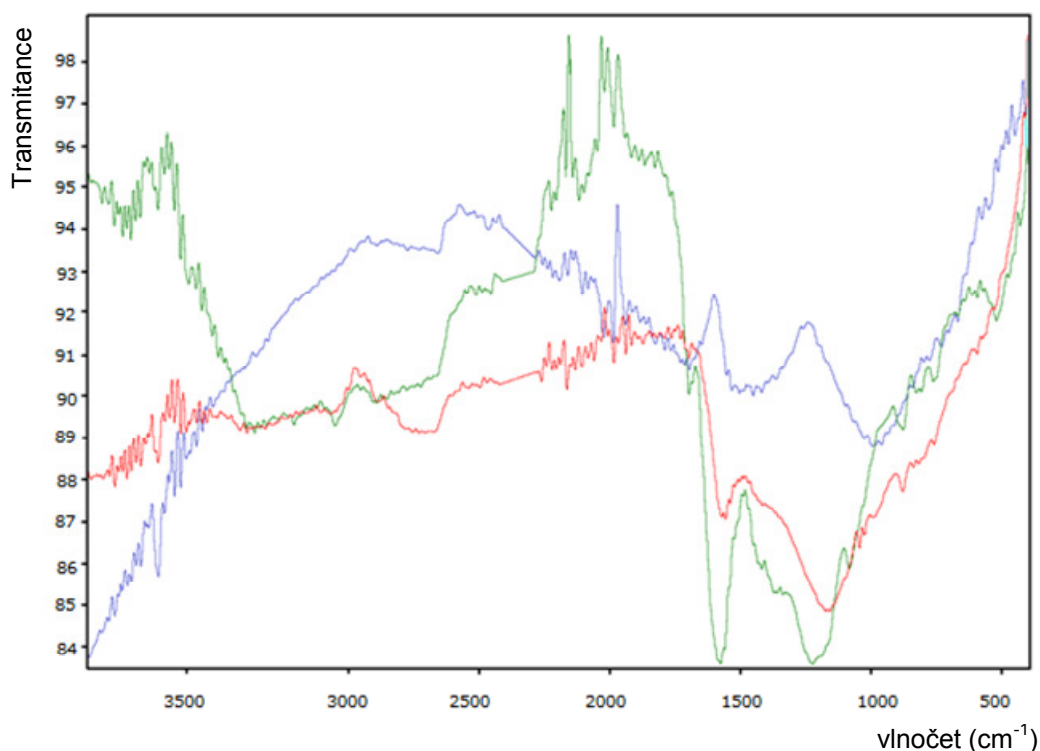
Rovněž byla z měření průměrné velikosti částic ve filtrátech i supernatanech po adsorpci potvrzena tendence přednostní adsorpce nejmenších částic stříbra přítomných v disperzi, mající současně nejvyšší povrchovou energii.

Rozdíly v afinitě nanočástic stříbra ke studovaným druhům adsorbentů potvrzují i výsledky získané studiem desorpce nanočástic stříbra z připravených kompozitních materiálů ve vodě. Zatímco v případech nanokompozitů Ag-AC k vymytí stříbra prakticky nedocházelo, nebo byly tyto hodnoty jen velmi nízké, množství stříbra desorbované z povrchu nanokompozitů s jílovou maticí bylo několikanásobně vyšší.

Na tuto skutečnost, tedy na velmi slabou interakci mezi nanočásticemi stříbra a jílovým minerálem poukazuje i Tokarský et al. [48], který ve své práci porovnává IR spektra vzorků

čistého MMT a MMT modifikovaného nanočásticemi stříbra. Z jeho výsledků je evidentní, že vibrace v oblasti $1100 - 400 \text{ cm}^{-1}$, příslušející z velké části skupinám Si-O montmorillonitu, zůstaly i po modifikaci vzorku stříbrnými nanočásticemi nezměněny, což vylučuje jakoukoliv vazebnou interakci mezi stříbrem a silikátovými vrstvami MMT a spíše poukazuje na jejich vzájemnou slabou nevazebnou interakci.

Provedená studie desorpce nanočástic Ag při promývání čistou vodou poukázala i na rozdíly v afinitě nanočástic stříbra k různým druhům AC. Porovnáme-li výsledky desorpce v rámci kompozitu Ag-AC, byly nanočástice stříbra nejpevněji vázány k povrchu aktivního uhlí **Norit A Supra**. V tomto případě se dokonce množství desorbovaného stříbra z povrchu AC pohybovalo výrazně pod mezí stanovitelnosti ($0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), nebo metodou AAS detekováno vůbec nebylo. Naopak nejvyšší množství desorbovaného stříbra $3,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, což ovšem představuje pouhé 2,5 % z celkového naadsorbovaného množství Ag, bylo uvolňováno v případě nanokompozitu **Ag-Norit CN 1**. Tyto rozdíly patrně souvisejí s odlišným chemickým složením používaných druhů AC, jak je patrné z pořízených IR spekter (obr. 10.1). Ta ukazují na výraznou chemickou příbuznost dvou typů AC – **Noritu CN 1** a **CX** a naopak na poněkud odlišné složení aktivního uhlí **Norit A Super** (na rozdíl od dvou předešlých spektrum neobsahuje výraznější vibrační pásy v oblasti vlnočtů pod 1000 cm^{-1}).

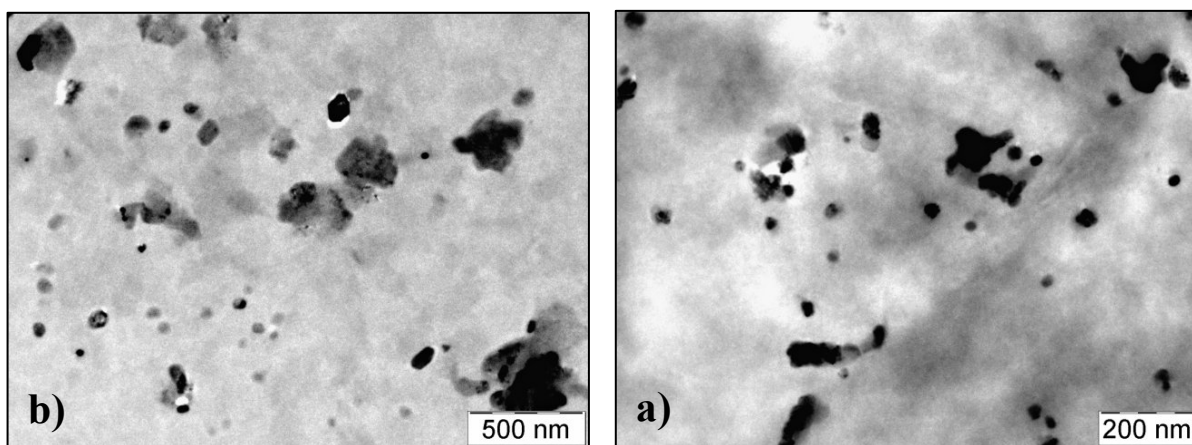


Obr. 10. 1: IR spektra aktivního uhlí: **Norit A supra** (modrá křivka), **Norit CN 1** (zelená křivka), **CX** (červená křivka).

Připravené nanokompozitní materiály byly dále charakterizovány pomocí RTG práškové difrakce v Centru výzkumu práškových nanomateriálů. Pořízené XRD záznamy spekter kompozitních materiálů dokazují přítomnost nanočástic stříbra adsorbovaných na povrchu daného druhu sorbentu (difrakční pík při $44,7^\circ$). Tato data byla dále podpořena o snímky z transmisního elektronového mikroskopu, která jasně dokládají, že si částice i po adsorpci na povrchu nosičů zachovávají svůj původní tvar i velikost.

Antibakteriální aktivita byla prokázána vůči celému spektru testovaných kmenů bakterií a to u všech studovaných typů nanokompozitů (Ag-AC i Ag-MMT). Výrazně nižší minimální inhibiční koncentrace byly zjištěny v případech nanokompozitních materiálů typu Ag-AC. Nejvyšší antibakteriální aktivitu a tedy nejnižší hodnotu minimální inhibiční koncentrace vykazoval nanokompozitní materiál **Ag - Norit A Super** vůči gramnegativním bakteriím *Pseudomonas aeruginosa* CCM 3955 a to v přepočtu na obsah Ag v kompozitu $5,21 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Výraznější odlišnosti v hodnotách MIC mezi kompozitními materiály lišícími se typem aktivního uhlí, tedy mezi nanokompozity typu **Ag - Norit A Supra**, **Ag - Norit CN 1** a **Ag - CX** nebyly pozorovány.

Rovněž byla antibakteriální aktivita vůči celému spektru testovaných kmenů bakterií prokázána i v případech obou druhů nanokompozitů Ag-MMT. Ve srovnání s nanokompozity Ag-AC však byly stanovené hodnoty MIC kompozitů připravených na jílové matrici několikanásobně vyšší. Tento rozdíl je patrně způsoben snadnou desorpcí a následnou agregací nanočástic stříbra z povrchu jílové matrice, jak ilustrují i pořízené TEM snímky supernatanů 1% vodných výluhů nanokompozitů **Ag-NaMMT** a **Ag-CaMMT** (obr.: 10.2).



Obr. 10.2: TEM snímky vodných výluhů nanokompozitních materiálů Ag-MMT a) Ag-NaMMT b) Ag-CaMMT

Zajímavý je i rozdíl v hodnotách MIC nanokompozitních materiálů lišících se formou montmorillonitu používaného jako nosič. Nižší minimální inhibiční koncentrace vykazoval stříbrný nanokompozitní materiál připravený na vápenaté formě MMT (**Ag-CaMMT**) a to v případech všech testovaných kmenů bakterií.

11 Závěr

Cílem předkládané diplomové práce byla realizace studia přípravy kompozitních materiálů obsahujících nanočástice stříbra zakotvené na inertním nosiči a následné ověření vlivu nosiče na vlastnosti nanočástic stříbra. Jako inertní nosiče byly vybrány tři druhy aktivního uhlí (AC), lišící se specifickou plochou svého povrchu (**Nortit A Supra**, **Norit CN 1** a **CX**) a dva druhy jílových minerálů – sodná a vápenatá forma montmorillonitu (**Na-MMT**, **Ca-MMT**).

Nanokompozitní materiály byly připraveny adsorpcí nanočástic stříbra z vodné disperze na zmíněných typech nosičů. Získané výsledky ukazují, že množství adsorbujících se nanočástic výrazně závisí na druhu použitého adsorbentu. Zatímco v případech, kdy bylo jako adsorbent použito aktivní uhlí ani nejvyšší použitá koncentrace vodné disperze nanočástic stříbra ($107,87 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) nestačila k pokrytí jeho povrchu monomolekulární vrstvou adsorbujících se částic, z výsledků adsorpce nanočástic stříbra na površích jílové matrice je evidentní, že se adsorpce v těchto případech s největší pravděpodobností řídí modelem vícevrstvé adsorpce - izotermou BET.

Následně provedená studie desorpce nanočástic stříbra z připravených kompozitních materiálů ve vodě poukázala na rozdíly v afinitě nanočástic stříbra ke studovaným druhům adsorbentů. Výrazně pevněji byly nanočástice stříbra poutány k povrchům AC, nejpevněji pak k aktivnímu uhlí **Norit A Supra**, kdy se desorbované množství Ag pohybovalo výrazně pod mezí stanovitelnosti ($0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$), nebo metodou AAS detekováno vůbec nebylo. V případě nanokompozitního materiálu Ag-MMT bylo množství uvolněného stříbra několikanásobně vyšší (až $50,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

Antibakteriální aktivita byla prokázána vůči širokému spektru G^+ i G^- bakterií u všech připravených nanokompozitních materiálů, přičemž výrazně nižší minimální inhibiční koncentrace vykazoval nanokompozitní materiál typu Ag-AC.

Připravené nanokompozitní materiály byly charakterizovány metodou RTG práškové difrakce, přičemž byla získaná data byla podpořena TEM snímky vybraných vzorků nanokompozitních materiálů.

12 Summary

The aim of this thesis was the study of preparation of composite materials containing silver nanoparticles (NPs) anchored on the inert adsorbent and the verification of the influence of sorbent on properties of silver NPs. As the substrate the three types of active carbon with different surface area and two types of clay minerals (Na-MMT, Ca-MMT) were chosen. The composites were prepared by adsorption of these silver NPs on mentioned types of adsorbent. It was also found out that the type of adsorbent significantly influenced the amount of anchored silver NPs from aqueous dispersion. When as the adsorbent an active carbon was used, the covering of surface with monomolecular layer on Ag NPs wasn't reached. In case of clay minerals the results showed that the adsorption is led by model of BET isotherms.

Desorption of Ag NPs from composite materials was studied too. The results of this study revealed the differences in affinity of silver NPs to studied types of adsorbents. The most strongly the silver NPs were bound to the surface of active carbon. In case of Ag-MMT nanocomposite the amount of loose Ag NPs was several times higher. The antibacterial effect of all of this nanocomposites against Gram-positive and also Gram-negative bacteria was found out.

13 Použitá literatura

- [1] J. Tokarský; P. Čapková; D. Rafaja; V. Klemm; m. Valášková; J. Kukutschová; V. Tomášek: *J. Phys. Chem. Solids* 71, 634-637, 2010.
- [2] A. Panáček; L. Kvítek; R. Prucek; M. Kolář; R. Večeřová; N. Pizúrová; V. K. Sharma; T. Nevěčná; R. Zbořil: *J. Phys. Chem. B* 110, 16248 – 16253, 2006.
- [3] R. Bandyopadhyaya; M. V. Sivaiah; P. A. Shankar: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83, 1177–1180, 2008.
- [4] M. Vukčević; A. Kalijadis; S. Dimitrijević-Branković; Z. Laušević; M. Laušević: *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9, 015006 (7 pp.), 2008.
- [5] K. Shameli; M. B. Ahmad; W. Z. W. Yunus; N. A. Ibrahim; Y. Gharayebi; S. Sedaghat: *Int. J. Nanomed.* 5, 1067 – 1077, 2010.
- [6] C. Y. Flores; C. Diaz; A. Rubert; G.A. Betínez; M. S. Moreno; A. Fernández Lorenzo de Mele; R. C. Salvarezza; P. L. Schilardi; C. Vericat: *J. Colloid Interface Sci.* 350, 402 - 408, 2010.
- [7] N. Perkas; M. Shuster; G. Amirian; Y. Kolytyn; A. Gedanken: *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 46, 1719 - 1729; 2008.
- [8] A. Kotlyar; N. Perkas; G. Amiryman; M. Meyer; W. Zimmermann; A. Gedanken: *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 2868 - 2876, 2007.
- [9] J. Pouchlý: Fyzikální chemie koloidních a makromolekulárních soustav, *VŠCHT Praha*, 2008.
- [10] L. Kvítek; A. Panáček: *Základy koloidní chemie, UP v Olomouci*, 2007.
- [11] L. Bartovská; M. Šišková: Fyzikální chemie koloidních povrchů a soustav, *VŠCHT Praha*, 2005.
- [12] E. D. Ščukin; A. V. Percov; E. A. Amelinová: *Koloidní chemie, Academia Praha*, 1990.
- [13] M. Karlíková: *Bakalářská práce, UP v Olomouci, Olomouc* 2009.
- [14] D. H. Everett: *Basic Principles of Colloid Science, Royal Society of Chemistry, London*, 1992.
- [15] P. C. Hiemenz: *Principes of Colloid and Surface chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York*, 1986.
- [16] T. R. Jensen; M. Duval Malinsky; Ch. L. Haynes; R. P. Van Duyne: *J. Phys. Chem. B* 104, 10549 - 10556, 2000.

- [17] J. Homola; S. S. Yee; G. Gauglitz: *Sensors and Actuators B* 54, 3 – 15, 1999.
- [18] S. Schneider; P. Halbig; H. Grau; U. Nickel: *Photochem Photobiol* 60, 605 – 610, 1994.
- [19] W. J. Moore: Fyzikální chemie, *SNTL Praha*, 1981.
- [20] M. Rai; A. Yadav; A. Gade: *Biotechnol. Adv.* 27, 76 – 83, 2009.
- [21] L. Kvítek; A. Panáček; J. Soukupová; M. Kolář; R. Večeřová; R. Pucek; M. Holecová; R. Zbořil: *J. Phys. Chem. C* 112 (15), 5825 – 5834, 2008.
- [22] K. Chaloupka; Y. Malam; A. M. Seifalian: *Trends Biotechnol.* 11, 580- 588, 2010.
- [23] C. Marambio-Jones; E. M. V. Hoek: *J. Nanopart. Res.* 12, 1531 – 1551, 2010.
- [24] G. A. Martínez-Castañón; N. Niño-Martínez; F. Martínez-Gutierrez; J. R. Martínez-Mendoza; R. Facundo: *J. Nanopart. Res.* 10, 1343-1348, 2008.
- [25] L. Kvítek; R. Pucek; A. Panáček; R. Novotný; J. Hrbáč; R. Zbořil: *J. Mater. Chem.* 15, 1099 – 1105, 2005.
- [26] G. Wei; H. Zhou; Z. Liu; Z. Li: *Appl. Surf. Sci.* 240, 260 – 267, 2005.
- [27] K. C. Song; M. L. Sung; T. S. Park; B. S. Lee: *Korean J. Chem. Eng.* 26, 153-155; 2009.
- [28] V. Ponec; Z. Knor; S. Černý: Adsorpce na tuhých látkách, *SNTL Praha*, 1968.
- [29] R. Polák R. Zahradník: Kvantová chemie, *SNTL Praha*, 1985.
- [30] M. Smíšek; S. Černý: Aktivní uhlí, *SNTL Praha*, 1964.
- [31] A. Malijeuský; J. P. Novák; S. Labík; I. Malijeuská: Breviář fyzikální chemie, *VŠCHT Praha*, 2000.
- [32] J. Pechoušek: Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu, *UP v Olomouci*, 2010.
- [33] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso: Activated Carbon, *Elsevier Science & Technology Books*, Oxford, 2006.
- [34] Z. Weiss; M. Kužvart: Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití, *Karolinum*, Praha, 2005.
- [35] A. Meunier: Clays, *Springer*, Berlin, 2005.
- [36] R. S. Varma: *Tetrahedron* 58, 1235 – 1255, 2002.
- [37] D. R. Paul; L. M. Robeson: *Polymer* 49, 3187 – 3204, 2008.
- [38] T. E. Twardowski: Introduction to Nanocomposite Materials, *DEStech Publications*, Lancaster, 2007.

- [39] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun: *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [40] J. Hošek: Úvod do nanotechnologie, *Nakladatelství ČVUT*, Praha 2010.
- [41] A. B. R. Mayer; W. Grebner; R. Wannemacher: *J. Phys. Chem. B* 104, 7278 – 7285, 2000.
- [42] S. Y. Yeo; S. H. Jeong: *Polym. Int.* 52, 1053 – 1057, 2003.
- [43] L. Guzzi: *Catal. Today* 101, 53 – 54, 2005.
- [44] J. Talebi; R. Halladj; S. Askari: *J. Mater. Sci.* 45, 3318 – 3324, 2010.
- [45] X. N. Guo; R. J. Shang; D. H. Wang; G. Q. Jin; X. Y. Guo; K. N. Tu: *Nanoscale Res. Lett.* 5, 332 – 337, 2010.
- [46] B. Xin; L. Jing; Z. Ren; B. Wang; H. Fu: *J. Phys. Chem. B* 109, 2805 – 2809, 2005.
- [47] P. Hájková; P. Špatenka; A. Kolouch: Stárnutí tenkých vrstev TiO₂ modifikovaných Ag klastry. In *Nanomateriály a fotokatalýza* (J. Krýsa, P. Klusoň ed.), s. 33 - 35, *VŠCHT Praha*, 2009.
- [48] J. Tokarský; P. Čapková; V. Klemm; D. Rafaja; J. Kukutschová: *J. Phys. Chem. Solids* 71, 634 – 637, 2010.
- [49] J. H. Kim; D. K. Lee; H. G. Cha; Ch. W. Kim; Y. S. Kang: *J. Phys. Chem. C*, 111, 3629 – 3635, 2007.