

Nanočástice biogenního oxidu křemičitého

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství

Studijní obor: 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály

Autor práce: Bc. Petra Kirnerová

Vedoucí práce: doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D.

Biogenic silicon dioxide nanoparticles

Diploma thesis

Study programme: N2301 – Mechanical Engineering

Study branch: 2301T048 – Engineering Technology a Materials

Author: Bc. Petra Kirnerová

Supervisor: doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D.

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petra Kirnerová**
Osobní číslo: **S14000537**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenská technologie a materiály**
Název tématu: **Nanočástice biogenního oxidu křemičitého**
Zadávající katedra: **Katedra materiálu**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s problematikou nanočástic oxidu křemičitého.
2. Na vybraném přírodním materiálu proveďte základní experimenty vedoucí k popisu rozložení oxidu křemičitého a jeho základní charakterizaci.
3. Navrhněte způsob získávání nanočástic biogenního oxidu křemičitého z přírodního materiálu a analytické metody, které budou sloužit k posouzení velikosti, struktury a čistoty získaných nanočástic.
4. Proveďte navržené experimenty, vyhodnoťte výsledky a diskutujte je.
5. Zformulujte závěry.




Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Rozsah pracovní zprávy: **40 - 50 stran**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:


- [1] CAMPBELL, N. A. a J.B. REECE. *Biologie*. Brno: Computer Press, a.s., 2008.
- [2] BHUSHAN, B. Biomimetics: lesson from nature - an overview. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 367, 1445 (2009).
- [3] EPSTEIN, E. Silicon: its manifold roles in plants. *Ann of App Biol* 155 (2009) 155-160.
- [4] CURIE, H. A. a C.C. PERRY. Silica in Plants: Biological, Biochemical and Chemical Studies. *Ann Bot.* 12 (2007)100 (7) 1383- 1389.
- [5] MA, J. F. a N. YAMAJI. Silicon uptake and accumulation in higher plants. *TRENDS in Plant Science* Vol.11 No.8, 2006, pp. 392-397.
- [6] ALSHATWI, A.A., ATHINARAYANAN J. a V.S. PERIASAMY. Biocompatibility assessment of rice husk-derived biogenic silica nanoparticles for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C*. Vol. 47, 2015, pp. 8 - 16.
- [7] Aktuální odborné články vztahující se k dané problematice z www.sciencedirect.com

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D.**
Katedra materiálů
Konzultant diplomové práce: **Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.**
Ostatní konzultanti: **Ing. Kinga Adach, Ph.D.**

Datum zadání diplomové práce: **12. října 2015**
Termín odevzdání diplomové práce: **27. května 2016**


prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan




prof. Ing. Petr Louda, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 12. října 2015



Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:



Poděkování

Ráda bych poděkovala všem, kteří mě podporovali v průběhu mého studia. Poděkování patří zejména paní doc. Ing. Doře Kroisové, Ph.D., a to za odborné vedení, rady a pomoc při zpracování mé diplomové práce. Stejně tak bych chtěla poděkovat panu Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D. za spolupráci při tvorbě snímků na rastrovacím elektronovém mikroskopu a panu Ing. Martinu Stuchlíkovi za pomoc s jednotlivými analýzami vzorků. Za pomoc při přípravě vzorků a provedení všech metod pro získání oxidu křemičitého z přesličky rolní má mé poděkování paní Ing. Kinga Adach, Ph.D. a pan Ing. Mateusz Fijalkowski, Ph.D.. V neposlední řadě děkuji své rodině a přátelům za neustálou podporu.



NANOČÁSTICE BIOGENNÍHO OXIDU KŘEMIČITÉHO

ANOTACE:

Diplomová práce seznamuje s nanomateriály a nanočásticemi v přírodních objektech. Ke studiu stavby studovaného objektu, povrchu a analýze prvků byla použita počítačová tomografie (CT) a elektronový rastrovací mikroskop (SEM) s EDX analýzou. Dále termogravimetrická analýza (TGA) s FTIR analýzou pro popis chemického složení rostlinného objektu. Využit byl také transmisní elektronový mikroskop (TEM). Ke studiu byla vybrána přeslička rolní (*Equisetum arvense*), z níž byly získány nanočástice oxidu křemičitého. K úpravě vzorků byly použity chemické a fyzikální metody (chemické přečištění pomocí kyselin a využití mikrovlnného mineralizátoru). Byla sledována a popsána velikost částic, jejich vazba na organickou fázi a možnosti získávání oxidu křemičitého z přesličky rolní.

Klíčová slova: oxid křemičitý, nanočástice, nanomateriály, přírodní nanomateriály, přeslička rolní, CT, SEM, EDX, TGA, FTIR, TEM, mineralizátor, biogenní částice.

BIOGENIC SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES

ANNOTATION:

The thesis presents nanomaterials and nanoparticles in natural subjects. The following tools and methods were used for the analysis: Transmission Electron Microscopy (TEM), Computed Tomography (CT) and Scanning Electron Microscope (SEM) with Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) for the analysis of the subject structure, surface and elements, and Thermo – Gravimetric Analysis (TGA) with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FITR) for the analysis of chemical composition of vegetable subjects. Nanoparticles of silicon dioxide were extracted from *Equisetum arvense*, the subject of the study. Physical and chemical methods (microwave mineralizer and chemical purification by acids) were used for the samples treatment. Particles size, their relation to the organic phase and possibility to extract silicon from *Equisetum arvense* were monitored and described.

Key words: silicon dioxide, nanoparticles, nanomaterials, natural materials, *Equisetum arvense*, CT, SEM, EDX, TGA, FTIR, TEM.



OBSAH

| | |
|---|----|
| 1. Úvod | 10 |
| 2. Teoretická část | 11 |
| 2.1. Pojem nanomateriál | 11 |
| 2.2. Nanomateriály vyráběné synteticky | 12 |
| 2.3. Využití nanomateriálů | 13 |
| 2.4. Rizika nanomateriálů | 14 |
| 3. Oxid křemičitý | 16 |
| 3.1. Obecně | 16 |
| 3.1.1. Historie | 16 |
| 3.1.2. Výskyt a formy | 16 |
| 3.1.3. Využití | 17 |
| 3.2. Nanočástice oxidu křemičitého | 18 |
| 3.3. Nanočástice biogenního oxidu křemičitého | 21 |
| 3.3.1. Vznik biogenního oxidu křemičitého v rostlinách | 21 |
| 3.3.2. Způsoby izolace biogenního oxidu křemičitého z rostlin | 23 |
| 3.3.3. Metody analýzy biogenního oxidu křemičitého | 23 |
| 3.3.4. Využitelnost nanočástic biogenního oxidu křemičitého | 24 |
| 4. Experimentální část | 25 |
| 4.1. Použité materiály | 25 |
| 4.1.1. Přeslička rolní | 28 |
| 4.1.2. Použité chemické látky | 29 |
| 4.2. Příprava vzorků pro následné analýzy | 29 |
| 4.2.1. Sušení vzorků na vzduchu | 30 |
| 4.2.2. Lyofilizace | 31 |
| 4.2.3. Sušení vzorků v sušárně | 32 |
| 4.2.4. Pyrolýza vzorků | 32 |
| 4.3. Použité metody | 33 |
| 4.3.1. Počítačová tomografie | 33 |
| 4.3.2. Rastrovací elektronová mikroskopie | 33 |
| 4.3.3. Chemická analýza | 35 |



| | |
|---|----|
| 4.3.4. Termogravimetrická analýza | 36 |
| 4.3.5. Chemické přečištění vzorků | 37 |
| 4.3.6. Mikrovlnný mineralizátor | 38 |
| 4.3.7. FTIR | 40 |
| 4.3.8. Transmisní elektronová mikroskopie | 41 |
| 5. Výsledky a jejich diskuse | 42 |
| 5.1. Stavba přesličky rolní | 42 |
| 5.2. Rozložení nanočástic oxidu křemičitého v rostlině | 46 |
| 5.3. Metodika získávání nanočástic biogenního oxidu křemičitého z rostliny | 51 |
| 5.3.1. TGA, FTIR | 51 |
| 5.3.2. Chemické přečištění a rozklad v MW mineralizátoru | 53 |
| 5.3.3. Pyrolýza | 54 |
| 5.4. Charakteristika nanočástic biogenního oxidu křemičitého | 56 |
| 5.4.1. SEM a EDX | 56 |
| 5.4.2. FTIR | 60 |
| 5.4.3. TEM | 61 |
| 5.5. Porovnání nanočástic biogenního oxidu křemičitého se syntetickým produktem | 63 |
| 6. Závěr | 65 |
| 7. Literatura | 68 |
| 8. Vysvětlivky | 76 |
| 9. Seznam obrázků | 77 |
| 10. Seznam grafů | 81 |
| 11. Seznam tabulek | 81 |
| 12. Seznam příloh | 81 |
| 12. Přílohy | 82 |



1. Úvod

Nanotechnologie a samotné využívání nanoproduktů se v současné době stává stále více populární. Lidé hovoří o nanočásticích, nanomateriálech a nanostrukturách pořád více a mají za to, že jde o novinku posledních let. Pravdou však je, že již v 10. století před naším letopočtem se v Persii používaly nanočástice k výrobě keramických třpytivých glazur. Ve 4. století našeho letopočtu byl vyroben pohár ze sodnovápenatého skla, obsahující nanočástice zlata a stříbra, které způsobily jeho zbarvení. Tyto technologie bychom v dnešní době pojmenovaly jako nanotechnologie. Průmyslová výroba nanočástic s sebou přináší nutnost špičkového vybavení, přínos ve využití nanočástic, ale i jistá zdravotní rizika. Proti syntetickým nanomateriálům stojí materiály přírodní.

Málokdo si uvědomí, že nejde pouze o syntetickou výrobu, ale že nanoobjekty jsou součástí přírody. Zde vznikají z biogenních prvků přírodními procesy. Například biochemické procesy, fotosyntéza, atd. Příkladem mohou být přírodní kompozitní systémy, motýlí křídla, krovky brouků, zubní sklovina, kosti, lastury, obaly rostlinných buněk nebo povrchové voskovité struktury, které chrání listy rostlin například proti nadměrnému smáčení nebo ochranné prvky na bázi oxidu křemičitého, nacházejícího se v celé řadě rostlin.

Diplomová práce představuje problematiku nanočástic v přírodních objektech, zejména v rostlinách. Konkrétně se zabývá získáváním biogenních nanočástic oxidu křemičitého z přesličky rolní. Navrhuje a popisuje metody, kterými se částice oxidu křemičitého dají izolovat a přípravu vzorků pro jednotlivé analýzy částic. Snaží se ukázat výhody získávání biogenního oxidu křemičitého oproti jeho syntetické výrobě.

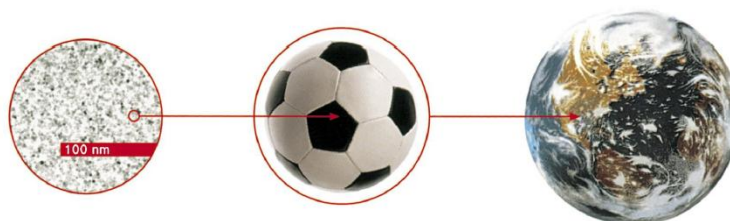


2. Teoretická část

Nanomateriály a nanotechnologie pro člověka představují budoucnost v mnoha oborech. Povědomí o vlivu „jakýchsi materiálů“ a zájem o ně máme již po staletí, ale až v posledních desetiletích je možné řádně prozkoumat jejich velikost a strukturu díky moderním analytickým metodám, které jsou schopny částice o rozměrech „nano“ rozlišit a charakterizovat. Již bylo řečeno, že v 10. století před naším letopočtem se v Persii používaly nanočástice k výrobě keramických třpytivých glazur. Ovšem tehdy ještě nikdo netušil, jak široké může být jejich uplatnění, a proto se na přelomu dvou tisíciletí staly hlavním předmětem vědeckého zkoumání. Představují pro nás revoluci a dostávají se do popředí v medicíně, textilním průmyslu, kosmetice, stavebním průmyslu, strojním průmyslu, elektronice a dalších oborech.^{3,4,19}

2.1. Pojem nanomateriál

Předponu NANO máme spojenou s něčím novým a neobvykle malým. Tyto částice mají obvykle velikost od 1 nanometru (1 miliontina milimetru) do 100 nanometrů (1 desetitisícina milimetru), tedy jsou větší, než atomy a molekuly, ale menší, než zrnko máku. Udělat si ještě lepší představu o tom, jak jsou nanočástice velké, nám pomůže fakt, že asi 800 částic o velikosti 100 nanometrů poskládaných vedle sebe odpovídá přibližně tloušťce 1 lidského vlasu. Nebo si můžeme představit poměr mezi nanostrukturou, fotbalovým míčem a zeměkoulí (viz. obr. 1).^{3,4,12}



Obr. 1: Poměr velikosti fotbalového míče ke struktuře o velikosti 100 nm je přibližně stejný jako poměr velikosti zeměkoule k danému fotbalovému míči.¹

Existují nanomateriály, které cíleně vyrábíme, ale víme, že vznikají i bez lidského přičinění. Studium a využitím nanomateriálů se zabývají

tzv. nanotechnologie, které se dělí do řady podoborů. Například nanobiotechnologie, nanomateriály, nanoelektronika a nanosenzory, ale v čase vznikají i další specializované oblasti využívající manipulaci s materiálem v nanorozměrech. Za jednoho ze zakladatelů nanotechnologie je považován Richard P. Feynman, který na výroční schůzi Americké společnosti fyziků v roce 1959 vyslovil poprvé myšlenku „*There's Plenty of Room at the Bottom*“, tedy „*tam dole je spousta místa*“. ^{3,4}

V souladu se studiem v oblasti nanomateriálů a nanotechnologií bylo potřeba ucelit a jasně definovat, co se vlastně pojmem nanomateriál myslí. Proto přijala Evropská komise dne 18. října 2011 tuto definici: „*Nanomateriálem se rozumí přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující částice v nespojeném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je u 50 % nebo více částic ve velikostním rozdělení jeden nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikosti 1 nm – 100 nm (doporučení 2011/696/EU).*“ ²

Přesto, že skloňujeme nanomateriály ve všech pádech a neodmyslitelně patří k trendu dnešní doby a pravděpodobně i budoucnosti, je třeba mít na paměti, že s jejich rostoucím objemem a využitím poroste i množství, které se dostane do životního prostředí, a to úmyslně nebo neúmyslně. V historii můžeme najít několik příkladů, kde nadměrné využívání důkladně neprozkoumaných látek vedlo k závažným globálním problémům. Určitá zkušenost, obezřetnost a opatrnost při používání nanomateriálu je zcela nezbytná, stejně tak jako to, že jejich přesné chování v různých složkách prostředí se může výrazně lišit a dosud je neznáme. ^{3,4}

2.2. Nanomateriály vyráběné synteticky

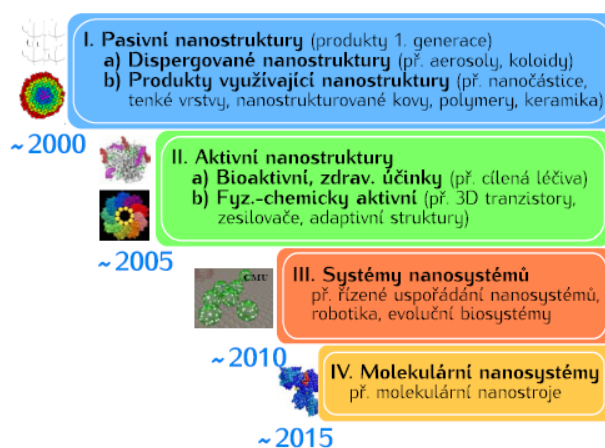
Průmyslově vyráběné nanomateriály se připravují nejčastěji dvěma způsoby, které jsou označovány jako top-down a bottom-up, a de facto vyjadřují postup, jakou cestou se k nanomateriálu můžeme dostat. První cestou je mechanické rozměňování materiálu na co nejmenší částice. Jedná se o působení velkých sil při drcení a mletí vstupních mikročástic. Efektivita přípravy nanočástic tímto způsobem není nejlepší a navíc takto velmi obtížně dosahujeme homogenity materiálu. Zvolíme-li cestu suchého rozmělnění, můžeme dosáhnout velikosti částic okolo 300 nm. Velikosti přibližně 1 – 10 nm jsme schopni dosáhnout mokřím mletím, a to za pomoci



keramických mikrokuliček o průměru 30 μm . Metodu rozmělnění mikročástic na menší a menší známe již od starověku. Poněkud mladší je metoda výroby nanomateriálů syntézou – metoda bottom-up. Proces může probíhat několika způsoby. V plynné fázi (např. vysokoteplotní vypařování), depozicí z plynné fáze (elektronové, tepelné, laserové vypařování), koloidními metodami (nejvíce se využívá redukce solí přechodných kovů v roztoku) a metodami spojenými s kapalnou fází. Některé nanostrukturované materiály mohou být zdraví škodlivé. Přesněji mluvíme o takových, které mohou být přenášeny vzduchem a tedy představovat zdravotní riziko (např. saze), ale i nanovláknna, nanotrubičky, které mohou v živém organismu vyvolat nežádoucí procesy.⁶⁸

2.3. Využití nanomateriálů

Dnes již není téměř problém vytvořit nanočástice jakéhokoliv tvaru, velikosti a požadovaných fyzikálních i chemických vlastností. Před jejich samotnou přípravou bychom tedy měli znát jejich následné využití a aplikace. Na základě průmyslového využití rozlišujeme v současnosti 4 generace nanostruktur – pasivní, aktivní, nanosystémy a molekulární nanosystémy (viz. obr. 2).⁸



Obr. 2: Časový přehled vzniku 4 generací nanostruktur, produktů a produkčních procesů (převzato z Roco a kol. 2010b).⁸

V průmyslu jde zejména o pasivní nanostruktury, konkrétně nanopovlaky, nanočástice, keramiku, kovy, oxidy kovů, atd. Zatímco první generace

(pasivní nanostruktury) již zaznamenala mnoho pokroků, u generace druhé (aktivní nanostruktury) se na další velké objevy stále čeká.⁸

Zastoupení nanotechnologie a nanomateriálů najdeme například v lékařství, kde se využívají například při výrobě implantátů (umělé klouby, chlopně, náhrada tkáně, atd.), cílené léčbě rakoviny i při modifikaci operačního nářadí. V odvětvích strojírenství a stavebnictví se uplatňují pro antiadhezní povlaky, materiály antikorozi, materiály s nízkým třením a odolnější proti poškrábání. V elektronice jsou to fotočlánky s dlouhou životností nebo například vysokokapacitní záznamová média. Chemický průmysl využívá nanočástice jako katalyzátory. Vyskytují se i průmyslu automobilovém, kde tvoří nesmáčivé povrchy. V textilním odvětví jde o jejich využití při výrobě nemačkových, hydrofobních a nešpinících se tkanin. Dále přispívají k regulaci průmyslových emisí, čímž ovlivňují životní prostředí.¹²

2.4. Rizika nanomateriálů

Nanomateriály jsou nepochybně velkým přínosem, ale jako každá nová technologie jsou doprovázeny možnými environmentálními a zdravotními riziky. Jedná se tedy o jejich dopad na životní prostředí, a tím ovlivnění biogeochemických cyklů, rozvoje přírody a rovnováhy v přírodních ekosystémech. Opomenout nelze ani vliv na lidské zdraví. Musíme si uvědomit, že nanočástice jsou stotisíckrát menší, než buňky lidského těla. Pokud dojde k jejich vdechnutí nebo požití, jsou schopny překonávat v organismu biologické bariéry a například krevním systémem se okamžitě rozšířit po celém těle. Jejich nevýhodou je, že dokáží napadat orgány. Prvotně ty, které jsou krví nejvíce zásobovány, tedy játra, plíce, slezinu a dokonce i mozek. Důkazem o tom je pokus z University of Rochester v New Yorku, kde se uhlíkové nanočástice rozptýlené ve vodě dostaly do mozků pstruhů a poškodily je. Na druhou stranu mohou tímto způsobem působit jako nosiče různých léčiv, a tím způsobit převratnou revoluci v medicíně. Stejně tak působí v mnoha spotřebitelských produktech ke zlepšení jejich povrchových vlastností (otěruvzdornost, trvanlivost, optické vlastnosti, atd.) a nemalý potenciál mají také v potravinářském průmyslu, zejména v obalových materiálech. Toto je nepochybně dalším kladem nanomateriálů, ale opět může být cenou lidské zdraví. Příprava těchto materiálů přešla z laboratoří do průmyslové výroby, kde s nimi do styku přijde mnoho lidí, kteří mohou



vdechnout nanočástice. Dodržení bezpečné manipulace je nezbytná. Lidský faktor ale není 100 %. Princip opatrnosti bývá značně podceňován, a tím pádem často nerealizován. Tato fakta budou stále více diskutována, protože procento synteticky vyráběných nanomateriálů, u kterých jejich přesné chování neznáme, stále roste. Bude třeba najít určitou rovnováhu mezi zápory a klady těchto materiálů. Dosud nebyly stanoveny žádné standardy rizik pro nanočástice, nanovlákná a nanotrubičky. Stále se na ně pohlíží jako na klasické chemické látky. Je zajímavé položit si otázku, jak velký význam by pro lidstvo mělo zavedení nanotoxikologie, jakož nového oboru toxikologie.^{5, 8, 18}



3. Oxid křemičitý

3.1. Obecně

Oxid křemičitý je jedním z nejčastěji se vyskytujících materiálů v přírodě. Společně s vodou patří mezi nejvíce studované chemické sloučeniny. SiO_2 je pevná, obtížně tavitelná látka s prostorovou strukturou. Tvoří 22 fází a vyskytuje se v mnoha formách či modifikacích s odlišnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Může být ve fázi krystalické i amorfni. Jednotlivé polymorfní modifikace se liší způsobem spojení tzv. tetraedrů (obecný čtyřstěn se stranami složených z obecných trojúhelníků) SiO_4 . Většina z nich se v přírodě nachází v hojném množství, ale některé vznikají pouze v laboratorních podmínkách. Mezi nejdůležitější krystalické modifikace patří křemen, tridymit a cristobalit.^{9, 32, 34}

3.1.1. Historie

Ve formě přírodního kamene, tedy křemene, se začal těžit před téměř 5000 lety. Jako polodrahokam se už v minulosti používal na zdobení šperků. Důležitý byl také při tvorbě prvních nástrojů – pazourků. Jako umělý syntetický materiál začal nacházet uplatnění například ve stavebnictví (cihly, cement), dále smalt, porcelán, sklo, atd.³⁴

Přírodní materiály většinou nespĺňují vysoké požadavky na fyzikální a chemické vlastnosti, které vyžadují moderní technologie. Potřeba využívat velmi čisté krystaly křemene, což v přírodě nenajdeme, vedla k vývoji výroby syntetického křemíku a křemičitanů pomocí hydrotermální syntézy monokrystalického křemene a to již v 50. letech 20. století.³⁵

3.1.2. Výskyt a formy

V přírodě nacházíme nejčastěji formu α -křemene, který je součástí například žuly a pískovce. Jde o nejvýznamnější modifikaci oxidu křemičitého. Zvýšením teploty nad 573 °C přechází na β -křemen. Po ochlazení je proces vratný. SiO_2 se tedy vyskytuje v horninách jako drobně krystalický křemen (písek). Jeho čistou krystalickou formou jsou čiré velké krystaly známé jako křišťál. Používá se pro výrobu speciálních částí optických přístrojů. Za nečistou formu označujeme jeho zbarvené odrůdy, kterými jsou



například ametyst, záhněda, citrin, růženín, atd. Slouží při výrobě šperků jako polodrahokamy.^{9, 10, 11, 31, 32}

Za zemitou amorfní formu můžeme označit křemelinu či diatomit. Jedná se o materiál tvořený křemičitými schránkami řas rozsivek. Své uplatnění nachází ve stavebnictví jako tepelná a zvuková izolace.^{9, 10, 11, 31, 32}

3.1.3. Využití

Oxid křemičitý je široce využívaným produktem každodenního života a můžeme jej najít v potravinách (E 551), krmivech, přípravcích na ochranu rostlin, v nátěrech, v zubních pastách, v lécích, jako plnivo v pneumatikách, jako plnivo v silikonech a nenasycených polyesterových pryskyřicích a mnoha dalších produktech.¹¹

Při erozi hornin dochází k narušení jejich struktury a křemen je jako jedna z nejtvrdějších a nejodolnějších součástí, oddělován ve formě křemenných písků a oblázků. Tento materiál následně slouží jako surovina ve sklářském a stavebním průmyslu. V keramickém průmyslu, při výrobě pálených cihel a tašek jsou základní surovinou jílové horniny, kde je přítomen křemík nebo oxid křemičitý ve formě mikroskopických částic. V odvětví sklářském i keramickém se využívá reakce SiO_2 s oxidy kovů a polokovů, která probíhá při vyšších teplotách za vzniku křemičitanů. Za zvýšené teploty (nad 1000 °C) reaguje také s vodíkem a uhlíkem. Vůči kyselinám je oxid křemičitý velmi odolný mimo kyseliny fluorovodíkové. Hledat jej můžeme také v jádru optických kabelů.^{9, 10, 34}

V průmyslu patří mezi nejvíce používané α -křemen, křemenné sklo, silikagel a diatomit.

α -křemen je forma, ve které oxid křemičitý nacházíme v přírodě nejčastěji. Je součástí například žuly a pískovce.

Křemenné sklo je chemicky nejjednodušší sklo, které vzniká tavením čistého oxidu křemičitého. Je velmi odolné vůči teplotním šokům a má nízký koeficient tepelné roztažnosti. Mimo tepelné odolnosti, snáší dobře i prudké ochlazení, má výbornou i chemickou odolnost. Propouští ultrafialové záření. Jeho poměrně vysoká tavní teplota



(kolem 1800 °C) způsobuje obtížnější zpracování. S tím souvisí cena křemenného skla, a tedy i jeho praktické využití, které je omezeno převážně na výrobu laboratorních potřeb. Přírodní křemenné sklo se vyskytuje poměrně vzácně v místech, kde dochází k úderům blesků do křemenných písků a k působení teploty a tlaku.^{9, 10, 35}

Diatomit nebo *křemelina* se užívá ve filtračních zařízeních.

Silikagel je amorfni vysoce porézní formou oxidu křemičitého. Vyrábí se synteticky reakcí alkalických silikátů (křemičitanu sodného) s minerální kyselinou (nejčastěji kyselina sírová). Výsledným produktem je tuhý SiO₂, který obsahuje kapalnou fázi. Konečná struktura a velikost pórů je ovlivněna způsobem sušení. Má podobu pravidelných kuliček nebo nepravidelných zrn. Díky své struktuře má schopnost absorbovat široké spektrum látek, zejména potom vodní páry. Proto se používá hlavně jako sušidlo. Protože není jedovatý a je chemicky inertní, využívá se také v potravinářství.^{24, 33}

Syntetické silikáty mají výborné vlastnosti. Patří mezi ně například optická disperze, index lomu, průhlednost (150 – 300 nm) a piezoelectricita. Právě proto jsou využívány v hi-tech aplikacích. Každoročně je vyprodukováno přibližně 1000 tun syntetických krystalů křemene.³⁵

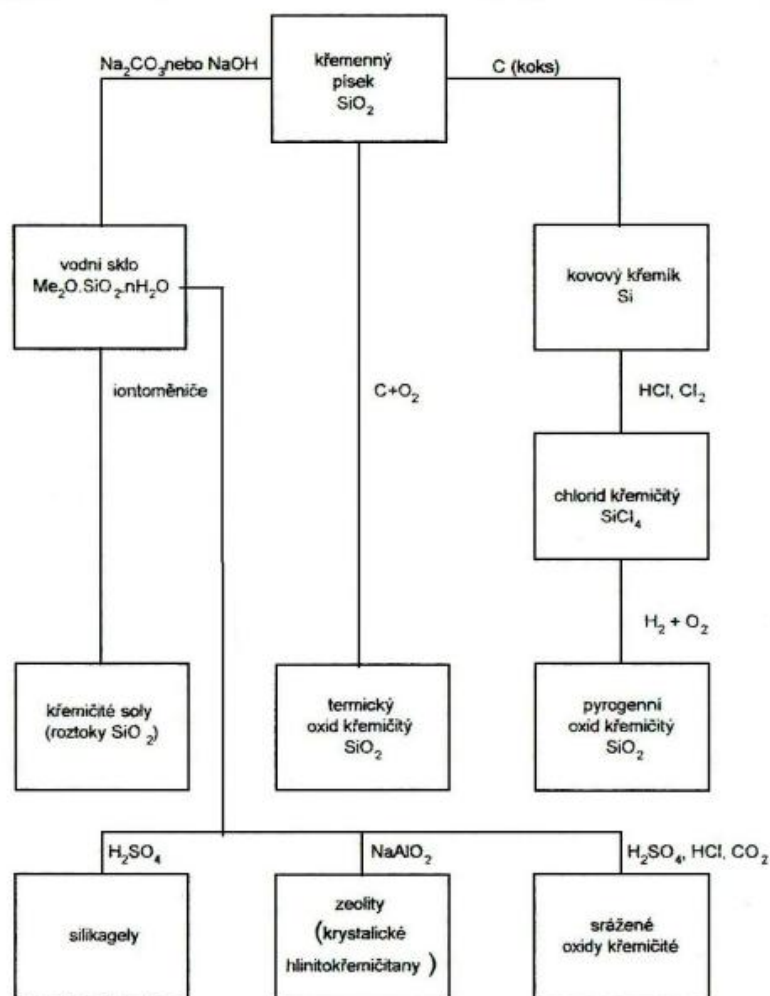
3.2. Nanočástice oxidu křemičitého

Z kapitoly 2, která měla představit pojem „nanomateriál“, již víme, že za takový materiál můžeme považovat ten, který má alespoň 50 % částic o velikosti 1 nanometru až 100 nanometrů. Víme také, že některé nanomateriály vznikají bez lidského přičinění a jiné vyrábíme cíleně. Chceme tak dosáhnout vyšší kvality a lepších vlastností materiálu. Příkladem je průmyslová výroba oxidu křemičitého.

SiO vzniká ve formě par zahříváním oxidu křemičitého nebo křemičitanů s křemíkem na vysokou teplotu ve vakuu. Kondenzací par vzniká pevný hnědý amorfni, na vzduchu samozápalný, produkt se silnými redukčními vlastnostmi. Dlouhodobým zahříváním ve vakuu disproportionuje oxid křemnatý na křemík a W-modifikaci oxidu křemičitého, která rychle reaguje s vodou za tvorby kyseliny křemičité a strukturně je blíže příbuzná sulfidu křemičitému.³⁴



Obecně lze výrobu amorfního pyrogenního oxidu křemičitého (siliky) popsat také jako exotermní reakci, kterou můžeme označit v podstatě za nepřetržitou plamennou hydrolyzu chloridu křemičitého (SiCl_4). Zdrojem křemíku bývá nejčastěji ferosilicium. Odpařením SiCl_4 dojde k jeho převedení do plynné fáze a k následné reakci s vodíkem a kyslíkem (uhlovodíkový plamen). Voda, která zde vzniká jako intermediát, reaguje s SiCl_4 a vzniká oxid křemičitý.^{11, 32}



Obr. 3: Přehled postupů průmyslové výroby oxidu křemičitého.¹¹

Amorfní pyrogenní SiO_2 může být připraven několika způsoby, včetně vypařování oxidu křemičitého z oxidujících organických nebo anorganických sloučenin křemíku. Vypařování probíhá při teplotě nad $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Amorfní částice oxidu křemičitého získáváme až při ochlazení z anhydridové formy. Sublimovat může kolem teploty $1500\text{ }^\circ\text{C}$, a to v přítomnosti redukujícího činidla, kterým může být koks. Vznikají též mono-oxidy křemíku (SiO), které mohou být dále oxidovány

až k získání částic pyrogenního SiO_2 . Oxidací par, poskytnutých z chloridu křemičitého při vysokých teplotách, se získává pyrogenní SiO_2 a Cl_2 . Možností je také spalování SiCl_4 v přítomnosti methanu nebo vodíku. Vznikajícími produkty jsou pyrogenní oxid křemičitý, voda a kyselina chlorovodíková. Hydrolyzou par fluoridu křemičitého při vysokých teplotách (1600 – 2200 °C) můžeme pyrogenní SiO_2 získat také. Všechny tyto metody jsou, díky vysokým teplotám probíhajících procesů a ceně chemických látek, nákladné. Zejména potom oxidace a hydrolyza par esteru oxidu křemičitého, kdy získáváme částice SiO_2 o vysoké čistotě.¹¹

Amorfní pyrogenní oxid křemičitý si můžeme představit jako bílý prášek, u kterého je velikost částic v rozmezí 100 nm – 2 μm závislá na podmínkách spalování během plamenné hydrolyzy. Povrch této látky je v podstatě neporézní a je menší než 300 m^2/g . Na 1 nm^2 se zpravidla nachází 2 – 3 silanové skupiny (Si-OH). Liší se tedy nejen velikostí částic, ale také způsobem jeho použití v závislosti na počtu silanových skupin. Snahou u jakéhokoli typu je dosáhnout hydrofobního povrchu částic.¹¹

Amorfní oxid křemičitý nachází využití například v potravinářském průmyslu. Je schopný pohlcovat vlhkost, a proto se přidává k sypkým práškům (koření, mořská sůl, ovocné prášky, atd), aby nedocházelo k jejich cukernatění či navlhání. V zemědělství se využívá ve formě prášku, granulátu nebo roztoku k ochraně rostlin proti škůdcům. Je také obsažen v zubních pastách, kde plní funkci pojiva (zahušťovadla) a poskytuje drsnost, díky které k čištění chrupu dochází. Nemalé zastoupení má u produktů jako jsou například šampóny, krémy, sprchové gely, atd. Zde přispívá ke kontrole viskozity a k prodlužování doby jejich trvanlivosti. Poskytuje silné tixotropní účinky. Přidává se do antikoročních nátěrů.¹¹

Jeho využití je široké a jeho důležitost zřejmá. Výroba je však nákladná, a proto je na místě hledat levnější způsoby, jak nanočástice oxidu křemičitého získávat. Víme, že poměrně hojné zastoupení má v přírodě, v určitých typech rostlin. Následující kapitoly se budou zabývat metodami, pomocí kterých by bylo možné levnějším způsobem nanočástice oxidu křemičitého získávat. V případě, že jsou částice získány z přírodních surovin, hovoříme o biogenním oxidu křemičitém.



3.3. Nanočástice biogenního oxidu křemičitého

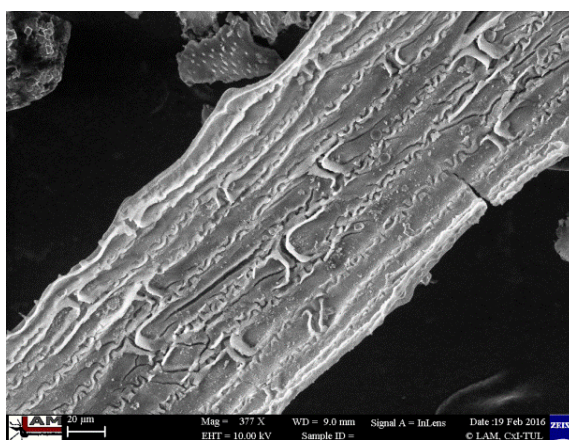
Nanočástice biogenního oxidu křemičitého lze nalézt v celé řadě rostlin. Rozdílné je však jeho množství. Příkladem rostlin s jeho vysokým obsahem je přeslička rolní, ječmen setý, kopřiva dvoudomá, různé druhy bambusů, rýže setá, cukrová třtina, chmel otáčivý, ale i různé druhy trav. U některých typů rostlin jsou listy pokryty ostny rostoucí směrem vzhůru, připomínající zuby pily, a to nejen po okraji, ale po celém povrchu. Člověka mohou dokonce pořezat, ale pouze při pohybu ruky proti jejich růstu. Oxid křemičitý obecně zpevňuje a vyztužuje stavbu rostliny, zajišťuje správnou termoregulaci, vytváří ochrannou bariéru proti napadení plísněmi a mikroorganismy a dokonce odrazuje býložravce od konzumace těchto rostlin, protože obrušuje jejich zubní sklovinu. Obecně je oxid křemičitý spojován s růstem, ochranou a reprodukcí rostlin. Za mimořádné považujeme existenci těchto nanočástic v jednobuněčných řasách – mikroskopických rozsivkách, které jsou na přítomnosti biogenního oxidu křemičitého naprosto závislé. Bez něj se zastaví replikace DNA. Samy o sobě jsou důležitými producenty biomasy. Tvoří až 25 % celosvětové produkce biomasy produkované rostlinami.⁴¹

3.3.1. Vznik biogenního oxidu křemičitého v rostlinách

Zdrojem většiny prvků, které se zabudovávají do struktury suchozemských rostlin, jsou aluminosilikátové minerály. Tato anorganická půdní fáze je zdrojem minerálních prvků biogenních (výživných), mikrobiogenních (nevýživných) i stopových, které jsou vstřebatelné rostlinným kořenovým systémem. Mezi biogenní prvky, které hrají důležitou roli i v těle člověka, řadíme například uhlík, kyslík, vodík, dusík, draslík, vápník, atd. Z nich C, H, O a N mají stavební funkci a tvoří 95 % živé hmoty. Ze skupiny mikrobiogenních prvků, jejichž podíl je v živých organismech pod 0,1 %, můžeme jmenovat například jód, měď, kobalt, zinek atd. Ještě menší procentuální zastoupení v organismech mají stopové prvky (0,001 %), kterými jsou hliník, astat, bór, fluor, nikl atd. Rostliny, ve kterých se nachází křemík, mají většinou nedokonalou strukturu a jsou náchylnější k abnormálnímu růstu, vývoji a reprodukci. Přebytek křemíku v rostlinách pro ně není škodlivý.⁴⁰



Rostliny, dobře absorbující koloidní roztok kyseliny orthokřemičité z půdy, často rostou v místech působení mikroorganismů rozkládajících hlinitokřemičité půdy. Pro vznik koloidního roztoku kyseliny křemičité je zapotřebí přítomnosti jak hlinitokřemičitanů, jako anorganické fáze, tak půdy vzniklé rozpadem organických zbytků. Bakterie v půdě rozpouštějí horniny. Pokud poroste přeslička v čistém SiO_2 (písku), tak se žádný koloidní roztok kyseliny křemičité nebude vytvářet, protože zde nebude vhodné organické prostředí, které podporuje tvorbu kyselin a následné rozpouštění. Koloidní roztok kyseliny křemičité stoupá spolu s vodou taženou kořeny rostlinným tělem do předem určených míst. Vlivem vypařování vody z rostlinného těla dochází ke koncentraci koloidního roztoku a následkem fotosyntézy poté k přeměně na nanočástice biogenního oxidu křemičitého. Obsah oxidu křemičitého se v jednotlivých rostlinách liší, a to od 0,1 % do 10 % hmotnostních a někdy i více. Částice biogenního oxidu křemičitého, pozorované SEM, vypadají, že jsou tvořeny z globulí. Ty se skládají z ještě menších nanočástic. Tento systém se chová jako systém ochranný, a proto se tedy předpokládalo, že se vytvářel v průběhu vývoje rostliny, a to cca v posledních 20ti mil. let. V současnosti se ovšem objevují informace o tom, že již první přesličky touto ochrannou funkcí disponovaly. Což znamená, že vývoj probíhal 400 mil. let. Rostlina je tvořena jednotlivými buňkami, do kterých vstupuje koloidní roztok oxidu křemičitého a dochází k vytváření tzv. fytolitů (viz. obr. 4). Fytolity jsou různých velikostí a tvarů, podle typu rostliny a dokáží se v zemi zachovat až 13 000 let. Velmi často se v rostlinách s oxidem křemičitým vyskytuje i vápník. Ten sám o sobě podporuje růst rostliny, nachází se v různých částech a prodlužuje růstové buňky. ^{58, 59, 60, 61}



Obr. 4: Snímek fytolitů, identifikovaných v přesličce rolní (foto SEM – TUL).

3.3.2. Způsoby izolace biogenního oxidu křemičitého z rostlin

Získávání nanočástic z rostlinných materiálů se stává poslední dobou stále více diskutovaným a zkoumaným tématem. Bohužel však více ve světě, nežli u nás. Jsou známy speciální biotechnologické procesy, kterými lze získávat například nanočástice zlata z mikroorganismů, které jsou schopny je absorbovat.

Na základě rozsáhlé rešerše lze říci, že se čistý biogenní oxid křemičitý může z rostlin získat dvoustupňovým procesem. Prvním krokem tohoto procesu je odstranění všech doprovodných iontů, kterými jsou Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} atd. K jejich odstranění se využívá nejčastěji několikahodinového varu v kyselině chlorovodíkové, citrónové nebo sírové. Tento proces však neumožňuje kompletní odstranění celulózy, která je s částicemi oxidu křemičitého velmi silně spojena. Chemicky rozložené rostlinné části je nutné usušit a následně spálit. Spálením zmíněnou celulózu odstraníme a získáme bílý prášek, tedy oxid křemičitý, jehož velikost částic a čistota se liší v závislosti na provedené metodě.^{61, 62}

Další možností pro získání nanočástic biogenního oxidu křemičitého je využití rozkladu rostlinného materiálu v mikrovlnném mineralizátoru za přítomnosti koncentrované kyseliny dusičné, lučavky královské nebo peroxidu vodíku. Rozklad lze provádět podle patentové přihlášky „Metoda získávání nanočástic biomorfního oxidu křemičitého z rostlinných částí charakteristických jejich vysokým obsahem“.⁴⁷ Tato metoda má 2 zásadní přednosti. Dochází k úplnému rozkladu ve velmi krátké době, cca 20 minut, a odstranění celulózy i doprovodných prvků proběhne během jedné operace. Není proto nutné následné spálení, ale pouze promytí a poté sušení získaného prášku.

3.3.3. Metody analýzy biogenního oxidu křemičitého

Chování a vlastnosti nanočástic ovlivňuje například jejich velikost a tvar, funkční skupiny, porozita, stabilita, atd. Stejně jako jsou různé nanočástice, jsou různé i metody k jejich analýze – optická mikroskopie, elektronová mikroskopie (SEM, TEM), fotoelektronová spektroskopie, termogravimetrická analýza a mnoho dalších.



Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) je obecně využívána pro zobrazení rozložení částic v rostlinném materiálu a velikosti jednotlivých částic. Transmisní elektronový mikroskop (TEM), poskytne informace o velikosti, tvaru a struktuře nanočástic. Součástí SEM hodnocení může být také chemická analýza (EDX) pro přehledovou identifikaci chemického složení. Analýzu organických sloučenin a anorganických látek umožňuje termogravimetrická analýza (TG) ve spojení s infračervenou mikroskopií (FTIR).^{62, 63}

3.3.4. Využitelnost nanočástic biogenního oxidu křemičitého

Biogenní oxid křemičitý se dostává do lidského organismu spolu s řadou potravin a nápojů. Mezi nejznámější patří cereální potraviny, banány, sušené plody, pivo a minerální vody.

Přítomnost křemíku je pro lidský organismus velmi důležitá, protože souvisí s růstem a vývojem kostí, tkání, cév a chrupavek. Funkce křemíku není dosud zcela objasněna, ale podobně jako v rostlinných systémech, jeho přítomnost v těle člověka podporuje tvorbu kolagenu, na něhož se váží částice hydroxyapatitu. Důležitost křemíku je zkoumána v souvislosti s osteoporózou a Alzheimerovou chorobou.^{64, 65, 66, 67}



4. Experimentální část

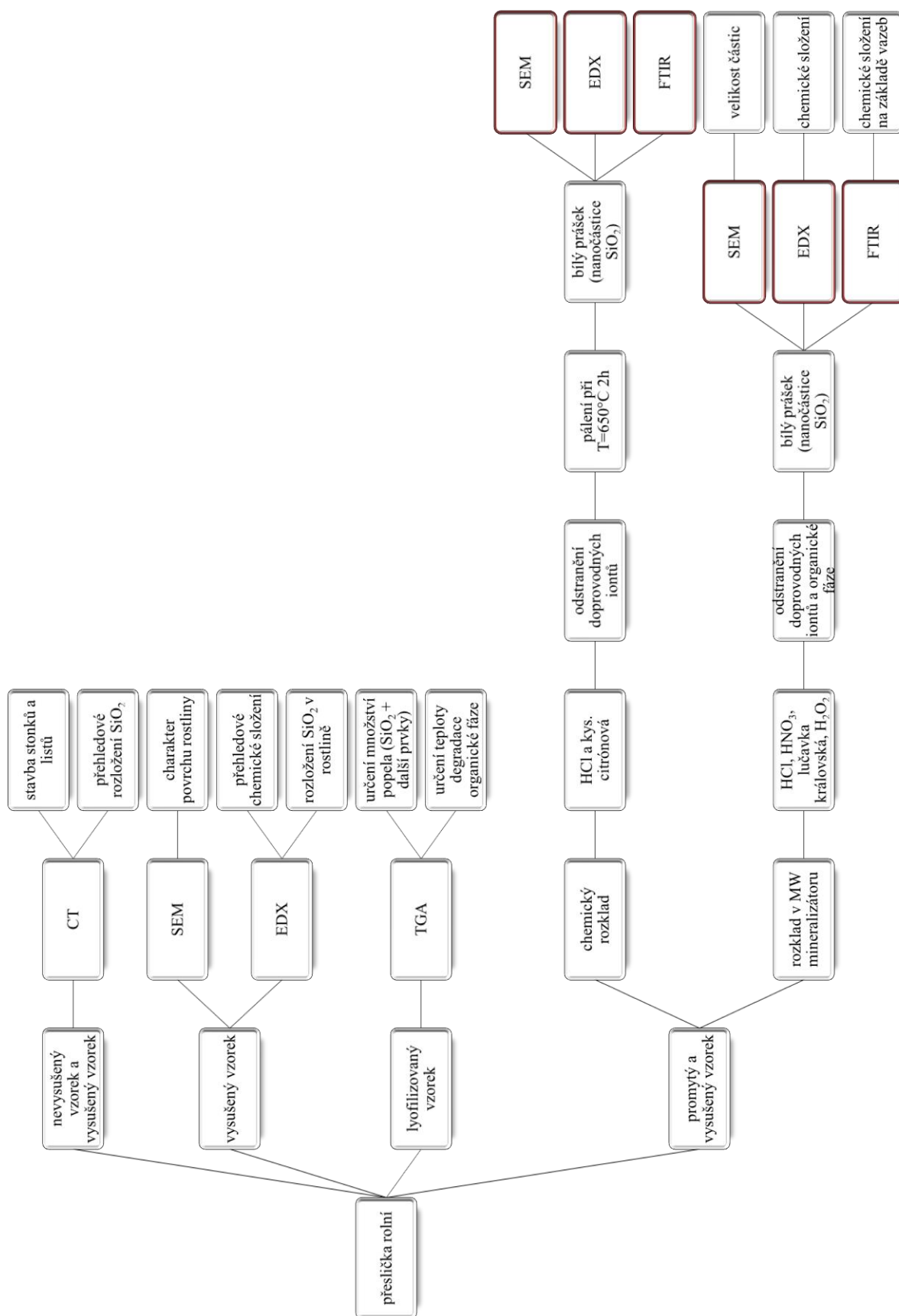
Postup experimentů byl volen tak, aby zobrazil vzorek přírodního původu od jeho povrchu až k samotným nanočásticím. Cílem je poukázat na přítomnost oxidu křemičitého v rostlině a popsat, jakými metodami lze tyto částice zviditelnit, charakterizovat a separovat. Použitými metodami tedy postupujeme z povrchu rostliny do vnitřní stavby a struktury. Každé měření bylo provedeno minimálně třikrát.

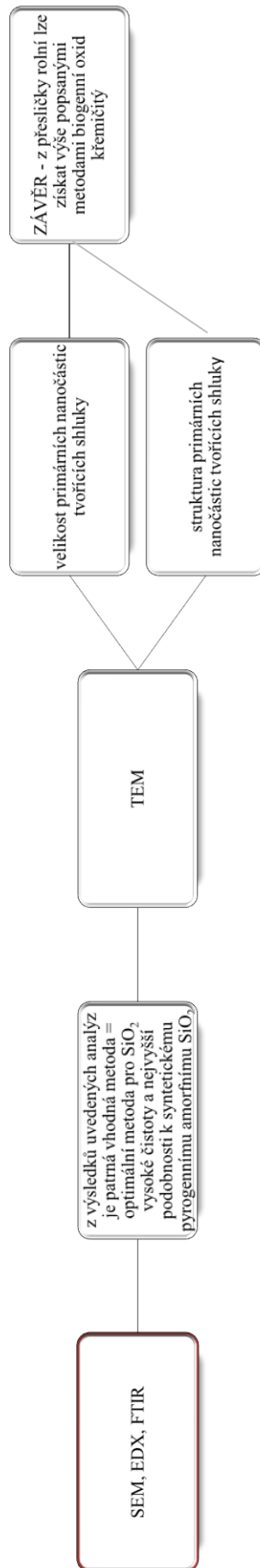
4.1. Použité materiály

Pro experimenty byla vybrána přeslička rolní (*Equisetum arvense*), a to nejen pro její snadnou dostupnost a běžný výskyt i v České republice, ale také pro její složení. To je charakteristické poměrně vysokým obsahem oxidu křemičitého, pro který je řazena mezi rostliny léčivé.^{15,16,17}

Návrh experimentů a postup prací je schematicky naznačen na stranách 25 a 26.







4.1.1. Přeslička rolní

Přeslička rolní (*Equisetum arvense*) (viz. obr. 5) patří mezi jedny z nejstarších rostlin, které se na naší planetě vyskytují již od prvohor. Patří do čeledi přesličkovitých – výtrusných vytrvalých bylin. Je také jedním z druhů rostlin, jejichž nadzemní rostlinné části obsahují křemík ve formě oxidu křemičitého. Přeslička rolní dorůstá výšky až 70 cm a vytváří 2 typy lodyh. Jarní lodyha je světle hnědá a je ukončena výtrusnicovým klasem (10 – 40 mm dlouhým), ve kterém dozrává velké množství drobných kulovitých výtrusů. Po jejím uschnutí vyrůstá zelená lodyha letní, která je neplodná, ale bohatě větvená (10 – 70 cm vysoká). Obě lodyhy jsou zpravidla článkovité, křehké, rýhované a obsahují lodyžní pochvy.^{15,16,17}

Obecně jí vyhovují vlhká místa s vysokou hladinou spodní vody, břehy, půdy s vyšší kyselostí a louky. Výjimečně ji najdeme i na suchých místech. Zaplaví – li půdu 1 m vysoká vrstva bahna, dokáže přeslička prorůst jako jedna z prvních rostlin (skutečnost z roku 1936 – USA, stát Vermont). Přeslička rolní je rozšířena po celém světě. Nejvíce však v Evropě, střední Asii, severní Americe a Novém Zélandu. V ČR se vyskytuje od nížin až do horských poloh.^{15,16,17}



Obr. 5: Snímek přesličky rolní.¹⁵

Přeslička rolní je přínosnou rostlinou pro člověka a byla ke studiu vybrána i pro svoji zajímavou konstrukci, vzhled a strukturu. Už na první pohled, a pouhým

okem, je vidět, že lodyha neboli stonek (viz. obr. 6) je oporou pro přeslenovitě větvené listy či větvičky (viz. obr. 7).



Obr. 6: Přeslička rolní – lodyha s místem napojení na další segment. ¹⁶

Obr. 7: Přeslička rolní – listy a jejich přeslenovité napojení k lodyze. ¹⁷

Vzorek přesličky rolní byl získán sběrem v České republice. Pro experimentální měření a analýzy byly použity lodyhy (stonky) a listy (větvičky). Část získaných vzorků byla volně ponechána na vzduchu, aby došlo k jejich pozvolnému vyschnutí a část vzorků byla použita na okamžitou analýzu (nevysušený stav).

4.1.2. Použité chemické látky

Pro chemické procesy byly použity následující látky: pro rozklad vzorku kyselina chlorovodíková, kyselina citrónová, kyselina sírová, pro rozklad vzorku v MW reaktoru kyselina dusičná, lučavka královská, peroxid vodíku. Všechny použité chemikálie byly zakoupeny u společnosti Fisher Scientific, spol. s.r.o.

4.2. Příprava vzorků pro následné analýzy

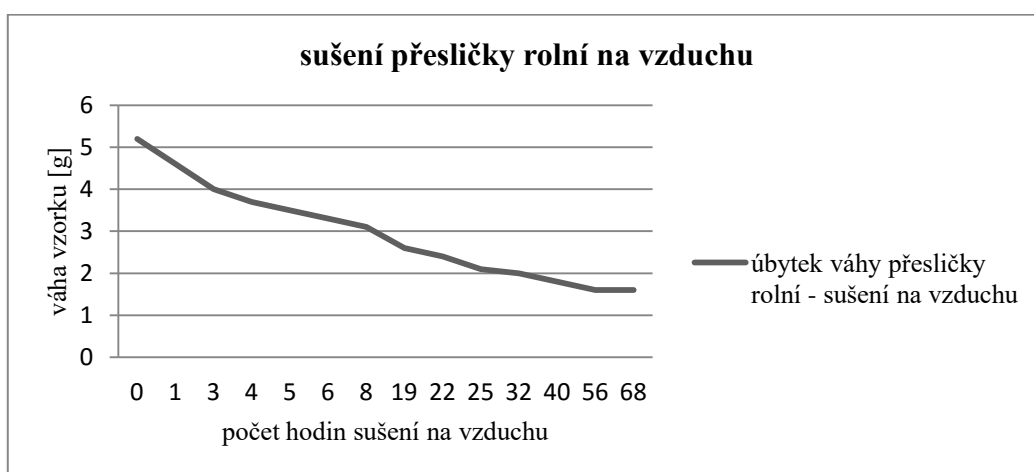
Vzorky přesličky rolní v surovém (nevysušeném) stavu (viz. obr. 8) byly po nasbírání uzavřeny v plastových nádobách, aby nedošlo k jejich okamžitému vysychání a mohly být využity pro zobrazení stavby stonků a listů na počítačovém tomografu (CT). Pro všechny další experimenty byly využívány vzorky vysušené, lyofilizované, popřípadě promyté a vysušené.



Obr. 8: Volně vysychající vzorek částí přesličky rolní.

4.2.1. Sušení vzorků na vzduchu

Sušení probíhalo při normální laboratorní teplotě cca 23 °C a běžné relativní vlhkosti přibližně 60 % po dobu několika dní (viz. obr. 9). Je důležité si uvědomit, že obsah vody v rostlině je poměrně velký, což demonstruje následující grafická závislost změny hmotnosti vzorku v čase (viz. graf 1).



Graf 1: Závislost úbytku hmotnosti rostlinné části v čase – vysychání rostliny při běžných laboratorních podmínkách.

Jednoduchým výpočtem tedy dojdeme k závěru, že hmotnost vzorku přesličky klesla za necelé 4 dny o 70 %. Jinými slovy, 70 hmotnostních % přesličky rolní tvořila voda a z výchozího množství 5,2 g bylo získáno 1,6 g sušiny. Ztráta vody byla tedy značná a lze ji vysvětlit také změnu tvaru buněk, tedy zborcení jejich stěn. Změna tvaru rostlinného vzorku byla poprvé pozorována na CT, kdy byl vidět jasný průřez stonku

u přesličky čerstvé a zborcený tvar u přesličky vysušené. Vysušené vzorky byly použity pro SEM a EDX analýzu.



Obr. 9: Vzorek přesličky rolní po sušení na vzduchu.

4.2.2. Lyofilizace

Lyofilizace (vakuové zmrazování) je metoda sušení vlhkých vzorků materiálu. Princip metody je založen na sublimaci zmrzlé vody při nízkém tlaku a teplotě. Nedochozí k přímému přechodu vody z kapalného do plynného skupenství, což bývá častokrát příčinou poškození sušeného vzorku materiálu. Při lyofilizačním procesu se využívá kapalného dusíku. Tento proces sušení je vhodný hlavně pro materiály, které nesnesou vyšší teplotu a u kterých chceme zachovat jejich strukturu, která se při ochlazování nemění. Metoda se využívá nejvíce ve farmaceutickém a biotechnologickém procesu. Uplatnění má také při sušení potravin či záchraně starých knih a dokumentů.⁴⁶

Vzorky přesličky rolní byly vysušeny ve vakuu při teplotě $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ a proces trval 48 hodin (viz. obr. 10). Následovalo rozmělnění vzorků v třecí misce a přesátí přes síto o velikosti ok $250\text{ }\mu\text{m}$. Lyofilizované vzorky byly připraveny zejména pro analýzu TGA a FTIR.



Obr. 10: Lyofilizátor s vloženými vzorky přesličky rolní. Vzorky pro TGA analýzu.

4.2.3. Sušení vzorků v sušárně

Vzorky přesličky rolní byly po chemickém přečištění sušeny. Sušení vzorků v laboratorní sušárně Memmert UF 30^{plus} (viz. obr. 11) probíhalo ve všech případech při teplotě 60 °C po dobu přibližně 3 hodin.



Obr. 11: Laboratorní sušárna Memmert UF 30^{plus}.

4.2.4. Pyrolýza vzorků

Spálení vzorků po chemickém přečištění, bez použití mineralizátoru, proběhlo v laboratorní peci při teplotě 650 °C. Náběh teploty při spalování byl 10 °C/min a celkový čas byl 2 hodiny. Teplota spalování byla určena na základě TGA analýzy.

4.3. Použité metody

Metody použité pro hodnocení vzorků přesličky rolní jsou popsány v souladu se schematickým návrhem experimentů tak, aby byl zřejmý postup jejich realizace. Jednotlivé hodnotící metody, které na sebe navazují a vzájemně se doplňují, jsou popsány níže.

4.3.1. Počítačová tomografie

Pro analýzu a charakterizaci stavby vysušených i nevysušených vzorků lodyhy a listů přesličky rolní, základní přehledové rozložení oxidu křemičitého v rostlině a tvorbu 3D obrazu jejich stavby byl využit stolní mikrotomografický přístroj SKYSCAN 1272 (viz. obr. 12). Přístroj skenuje objekt ve formě 2D obrazů a poté pomocí speciálních rekonstrukčních softwarů získává obraz 3D. Přístroj využívá rentgenového záření. Výkon rentgenky je 10 W, detekční kamera má 16 Mp a je schopna dosáhnout rozlišení 0,35 μm . Vzorek do SKYSCAN 1272 může být maximálně 70 mm vysoký a 70 mm v průměru. Byly hodnoceny vzorky jak nevysušené tak vysušené.



Obr. 12: Stolní mikrotomografický přístroj SKYSCAN 1272.

4.3.2. Rastrovací elektronová mikroskopie

Rastrovací elektronová mikroskopie (REM, SEM) vznikla v podstatě jako doplněk světelné mikroskopie pro pozorování masivních a neprozařitelných vzorků. Jedná se o jednu z nejvšestrannějších metod na pozorování a analýzu mikrostruktury tuhých látek. Svazek primárních elektronů prochází elektronovou

optickou soustavou a cívkami řádkovacího systému je vychylován tak, že řádek po řádku přejíždí vymezenou plochu povrchu vzorku. V každém bodě povrchu dochází ke zmíněným fyzikálním jevům a z detektoru se zachycený signál přenáší na monitor PC. Napětí bývá v desítkách kV a zvětšení v řádech desetitisíců. Dosahujeme vysoké hloubky ostrosti a vysoké rozlišovací schopnosti. Vzorek musí být elektricky vodivý. Nevodivé vzorky se napařují uhlíkem nebo kovem (zlato, platina). Velikost vzorku je omezena velikostí tubusu.^{43,44,45}

Rastrovací elektronový mikroskop SEM ZEISS ULTRA PLUS (viz. obr. 13) byl použit pro charakterizaci povrchu a chemickou analýzu lodyhy (stonku) i listů (větviček) přesličky rolní, a to jak před chemickými úpravami, tak i po nich.

Cílem práce na SEM bylo zmapovat detailně povrch jednotlivých částí rostliny a určit v nich rozmístění oxidu křemičitého. Dále stanovit velikost částic SiO_2 získaných jednotlivými úpravami. Pozorován byl povrch, lomové plochy a částice jednotlivých vzorků.

Pro práci na SEM byly použity výhradně vysušené vzorky stonku a větviček. Po upevnění na terčíky (viz. obr. 14) byla většina vzorků napařena tenkou vrstvou platiny o tloušťce 1 nm až 3 nm (viz. obr. 15). Upevnění bylo zajištěno pomocí uhlíkové oboustranně lepicí pásky.



Obr. 13: Rastrovací elektronový mikroskop SEM ZEISS ULTRA PLUS.



Obr. 14: Ukázka upevnění vzorků na terčíky pomocí uhlíkové pásky.



Obr. 15: Napaření vzorků tenkou vrstvou zlata nebo platiny – napašovačka QUORUM Q150 R ES.

4.3.3. Chemická analýza

Rozložení oxidu křemičitého a identifikace doprovodných prvků byla provedena chemickou analýzou tzv. elektronovou mikroanalýzou, která je označovaná jako EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

Analýza složení či zastoupení jednotlivých prvků ve vzorcích přesličky rolní byla součástí měření na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Ten byl vybaven analytickým programem firmy Oxford Instruments, díky němuž bylo možno určit chemické složení mikročástic nebo nanočástic.

Na základě přehledové chemické analýzy bylo zjištěno, že vzorky přesličky rolní obsahují mimo organické fáze (celulóza, hemicelulóza) a oxidu křemičitého (SiO_2) také

doprovodné ionty (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , atd.), které jsou důležité z hlediska růstu rostliny. Tyto doprovodné ionty bylo potřeba pro získání a pozorování nanočástic oxidu křemičitého odstranit. Odstranění doprovodných iontů bylo provedeno pomocí chemického přečištění ve vybraných kyselinách a také za použití mikrovlnného mineralizátoru. Výsledkem rozkladu všemi metodami byl bílý prášek, který byl pozorován na SEM v kombinaci s EDX a FTIR analýzami. Tvar, velikost částic a jejich struktura stanoven také pomocí TEM.

4.3.4. Termogravimetrická analýza

Jedná se o metodu termické analýzy, která umožňuje sledovat změny hmotnosti vzorku v závislosti na čase a teplotě. Termogravimetrii považujeme za jednu z nejdůležitějších fyzikálně-chemických metod, pomocí které jsme schopni analyzovat široké spektrum materiálů (polymery, kompozity, farmaceutika, potraviny, organické látky, atd.). Principem analýzy je podrobení vzorku materiálu tepelnému namáhání a sledování změn vlastností materiálu (teplota, hmotnost, rozměry, atd.).



Obr. 16: TGA analýza.

Výsledkem měření je termogravimetrický záznam, tedy křivka zobrazující úbytek hmotnosti vzorku v závislosti na čase či teplotě. Je možno určit tepelnou nebo teplotně-oxidační stabilitu vzorku a pomocí analýzy jednotlivých kroků degradace materiálu stanovit obsah vlhkosti, anorganické a organické hmoty. Dále stanovit časovou stabilitu materiálu při dané teplotě. První derivací této křivky (DTG) lze dostat lepší rozlišení jednotlivých procesů.^{25, 26, 27}

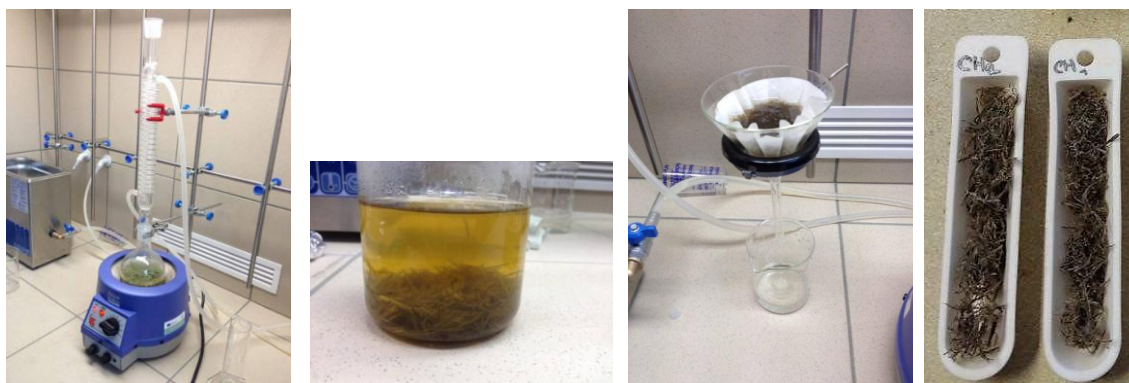
TGA analýza byla využita k určení teploty, při které byla přeslička rolní později spálena po chemickém přečištění.

Je třeba mít na paměti, že průběh měření a následné výsledky může ovlivnit řada faktorů. Mezi ně patří například množství vzorku, velikost částic vzorku, rychlost ohřevu, citlivost vah, vlhkost okolního prostředí, tepelná vodivost vzorku, přenos tepla, zvolená atmosféra, atd. Pro analýzu TGA byl v experimentu použit lyofilizovaný vzorek přesličky rolní. Rychlost ohřevu stanovena cca 10 °C/min a použita atmosféra syntetického vzduchu. Analýza trvala přibližně 90 minut.

4.3.5. Chemické přečištění vzorků

Vzorky, promyté a vysušené v sušárně, byly upraveny chemickým přečištěním v různých kyselinách – respektive byly z nich odstraněny nežádoucí doprovodné ionty. Rozklad byl proveden kyselinou chlorovodíkovou (HCl) a kyselinou citrónovou (C₆H₈O₇). Na analytických vahách byly odváženy 2 g suché přesličky rolní. Ta byla vložena do baňky s 10 % HCl a při konstantní teplotě 110 °C se vařila 2 hodiny. Systémem reflux (viz. obr. 17) byla zajištěna konstantní desetiprocentní koncentrace kyseliny chlorovodíkové – výpary z baňky se vzorky neunikaly do okolí, ale obíhaly celým systémem. Bez tohoto systému by se koncentrace během varu snižovala vlivem úniku do okolní atmosféry. Po tomto procesu následovalo proplachování vzorků milipore vodou (čistší, než voda destilovaná) do té doby, dokud nebylo dosaženo hodnoty pH 6 – 7. Hodnota pH byla po každém propláchnutí zkontrolována pomocí lakmusových papírků. Posledním krokem bylo sušení vzorků v laboratorní sušárně. Takto byly odstraněny doprovodné prvky, ale ne fáze organická (celulóza, hemicelulóza). Z toho důvodu byly vzorky podrobeny pyrolýze (spálení). Stejný postup byl zvolen pro rozklad v 10 % kyselině citrónové.

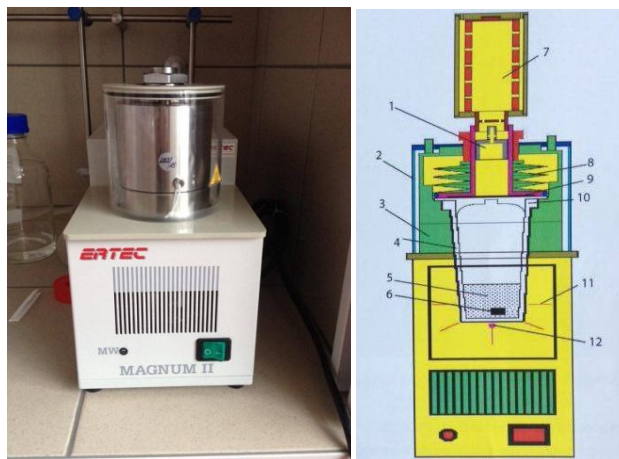




Obr. 17: Proces chemického přečištění – var v kyselinách – produkt před filtrací – filtrace – vzorek po přečištění určený ke spálení.

4.3.6. Mikrovlnný mineralizátor

Mikrovlnný reaktor MAGNUM II (viz. obr. 18) je laboratorní přístroj, pomocí kterého je možné rozložit nejrůznější organicko-anorganické vzorky. Rozklad je urychlen pomocí mikrovlnné energie za zvýšené teploty a tlaku. Ke zvýšení teploty a nárůstu tlaku dochází v důsledku pohlcování mikrovln nejčastěji ve směsi kyselin nebo solí.



Obr. 18: Mikrovlnný reaktor MAGNUM II (popis: 1 – tlumič, 2 – plastový kryt, 3 – ocelový tlakový plášť s vodním chlazením, 4 – reakční nádobka, 5 – reagentie, 6 – vzorek, 7 – filtr/lapač výparů, 8 – pružiny pro měření tlaku, 9 – tlaková membrána, 10 – víčko, 11 – mikrovlnná energie soustředěná na dno nádobky, 12 – měření teploty).

Mineralizátor umožnil odstranit nežádoucí doprovodné ionty (sodík, draslík, vápník, hořčík, hliník) a organickou fází (celulóza, hemicelulóza, lignin) během

jednoho procesu. To je nutné pro získání nanočástic biogenního oxidu křemičitého, které v přírodním kompozitním systému plní z mechanického hlediska funkci výztuže. Na rozdíl od chemického přečištění, kde bylo nutné provést více kroků, byl proces jednokrokový a mnohem rychlejší. Samotné chemické přečištění trvalo 2 hodiny. Naproti tomu rozklad v mikrovlnném reaktoru trval 20 minut a navíc nebylo nutné následné spalování vzorků.

Přidáním anorganické kyseliny nebo směsi kyselin o vhodné koncentraci k neupraveným vzorkům přesličky rolní byl proveden rozklad. Vzorky nemusí být předem mlety ani promývány vodou nebo jinými rozpouštědly. Podmínkou není ani to, že vzorek musí být suchý, jako byl v případě popisovaného experimentu. Podstatou rozkladu organické fáze a odstranění nežádoucích doprovodných iontů jsou oxidačně-redukční reakce, kterých bylo dosaženo působením kyseliny chlorovodíkové, dusičné, lučavky královské a peroxidu vodíku. Pro rozklad 0,2 g vzorku přesličky rolní s vysokou koncentrací oxidu křemičitého bylo použito nejprve 10 ml 10 % kyseliny chlorovodíkové a také 10 ml peroxidu vodíku. Pro rozklad 0,5 g vzorku bylo použito 10 ml 65 % kyseliny dusičné a také 10 ml lučavky královské (směs 3 díly 65 % kyseliny dusičné + 1 díl 35 % kyseliny chlorovodíkové). Každý z provedených rozkladů trval 20 minut (10 min rozklad + 10 min chlazení) v přítomnosti zmíněných kyselin za podmínek, které byly dosaženy v mikrovlnném reaktoru o výkonu 600 W až 750 W, při teplotě 190 °C až 230 °C a tlaku maximálně 55 bar (5,5 MPa). Výsledná křivka zaznamenaná pomocí PC ilustrovala, při jaké teplotě a tlaku došlo k úplnému rozkladu rostliny a jaký byl výkon zařízení.



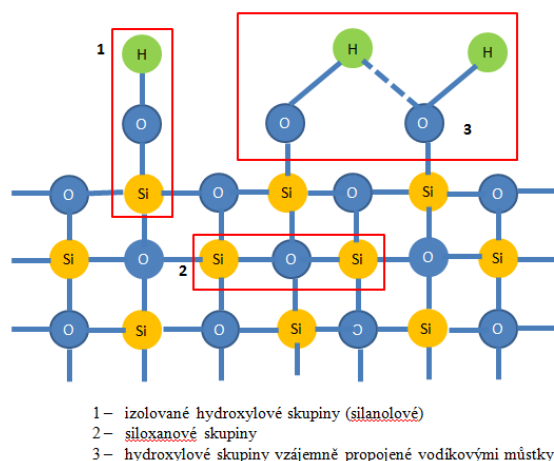
4.3.7. FTIR

FTIR (Fourier Transform InfraRed) je analytická metoda, která slouží k určení organických sloučenin a anorganických látek na základě analýzy jejich chemických vazeb ve vzorku (viz. obr. 20). Tato metoda je součástí analýzy TGA, tedy příprava vzorku je totožná.²⁸



Obr. 19: FTIR analýza.

Metoda je založena na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem. Dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením energie v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření. Energie bývá vyjadřována v procentech transmitance (T) nebo v jednotkách absorbance (A – dekadický logaritmus $1/T$). Transmitací rozumíme propustnost, kterou definujeme jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Pomocí digitalizovaných knihoven je potom možné dohledat a identifikovat neznámou analyzovanou látku.²⁸



Obr. 20: Chemická struktura oxidu křemičitého (SiO_2) – charakteristické vazby $\text{Si} - \text{OH}$ a $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$.

4.3.8. Transmisní elektronová mikroskopie

Pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) dosahujeme vysokého rozlišení při studiu struktury materiálu, částic, mřížkových poruch, atd. V podstatě se jedná o variantu elektronového mikroskopu pracujícího s velmi tenkým vzorkem. Svazek elektronů urychlených v potenciálovém poli mezi katodou a anodou prochází kondenzorem, pozorovaným vzorkem, objektivem a projektorem. Konečný obraz pozorujeme na fluorescenčním stínítku. Jak již vyplývá z názvu metody, je TEM založena na průchodu svazku urychlených elektronů stěnou vzorku. Proto musí být vzorek dostatečně tenký. Samotnou rozlišovací schopnost definujeme jako minimální vzdálenost dvou bodů, které můžeme rozpoznat jako oddělené. Čím větší je urychlovací napětí (ve stovkách kV), tím větší je rozlišovací schopnost. Dosahujeme zvětšení až v milionech.^{43,44,45}

Vzorek pro TEM musel být připraven ve formě roztoku. K 10 mg vzorku oxidu křemičitého, připraveného v MW mineralizátoru za působení kyseliny dusičné, bylo přidáno do 15 ml etanolu. Bylo třeba homogenizovat vzorek, tedy rozbít jednotlivé aglomeráty či shluky částic na co nejmenší nanočástice, aby bylo možné určit jejich velikost, tvar a strukturu. Vzniklý supernatant byl zaslán do Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů v Olomouci, kde byla provedeny analýzy, ze kterých bylo možné určit velikost primárních částic a strukturu.

5. Výsledky a jejich diskuse

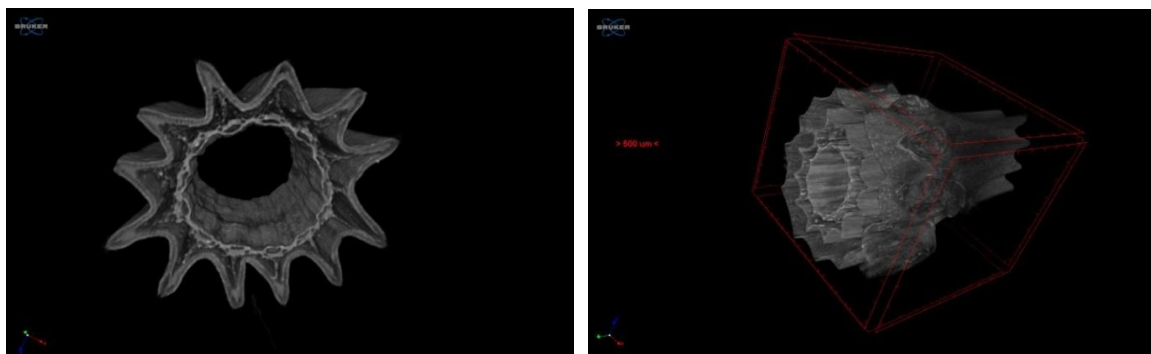
Cílem jednotlivých kroků bylo zobrazit jak stavbu, tak strukturu a povrch přesličky rolní a vytvořit ucelenou představu o tom, jak rostlinný kompozit vypadá. Bylo postupováno směrem dovnitř. Dalším krokem proto bylo zobrazení rozložení oxidu křemičitého v rostlině, o níž víme, že SiO_2 dokáže ve značné míře akumulovat. Poté byly analyzovány částice oxidu křemičitého z hlediska velikosti a vazby na organickou fázi. Byl popsán postup, jak tyto nanočástice z rostliny získat v co nejčistší formě, tedy bez doprovodných prvků a organické fáze, a určit jejich primární velikost a strukturu. Pro prezentaci bylo vybráno několik konkrétních výsledků. Všechny ostatní byly vloženy do příloh.

5.1. Stavba přesličky rolní

Představa o stavbě přesličky rolní byla získána pomocí mikrotomografu (CT). Zde byly použity vzorky vysušené i nevysušené. Detailnější zobrazení povrchu bylo provedeno na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Pro tuto metodu byly použity vždy vzorky vysušené.

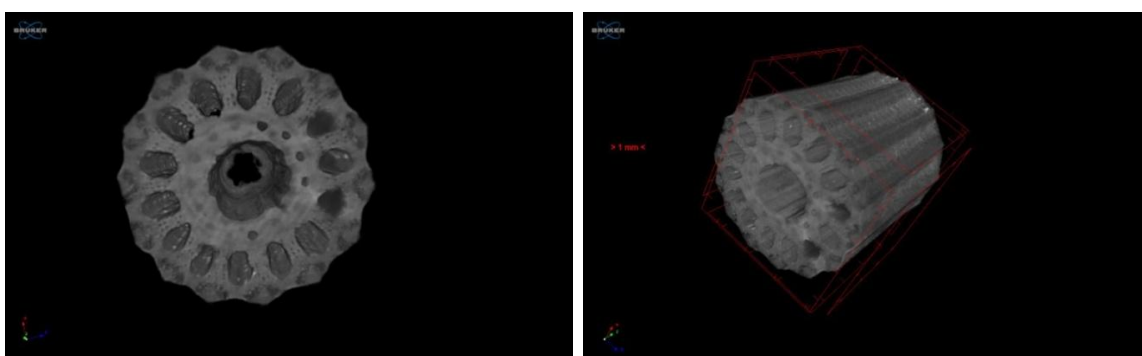
Na základě analýzy CT bylo zjištěno, že lodyha je povrchově vyztužená drobnými žebry, které můžeme cítit již pouhým dotekem. Velmi dobře jsou vidět u vysušených vzorků na obrázcích a 3D rekonstrukci z mikrotomografu (viz. obr. 21, 22). Méně patrná jsou u vzorku nevysušeného (viz. obr. 23, 24). Hodnocený vzorek má 12 žeber, která vykazují vyšší obsah oxidu křemičitého, oblasti se jeví jako světlejší, a jsou důležitá z hlediska zpevnění celé stavby rostliny. Žebra zabraňují ohýbání lodyhy. Jednotlivé segmenty na sebe navazují a v místě jejich napojení je možný ohyb i lom.





Obr. 21: Snímek lodyhy přesličky rolní vysušeného vzorku, patrných je 12 žeber.

Obr. 22: Snímek 3D rekonstrukce vysušeného vzorku lodyhy přesličky rolní s místem napojení segmentů, vzdálenost bodů na snímku je 500 μm .



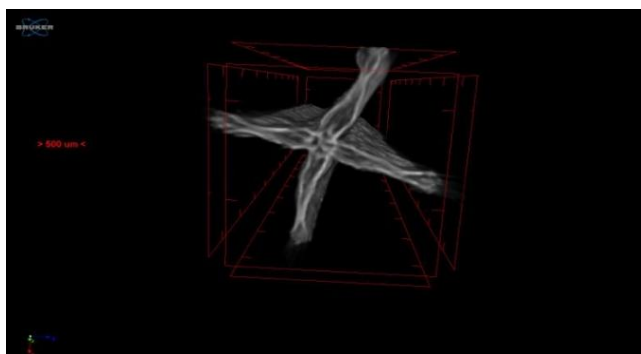
Obr. 23: Snímek lodyhy přesličky rolní nevysušeného vzorku, patrných je 12 žeber.

Obr. 24: Snímek 3D rekonstrukce nevysušeného vzorku lodyhy přesličky rolní, vzdálenost bodů je 1 mm.



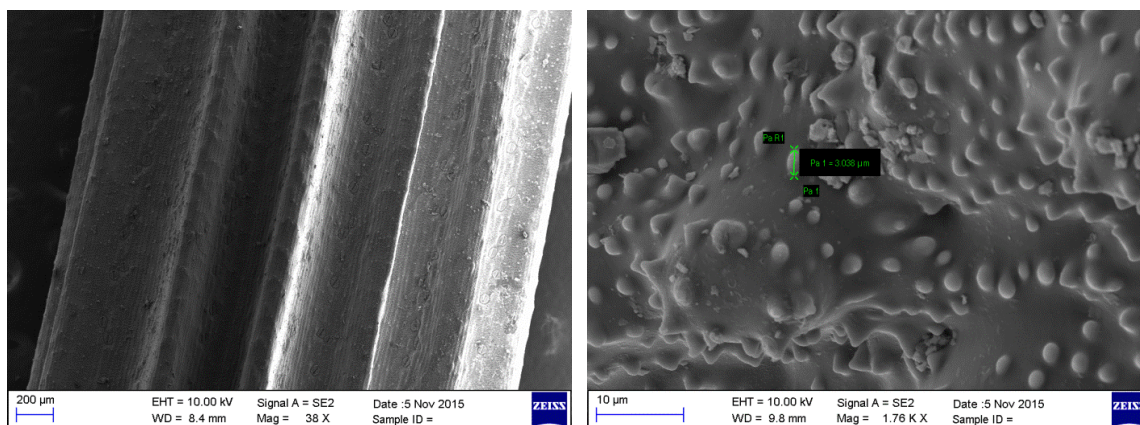
Obr. 25: Prostorová rekonstrukce nevysušeného vzorku lodyhy přesličky rolní těsně za místem napojení, bílá místa naznačují přítomnost oxidu křemičitého, vzdálenost bodů je 1 mm.

Listy přesličky rolní mají podobnou stavbu jako lodyha a jednotlivé segmenty listů na sebe navazují. Jsou vyztuženy čtyřmi žebry ve tvaru kříže (viz. obr. 26). Povrch lodyhy a konce listů mají odlišné zabarvení. To je s největší pravděpodobností způsobeno přítomností oxidu křemičitého, který přesličku rolní chrání proti napadení mikroorganismy a zpevňuje stavbu těla rostliny.



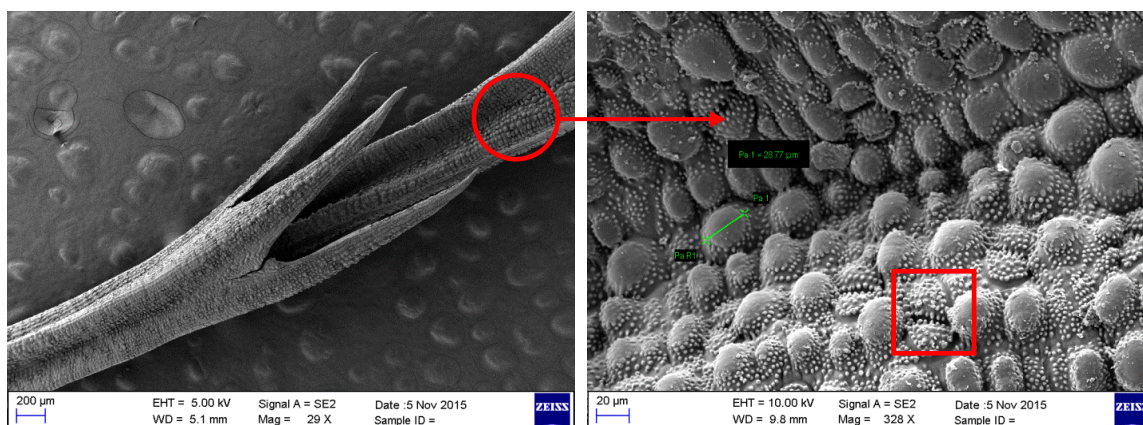
Obr. 26: Snímek 3D rekonstrukce listu vysušeného vzorku přesličky rolní, vzdálenost bodů na snímku je 500 μm .

Pohled na přesličku rolní pod rastrovacím elektronovým mikroskopem ukázal, že povrch lodyhy neboli stonku (viz. obr. 27, 28) i listů či větviček (viz. obr. 29, 30) je pokryt mikrometrovými výstupky na bázi oxidu křemičitého. Jejich velikost se pohybuje okolo 25 μm (1 nm = 0,001 μm). Při detailnějším prozkoumání bylo zjištěno, že jsou téměř pravidelně uspořádány (viz. obr. 28) a že samy o sobě také nejsou hladké. Jsou pokryty destičkami, které již nemají pravidelné uspořádání. Jejich struktura je voskovitá a chrání tak rostlinu například proti nadměrnému smáčení vodou (viz. obr. 31). Délka voskovitých destiček je přibližně 100 – 400 nm a tloušťka do 100 nm (viz. obr. 32). Jedná se o přírodně vytvořenou nanostrukturu, která zabraňuje nadměrnému smáčení povrchu rostliny vodou. Tyto destičky se dají odstranit promytím v horké vodě, alkoholu nebo acetonu s následným sušením.⁶⁹



Obr. 27: Snímek povrchu stonku přesličky rolní.

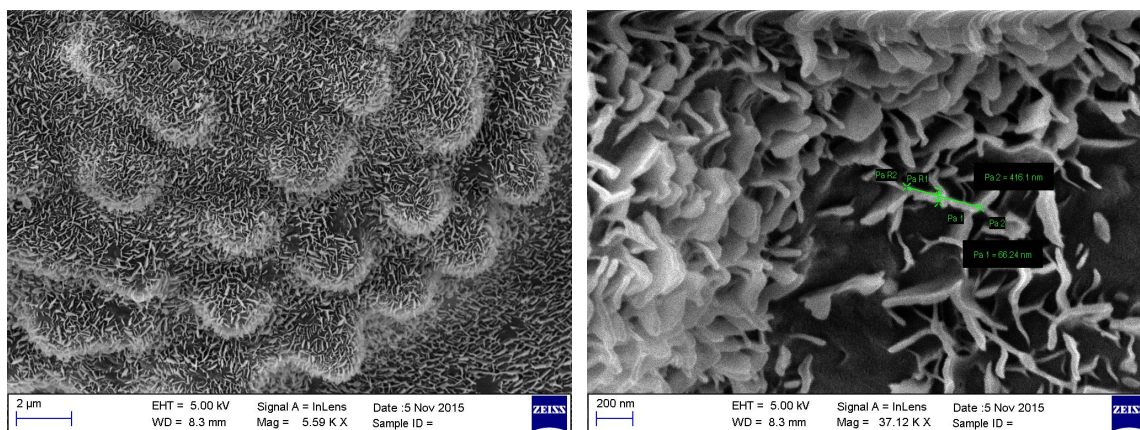
Obr. 28: Detail povrchu stonku přesličky rolní. Patrné jsou výstupky, tvořené na bázi oxidu křemičitého s vyznačením rozměru.



Obr. 29: Snímek povrchu větvičky přesličky rolní.

Obr. 30: Detail povrchu větvičky přesličky rolní. Patrné jsou výstupky tvořené na bázi oxidu křemičitého s rozměrem. Ve vyznačeném rámečku je vidět průduch rostliny.





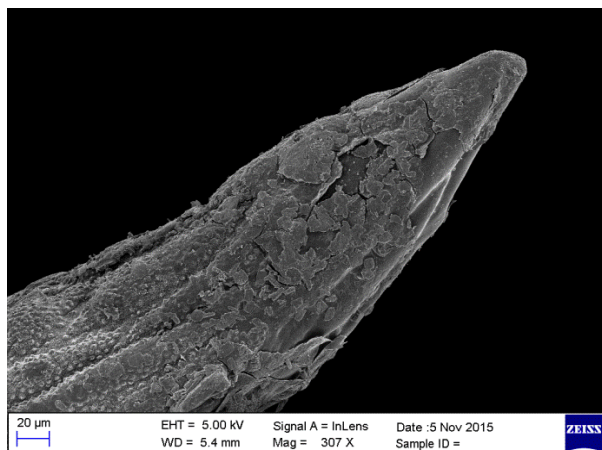
Obr. 31: Snímek povrchu výstupků na větvičce přesličky rolní. Výstupky jsou pokryty neuspořádanými voskovitými destičkami.

Obr. 32: Detailní snímek voskových destiček. Pro ilustraci jsou vyznačeny rozměry vybraných destiček.

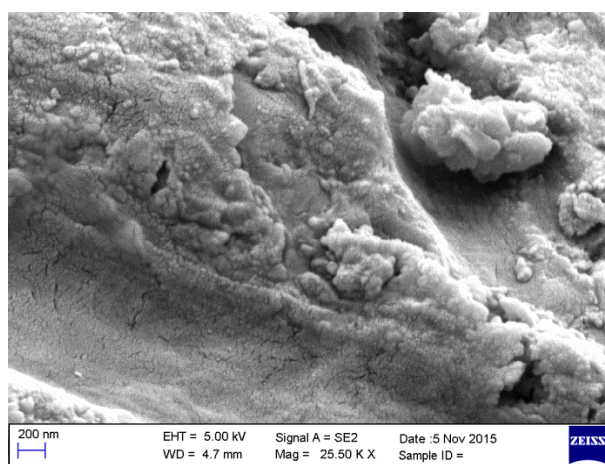
5.2. Rozložení nanočástic oxidu křemičitého v rostlině

Představa o tom, jak je oxid křemičitý v rostlině rozložen a kde se vyskytuje nejvíce, byla utvořena na základě snímků z rastrovací elektronové mikroskopie a výsledků EDX analýzy.

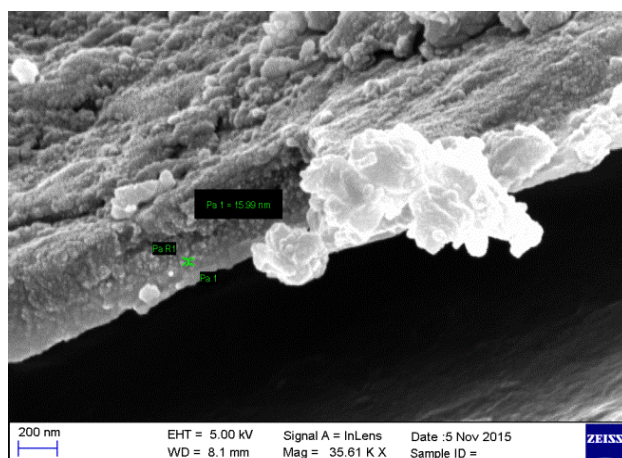
Přítomnost oxidu křemičitého, který vytváří povrchovou ochrannou vrstvu nejen u konce listů (viz. obr. 33), byla identifikována v buněčných stěnách a ještě více na povrchu rostliny. Kolem místa, kde dochází k růstu rostliny, byla koncentrace SiO_2 větší, než jinde. Je to pravděpodobně proto, že toto místo je potřeba nejvíce chránit v průběhu růstu. Samotný povrch není hladký a celistvý (viz. obr. 34). Proto je koncentrace oxidu křemičitého v různých místech přesličky rolní rozdílná (viz obr. 40 + tab. 1). Oxid křemičitý se nachází zejména na povrchu rostliny (ať už více nebo méně). Naopak uvnitř struktury je ho výrazně méně (viz. obr. 36, 37). To bylo zjištěno i EDX analýzou, přesněji grafickým znázorněním jednotlivých prvků v povrchu stonku rostliny (viz. obr. 38, 39). Ve všech rostlinných částech se mimo SiO_2 nachází také doprovodné prvky, jako jsou sodík, draslík, hliník, železo, hořčík a vápník, které jsou důležité pro růst a funkci rostliny.



Obr. 33: Snímek špičky větvičky přesličky rolní. Je zde vidět ochranná vrstva na bázi oxidu křemičitého.

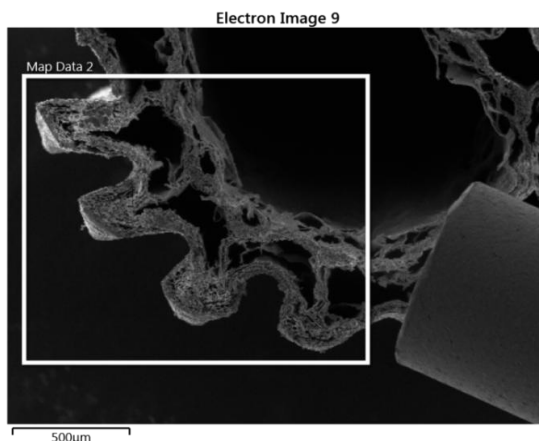


Obr. 34: Detail povrchu ochranné křemíkové vrstvy na špičce větvičky přesličky rolní.

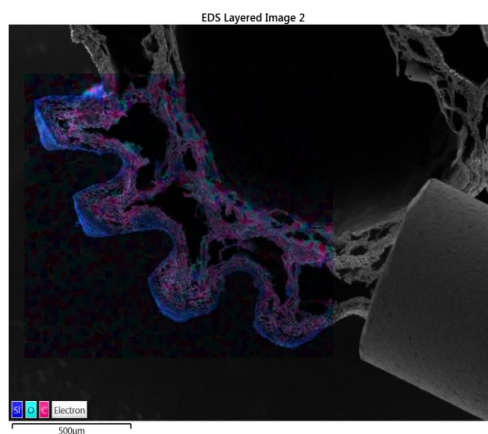


Obr. 35: Snímek lomové plochy větvičky, na kterém je vidět, že je tvořena jednotlivými částicemi o velikosti v desítkách nanometrů.

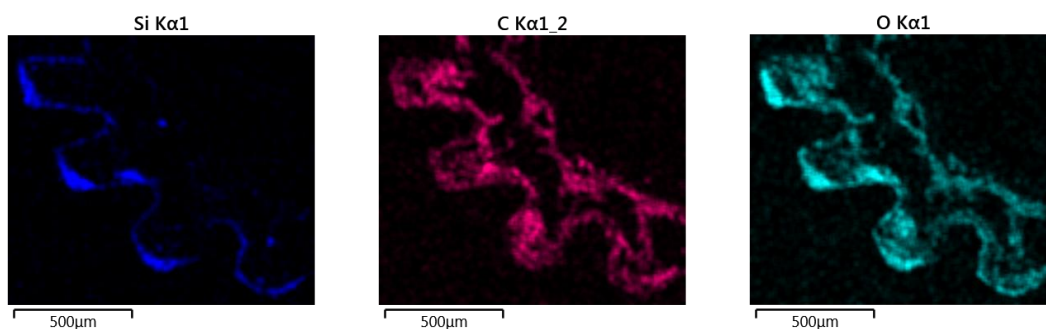




Obr. 36: Snímek lomové plochy stonku. Je patrná přítomnost žebér, které stonk vyztužují.

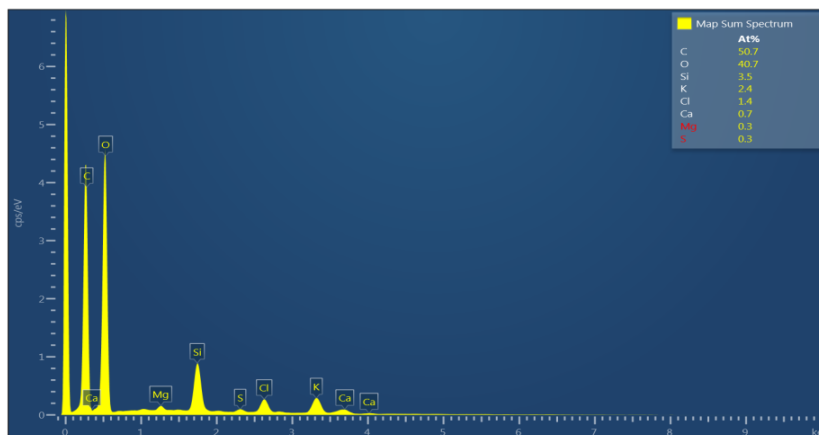


Obr. 37: Přehledový snímek lomové plochy stonku z EDX analýzy. Je ukázána koncentrace nejvíce zastoupených prvků Si, O, C.

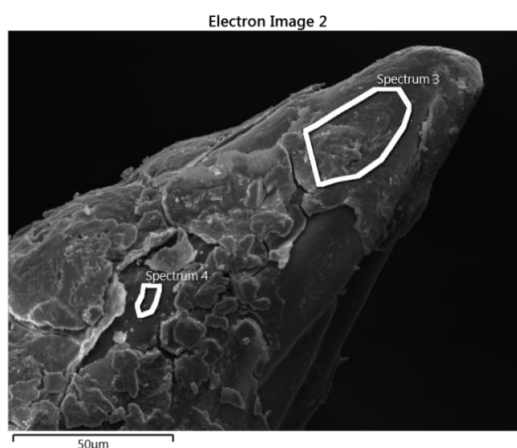


Obr. 38: Analýza pro stanovení rozložení nejvíce zastoupených prvků, které byly v dané části stonku rostliny identifikovány. Na snímcích z EDX analýzy řezu stonku je patrné, že SiO_2 se nachází zejména v povrchu.





Obr. 39: Výsledek EDX analýzy určující prvky, které lze v hodnocené části stonku rostliny nalézt.



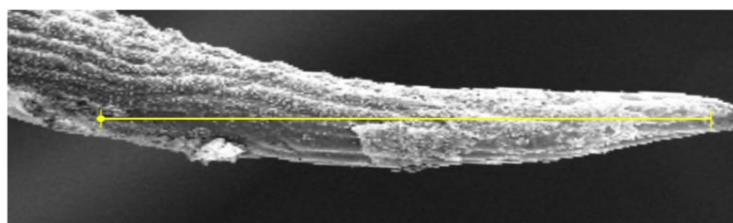
Obr. 40: Snímek špičky větvičky přesličky rolní s vyznačenými spektry, ve kterých byla EDX analýzou hodnocena koncentrace oxidu křemičitého (viz. tab. 1).

Rozložení je nerovnoměrné.

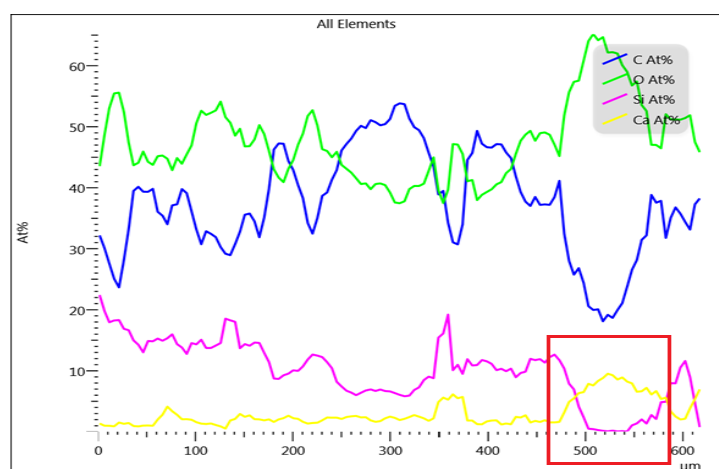
Tab. 1: Tabulka procentuálního zastoupení jednotlivých prvků pro 2 různá místa na špičce větvičky přesličky. Vyšší zastoupení oxidu křemičitého je patrné na konci větvičky.

| Atomární % | C | O | Mg | Si | S | Ca | Total |
|------------|-------|-------|------|------|------|------|--------|
| Spektrum 3 | 42,11 | 42,89 | 0,04 | 9,93 | 2,05 | 2,97 | 100,00 |
| Spektrum 4 | 53,67 | 35,76 | 0,16 | 7,09 | 0,22 | 3,10 | 100,00 |

Zjištění, že stonky i větvičky přesličky rolní jsou povrchově chráněny vrstvou oxidu křemičitého, který rostlinu zároveň vyztužuje, byl potvrzen chemickou lineární analýzou. Množství oxidu křemičitého se v různých místech mění. Zajímavostí je, že v místě, kde dojde k úplnému poklesu přítomnosti SiO_2 , dojde k velkému nárůstu koncentrace Ca (viz. obr. 41). Koncentrace křemíku klesne z přibližně 23 % na 1 % a naopak vápník stoupne z cca 4 % na 10 % (jedná se o atomová %) (viz. graf 2). V daném místě je tedy spíše organická fáze. Lineární chemickou analýzou bylo potvrzeno, že koncentrace SiO_2 je v různých místech rozdílná, což může být vlivem nerovnoměrnosti povrchu.



Obr. 41: Snímek špičky větvičky přesličky rolní s přímkou pro chemickou lineární analýzu (viz. graf 2).



Graf 2: Lineární chemická analýza špičky větvičky přesličky rolní s ukázkou poklesu obsahu Si, C a zvyšujícím se procentem Ca.

Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že oxid křemičitý se nachází nejvíce na povrchu přesličky rolní, a to v případě větviček i stonku, kde tvoří drobné výstupky. Jeho rozložení není ve všech místech stejné, tedy není rovnoměrné. Tyto výsledky korespondují s výsledky získanými z literárních zdrojů.⁷¹

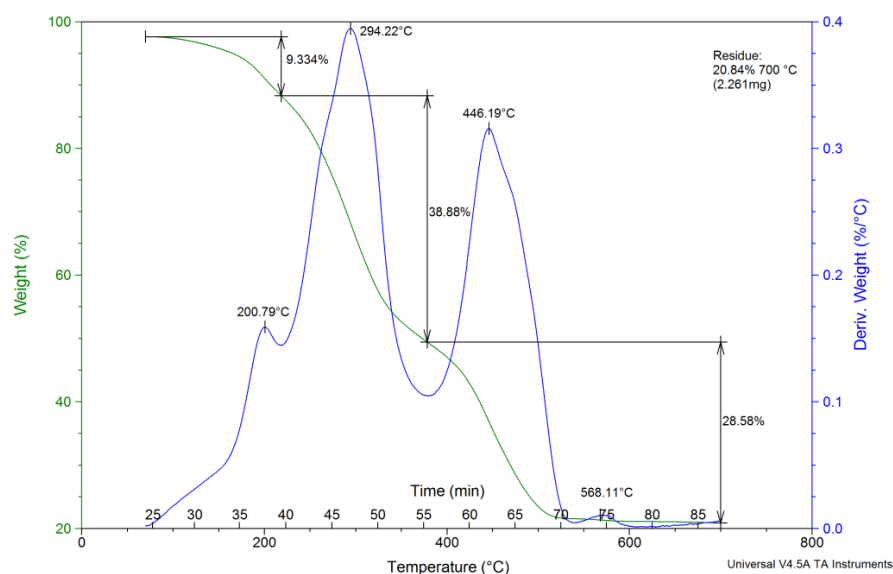


Na základě dosažených informací o přítomnosti oxidu křemičitého, doprovodných prvků a pevném propojení s organickou maticí, bylo nutné přikročit k odstranění doprovodných iontů i organické fáze.

5.3. Metodika získávání nanočástic biogenního oxidu křemičitého z rostliny

5.3.1. TGA, FTIR

U neupravovaného vzorku přesličky, mimo jeho vlastní přípravy (sušení a namletí), byly provedeny základní analýzy – rozklad (tepelná degradace) pomocí TGA a FTIR analýzy. Počáteční TGA rozklad odhalil, že v přítomnosti syntetického vzduchu došlo ke spálení všech organických látek, a to v postupných časových a teplotních intervalech. Zůstala pouze anorganická frakce = popel. Doprovodné ionty, zejména draslík a vápník, působí ve vzorku v podstatě jako „tavidla“ a snižují tavicí teplotu (294 °C). Výsledkem termogravimetrické křivky (zelená), či její zderivované křivky (modrá), byla následující fakta (viz graf 3). Během ohřevu materiálu došlo ke vzniku čtyř hlavních rozkladových produktů. Při teplotě cca 201 °C vzniklo přibližně 9,3 % jednoduché kyseliny ethanové (patrně z přítomných silic). Dále při teplotě cca 294 °C vzniklo 39 % oxidu uhličitého. V čase 55 – 70 minut degradace došlo ke vzniku 28,6 % oxidu uhelnatého, a to při teplotě přibližně 446 °C.

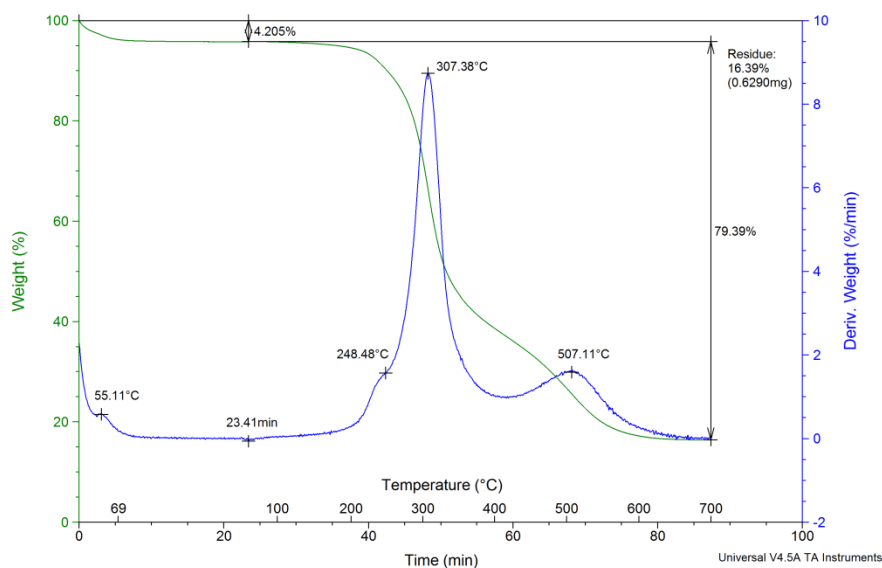


Graf 3: Výsledný graf TGA analýzy lyofilizovaného vzorku přesličky rolní.

Z původních 10,8 mg vzorků zůstalo po rozložení 2,2 mg (20,8 %) popela. Degradace byla ukončena při 700 °C, ale již po dosažení 650 °C nedocházelo k žádné změně (doba cca 80 minut). Touto analýzou byla určena teplota pro následnou pyrolýzu přečišťovaných vzorků (600 °C).

Stejná analýza byla provedena na přečištěných vzorcích přesličky.

Po odstranění doprovodných iontů z rostlinných částí pomocí kyseliny citrónové vzrostla teplota rozkladu a vzniku oxidu uhličitého z původních 294 °C na 307 °C. Materiál pro přečištění neobsahuje výše zmíněná „tavidla“. Je přítomen oxid křemičitý a zbytek organické fáze (celulózy), tedy systém je stabilnější. Proces je z technologického hlediska méně výhodný, protože tavicí teplota je vyšší. Po odstranění doprovodných iontů pomocí kyseliny chlorovodíkové ukazuje výsledný graf analogickou situaci, teplota vzrostla z 294 °C na 322 °C (viz. příloha C). Z křivek derivací je také patrný rozdíl, který souvisí s úbytkem organické fáze v důsledku přečištění. Získané výsledky se shodují s výsledky z literatury.⁵¹

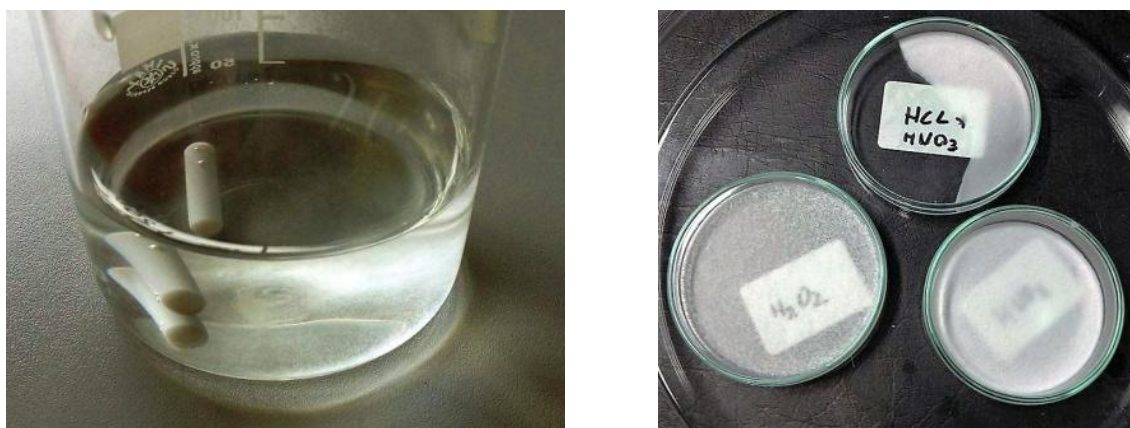


Graf 4: Výsledný graf TGA analýzy chemicky přečištěného vzorku přesličky rolní kyselinou citrónovou a následné lyofilizaci.

5.3.2. Chemické přečištění a rozklad v MW mineralizátoru

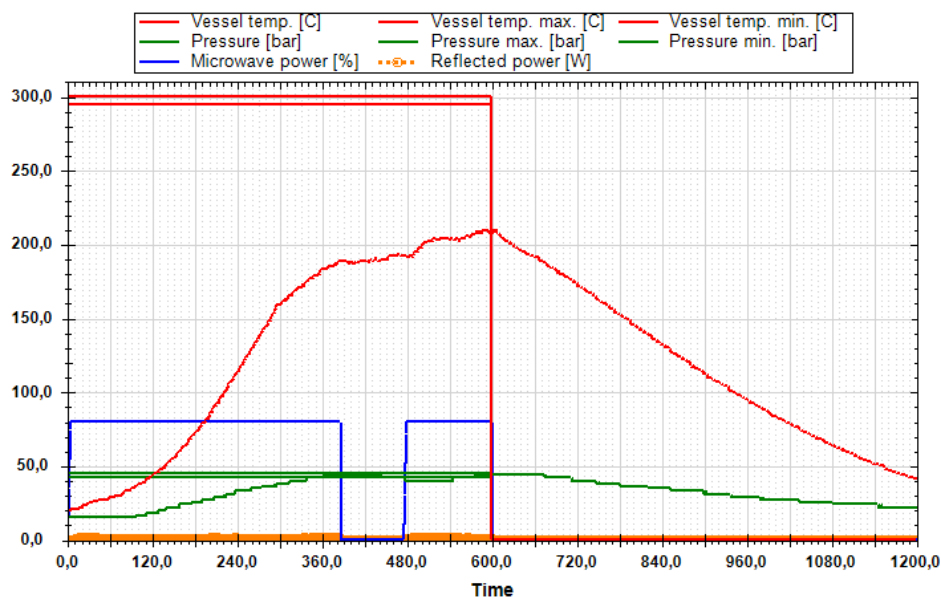
Po zdokumentování povrchu přesličky rolní pomocí CT a SEM a poté, co bylo možné si vytvořit základní představu o jejím složení pomocí EDX analýzy, TGA a FTIR analýzy, následovalo chemické přečištění vzorků, jejich pyrolýza, rozklad přesličky rolní v mineralizátoru a vysušení vzorků.

Výsledkem rozkladů v mikrovlnném reaktoru za působení kyseliny chlorovodíkové, dusičné, lučavky královské a peroxidu vodíku byl roztok, který byl zbaven organické fáze a nežádoucích doprovodných iontů. Obsahoval nanočástice oxidu křemičitého, které byly po jejich odstředění a vysušení získány ve formě prášku (viz. obr. 42).



Obr. 42: Výsledný roztok po rozkladu v mineralizátoru a výsledný vzorek po odstředění částic, tedy prášek oxidu křemičitého po rozkladu v mineralizátoru za působení kyseliny dusičné, lučavky královské a peroxidu vodíku.

Rozklad vzorku přesličky rolní (hmotnost v rozmezí 2 až 5 g) v MW mineralizátoru pomocí kyseliny dusičné (viz. graf 5) trval 10 minut, tedy 600 s (osa x). Maximální výkon mineralizátoru byl nastaven na 80 % (modrá křivka) a maximální tlak na 50 barů (1 Bar = 0,1 MPa) (zelená křivka). Rozklad byl ukončen při teplotě cca 210 °C (osa y a červená křivka). Výsledné grafy generované PC při působení dalších kyselin a peroxidu vodíku jsou v příloze B.⁴⁷



Graf 5: Rozklad přesličky rolní v MW mineralizátoru při působení kyseliny dusičné.

Působení kyseliny chlorovodíkové v mikrovlnném mineralizátoru (viz. příloha B.3) nebylo nejvhodnější metodou. Nedošlo k úplnému rozkladu, tedy k odstranění organické fáze. Výsledkem nebyl čirý roztok, jako při působení ostatních kyselin. Proto byl vzorek podroben pyrolýze.

5.3.3. Pyrolýza

Následným krokem po nedokonalém chemickém přečištění vzorků přesličky rolní bylo jejich spálení. Cílem bylo odstranit organickou fázi.

Vzorek přesličky rolní po rozkladu v mikrovlnném reaktoru za působení kyseliny chlorovodíkové byl odvážen na analytických vahách a vložen do pece, kde spalování probíhalo při 650 °C po dobu 2 hodin. Průměrná počáteční hmotnost byla 0,015 g a průměrná hmotnost po spálení byla 0,013 g. Došlo tedy k úbytku cca 13 % z původní hmotnosti vzorku (viz obr. 43).



Obr. 43: Vzorek přesličky rolní po rozkladu v mikrovlnném reaktoru při působení kyseliny chlorovodíkové a po následném spálení.

Vzorek přesličky rolní přečištěný kyselinou chlorovodíkovou byl odvážen na analytických vahách a vložen do pece, kde spalování probíhalo při 650 °C po dobu 2 hodin. Průměrná počáteční hmotnost byla 0,320 g a průměrná hmotnost po spálení byla 0,263 g. Došlo tedy k úbytku přibližně 18 % z původní hmotnosti vzorku, což představuje množství organické fáze, která byla ze vzorku odstraněna (viz. obr. 44).



Obr. 44: Vzorek přesličky rolní po chemickém přečištění kyselinou chlorovodíkovou a po následném spálení.

Vzorek přesličky rolní přečištěný kyselinou citrónovou byl odvážen na analytických vahách a vložen do pece, kde spalování probíhalo při 650 °C po dobu

2 hodin. Průměrná počáteční hmotnost byla 0,600 g a průměrná hmotnost po spálení byla 0,528 g. Došlo tedy k úbytku 12 % z původní hmotnosti vzorku (viz. obr. 45).



Obr. 45: Vzorek přesličky rolní po chemickém přečištění kyselinou citrónovou a po následném spálení.

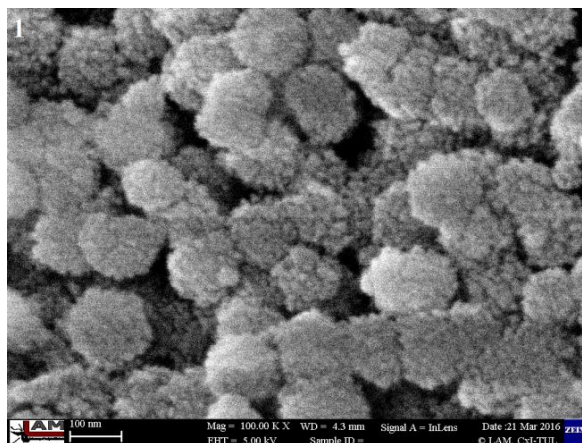
5.4. Charakteristika nanočástic biogenního oxidu křemičitého

Získané nanočástice biomorfního oxidu křemičitého byly charakterizovány z hlediska velikosti částic a chemického složení. Výsledky jednotlivých metod byly srovnány mezi sebou a také s komerčně dodávaným produktem. Pro charakterizaci byl použit rastrovací elektronový mikroskop, EDX analýza, FTIR analýza a TEM.

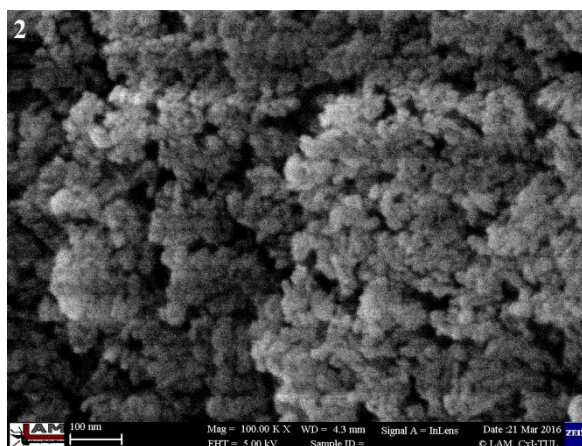
5.4.1. SEM a EDX

Z výsledků, získaných na základě provedených SEM a EDX analýz, jsou zřejmé rozdíly v chemickém složení výsledného produktu, i ve velikostech shluků nanočástic oxidu křemičitého.

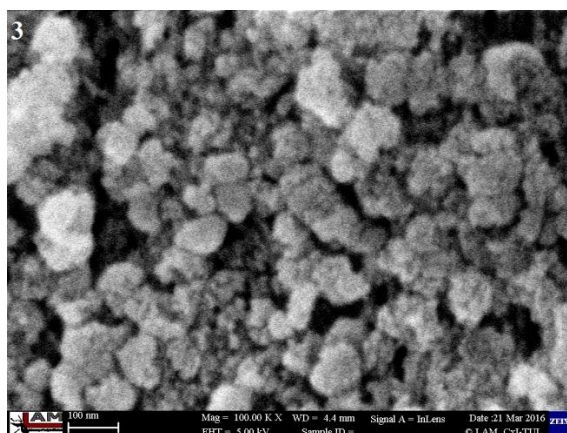




Obr. 46 (1 v tab. 2): Snímek shluků nanočástic oxidu křemičitého získaných z přesličky rolní po přečištění kyselinou citrónovou a následném spálení.

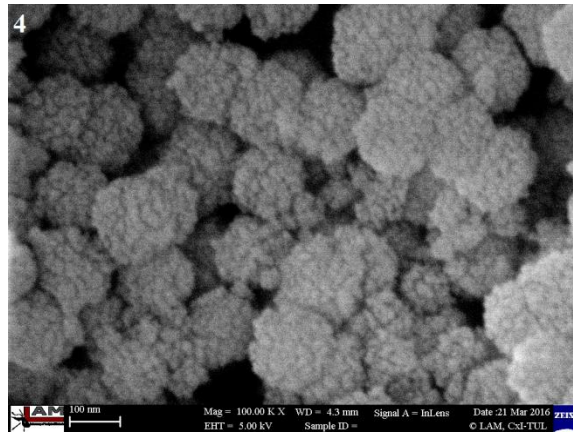


Obr. 47 (2 v tab. 2): Snímek nanočástic oxidu křemičitého získaných z přesličky rolní po přečištění kyselinou chlorovodíkovou a následném spálení.

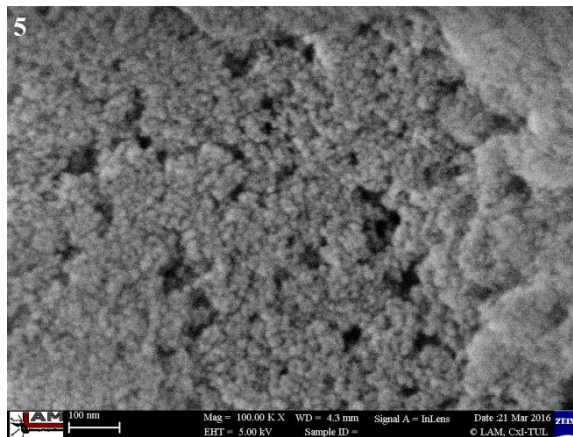


Obr. 48 (3 v tab. 2): Snímek shluků nanočástic oxidu křemičitého získaných z přesličky rolní po procesu mineralizace kyselinou chlorovodíkovou a následném spálení.

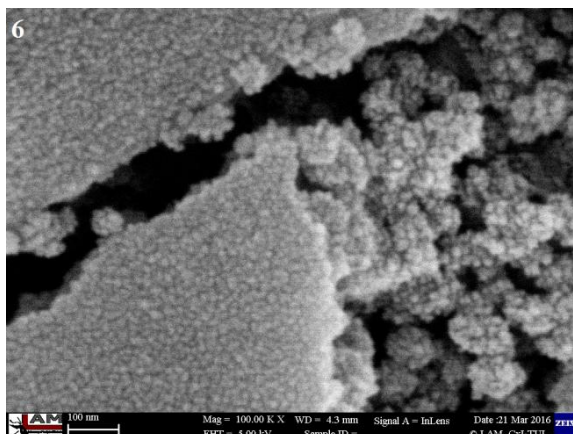




Obr. 49 (4 v tab. 2): Snímek shluků nanočástic oxidu křemičitého získaných z přesličky rolní po procesu mineralizace kyselinou dusičnou.



Obr. 50 (5 v tab. 2): Snímek nanočástic oxidu křemičitého získaných z přesličky rolní po procesu mineralizace lučavkou královskou.



Obr. 51 (6 v tab. 2): Snímek nanočástic oxidu křemičitého získaných z přesličky rolní po procesu mineralizace peroxidem vodíku.



Tab. 2: Pozorování kvality úpravy vzorků oběma metodami (přečištění + spálení, proces mineralizace).

| Atomová % | č. obr. | úprava | Si | C | O | Na | Cl | K | P | Ca | Total |
|---------------------|---------|-----------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| Kys. citrónová | 1 | Po přečištění | 14 | 39,24 | 46,76 | - | - | - | - | - | 100 |
| | | Po spálení | 45,27 | 5,28 | 48,79 | - | - | - | 0,51 | 0,15 | 100 |
| Kys. chlorovodíková | 2 | Po přečištění | 17,10 | 39,90 | 43 | - | - | - | - | - | 100 |
| | | Po spálení | 42,08 | 3,39 | 54,53 | - | - | - | - | - | 100 |
| Kys. chlorovodíková | 3 | Mineralizátor před spálením | 15,43 | 38,48 | 46,09 | - | - | - | - | - | 100 |
| | | Mineralizátor po spálení | 35,76 | 3,33 | 60,91 | - | - | - | - | - | 100 |
| Kys. dusičná | 4 | Mineralizátor | 37,41 | 2,96 | 59,63 | - | - | - | - | - | 100 |
| Lučavka královská | 5 | Mineralizátor | 38,98 | 2,82 | 58,20 | - | - | - | - | - | 100 |
| Peroxid vodíku | 6 | Mineralizátor | 31,91 | 13,18 | 54,06 | 0,12 | 0,38 | 0,13 | - | 0,23 | 100 |

Přítomnost uhlíku, byť v malém množství, lze vysvětlit velkým excitačním napětím, které potřebujeme pro EDX analýzu. Elektrony pak projdou vzorkem a zasáhnou uhlíkovou fólii, na které jsou částice fixovány.

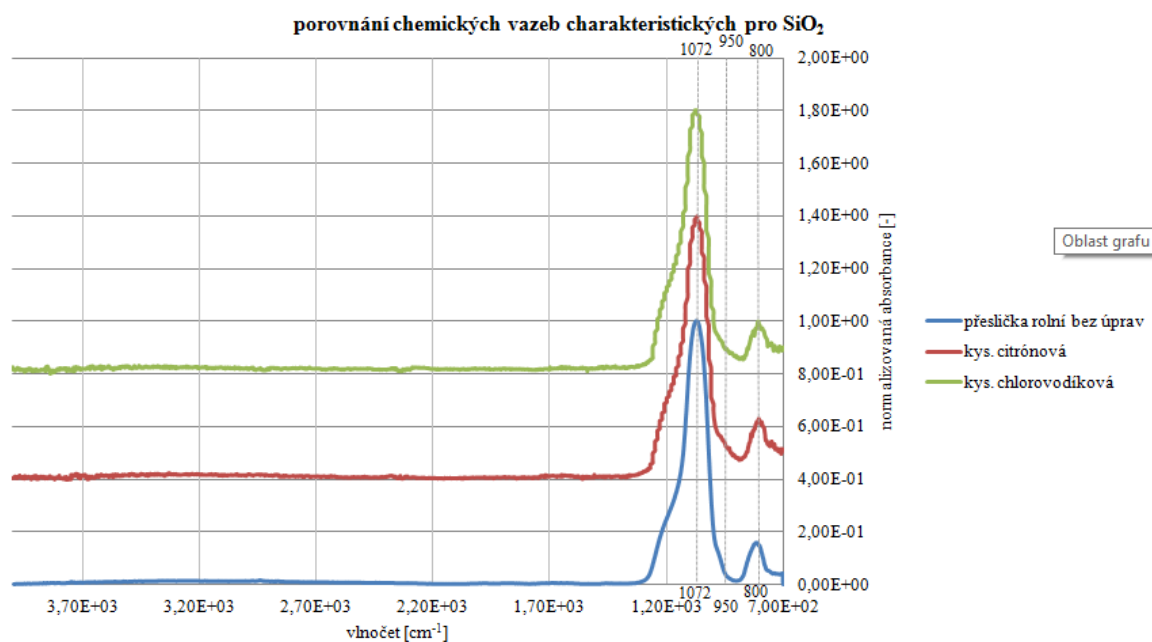


5.4.2. FTIR

Z výsledků, získaných na základě provedených FTIR analýz jednotlivých vzorků, je patrné, že se jedná o oxid křemičitý. Jsou zde vidět i rozdíly mezi vzorky připravovanými různými metodami a za přítomnosti odlišných chemikálií.

- *Chemicky přečištěný vzorek přesličky rolní*

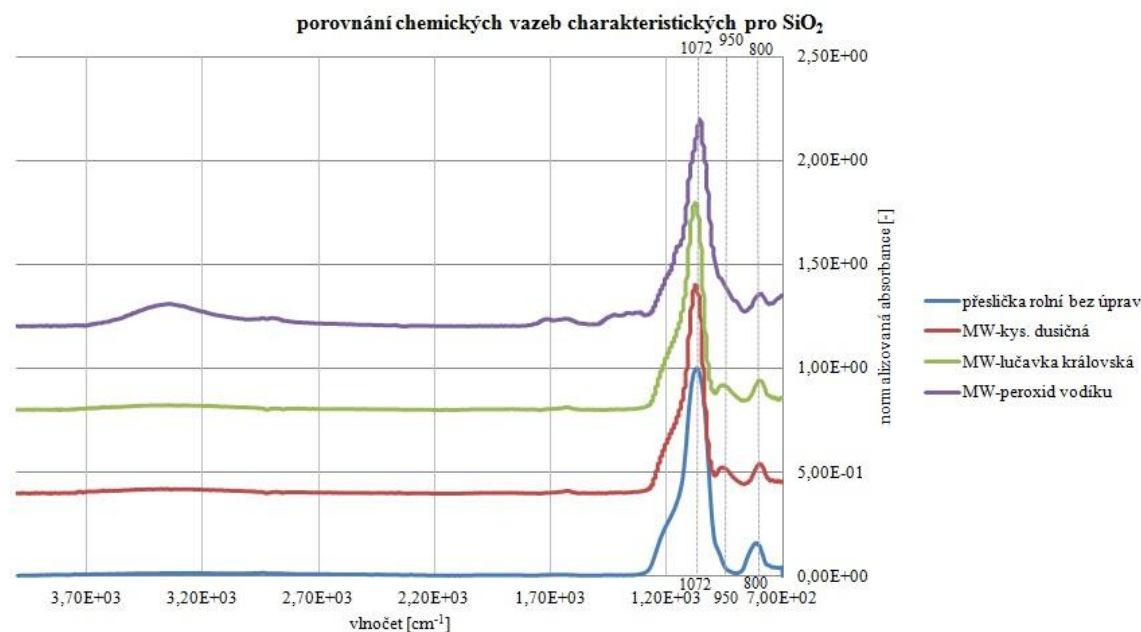
FTIR – infračervená spektroskopie byla využita pro porovnání chemických vazeb mezi jednotlivými typy vzorků, získanými různými procesy. Charakteristické píky pro oxid křemičitý jsou při vlnočtech 1072 cm^{-1} , 950 cm^{-1} a 800 cm^{-1} . Z grafu jsou patrné charakteristické píky při vlnočtech 1072 cm^{-1} (vazba Si – O – Si) a 800 cm^{-1} (vazba Si – O – Si). Pík při vlnočtu 950 cm^{-1} (vazba Si – OH) chybí pravděpodobně proto, že vzorky byly spáleny.⁷⁰



Graf 5: Porovnání chemických vazeb charakteristických pro SiO₂ vzorku neupraveného a vzorků chemicky přečištěných a spálených.

- Vzorek přesličky rolní rozložený v MW mineralizátoru

Z grafu je patrné, že chemicky přečištěné vzorky kyselinou citrónovou a chlorovodíkovou, které byly následně spálené, neobsahují pík indikující přítomnost -OH skupin. Metoda není ideální také z toho důvodu, že celý proces zahrnuje několik kroků a teplota rozkladu je vysoká (až 650 °C). Rozklad v mikrovlnném mineralizátoru je příznivější, ale záleží na použité kyselině. Graf z FTIR analýzy a výsledky z EDX analýzy ukazují, že použití peroxidu vodíku není vhodné – nedochází k přečištění od doprovodných iontů. Nejlepší výsledky byly dosaženy při použití kyseliny dusičné a lučavky královské. Za zcela nejvhodnější metodu lze považovat rozklad v MW mineralizátoru při použití kyseliny dusičné. Je méně agresivní než lučavka královská a nezpůsobuje tak korozi zařízení.

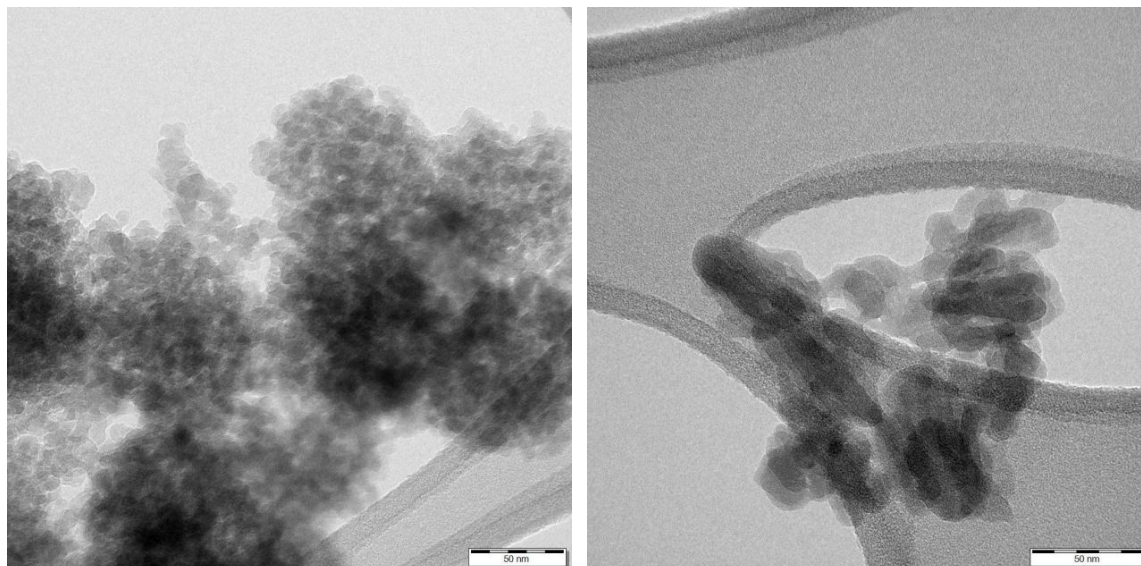


Graf 6: Porovnání chemických vazeb charakteristických pro SiO₂ vzorku neupravovaného a vzorků rozložených v MW mineralizátoru pomocí kyselin.

5.4.3. TEM

Pomocí transmisní elektronové mikroskopie bylo možné stanovit nejen primární velikost nanočástic biogenního oxidu křemičitého, ale také určit strukturu. Z výsledků je patrné, že nanočástice jsou amorfni a tvoří shluky. (viz. obr. 52). Díky lehké

oválnému tvaru mají částice také tendenci tvořit řetízkové útvary (viz. obr. 53). Velikost shluků nanočástic se pohybuje kolem 100 nm, velikost primárních nanočástic je v rozmezí 8 až 10 nm.



Obr. 52: Shluky nanočástic oxidu křemičitého o velikosti 100 nm.

Obr. 53: Primární částice o velikosti 8 až 10 nm a jejich tendence tvořit řetízkovité útvary.



Obr. 54: Debye Shererův diagram potvrzující amorfní strukturu nanočástic oxidu křemičitého získaného z přesličky rolní.



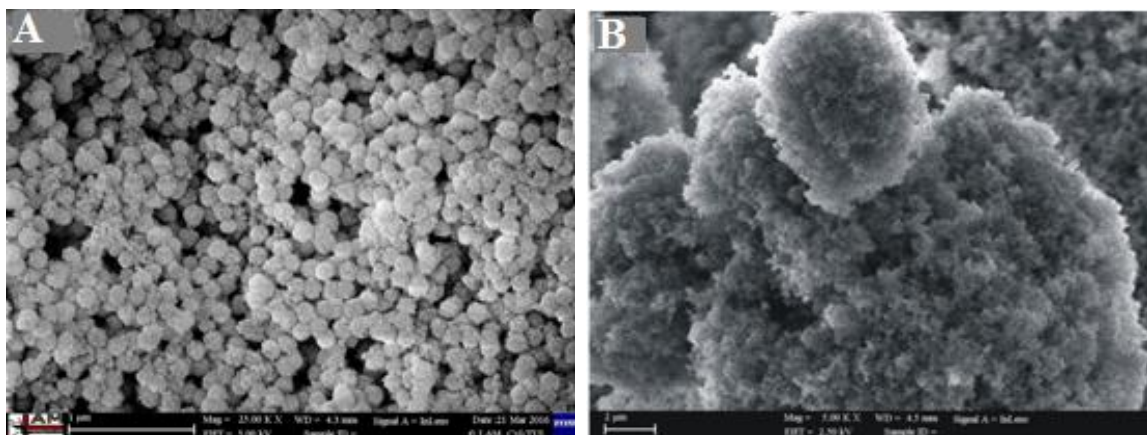
5.5. Porovnání nanočástic biogenního oxidu křemičitého se syntetickým produktem

Pro porovnání biogenního oxidu křemičitého se syntetickým oxidem křemičitým byly použity SEM, TEM a FTIR analýzy. SEM analýza byla využita pro posouzení shluků, které primární nanočástice tvoří (viz. obr. 55A, 55B) a FTIR analýza pro porovnání obou materiálů z hlediska chemických vazeb. Porovnávány byly nanočástice biogenního oxidu křemičitého, získaného rozkladem v MW mineralizátoru pomocí kyseliny dusičné.

Velikost nanočástic pyrogenního amorfního oxidu křemičitého Cab-O-Sil LM-150, vytvářeného při teplotě 1700 °C, je kolem 10 nm. TEM ukázala kulovitý tvar částic, které mají tendenci tvořit prostorovou řetízkovitou strukturu. Nanočástice mají amorfní strukturu (viz obr. 56B).

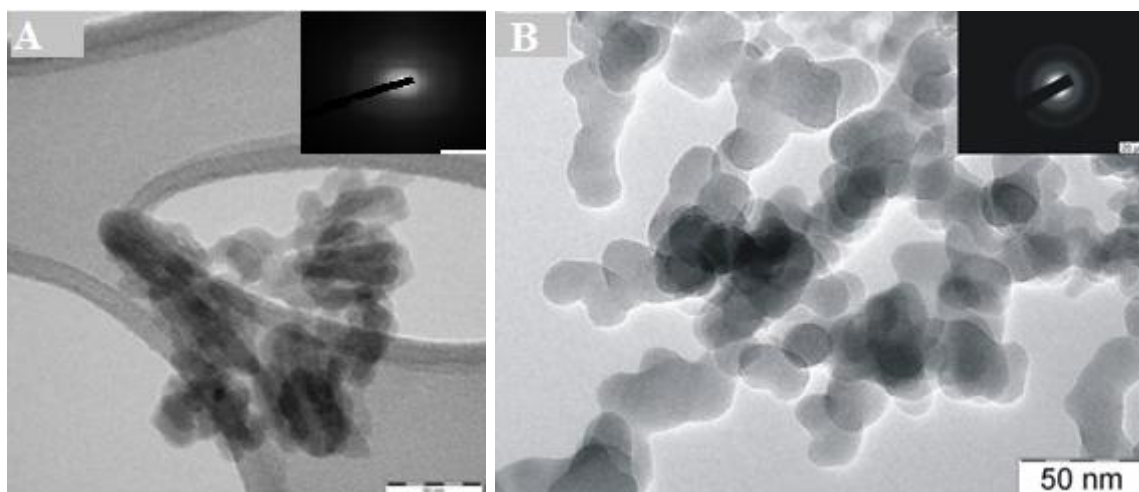
Nanočástice biogenního oxidu křemičitého získávané při teplotě 210 °C a tlaku 50 bar (5 MPa) mají velikost od 8 do 10 nm, lehce oválný tvar a amorfní strukturu. Nanočástice mají také tendenci tvořit krátké řetízkovité útvary (viz. obr. 56A).

Na základě FTIR analýzy je zřejmá analogie obou materiálů. Patrná je shoda na úrovni vlnočtů 1072, 952 a 800 cm^{-1} .

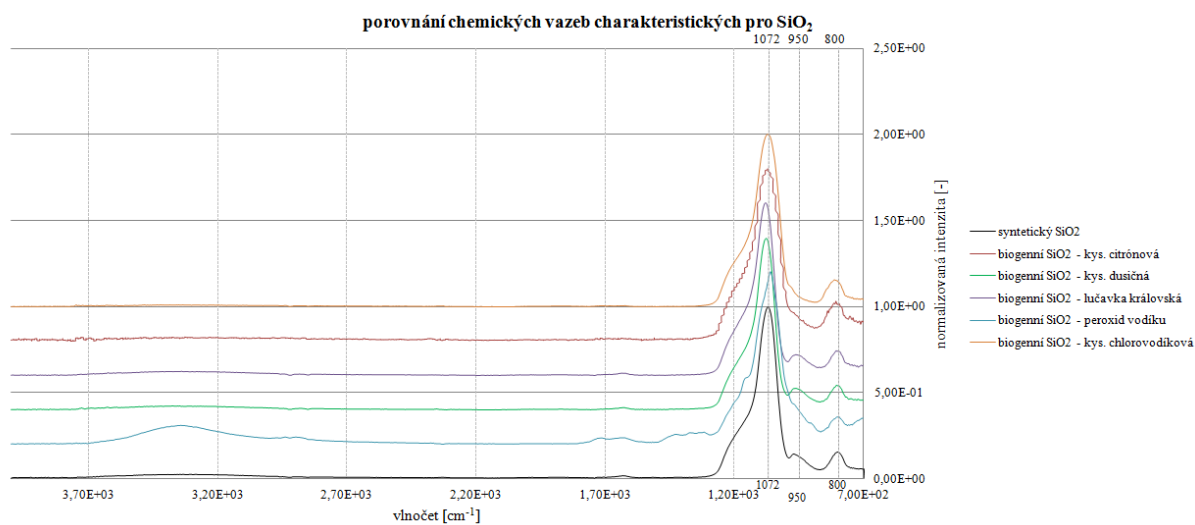


Obr. 55: A – Snímek biogenního amorfního oxidu křemičitého – SEM.

B – Snímek pyrogenního amorfního oxidu křemičitého typu Cab-O-Sil – SEM.⁵⁶



Obr. 56: A – Snímek biogenního amorfního oxidu křemičitého – TEM.
 B – Snímek pyrogenního amorfního oxidu křemičitého typu Cab-O-Sil – TEM.⁵⁶



Obr. 57: FTIR analýza – porovnání všech typů oxidu křemičitého získaných různými procesy s komerčním produktem typu Cab-O-Sil.



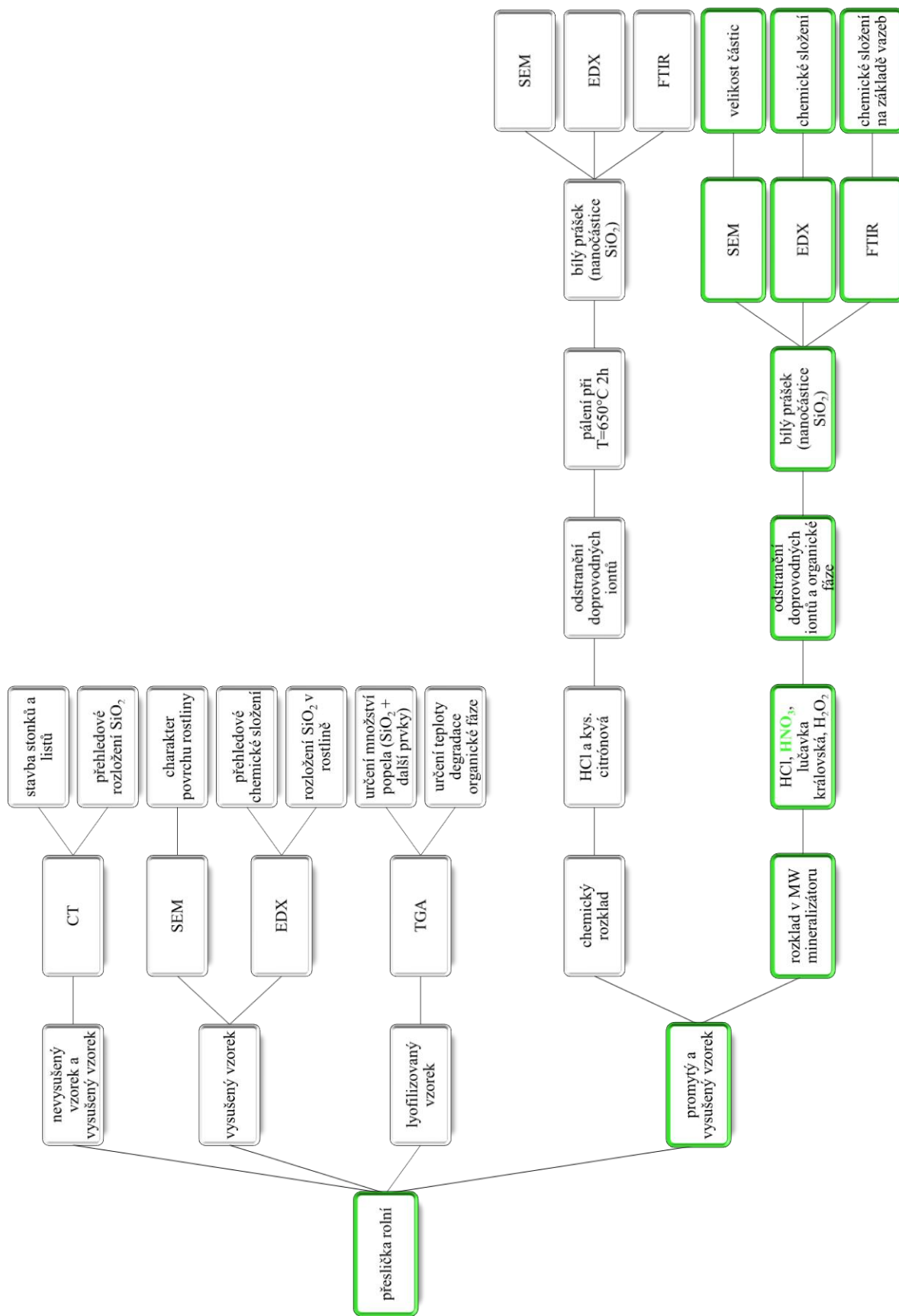
6. Závěr

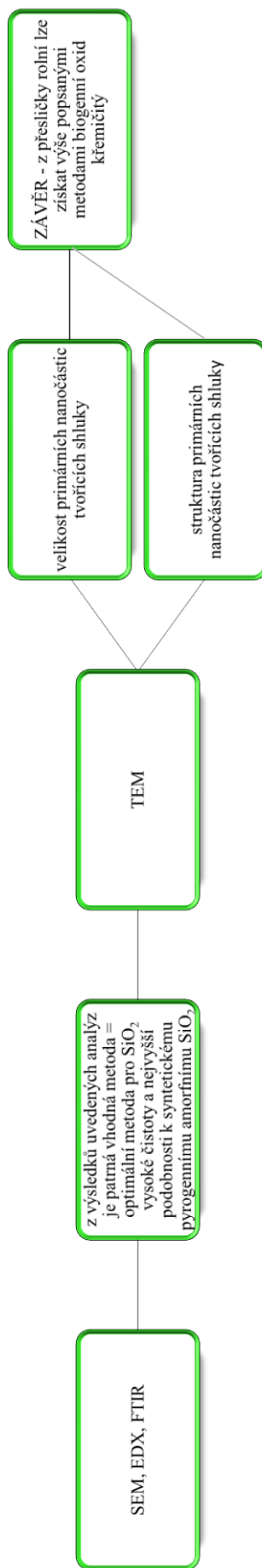
Cílem diplomové práce bylo seznámit se s problematikou nanočástic oxidu křemičitého. Na vybraném vzorku přírodního materiálu provést experimenty vedoucí k popisu distribuce oxidu křemičitého a jeho základní charakterizaci. Navrhnout způsob získávání nanočástic biogenního oxidu křemičitého z přírodního materiálu, přesličky rolní a využít analytické metody, kterými bylo možno posoudit velikost, strukturu a čistotu získaných nanočástic. Nakonec vyhodnotit provedené experimenty a diskutovat jejich výsledky.

Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že:

- ve vybraných rostlinách dochází k akumulaci koloidního roztoku kyseliny křemičité a vytváří se prostorové útvary na bázi oxidu křemičitého,
- tyto prostorové útvary se nacházejí zejména na povrchu rostlinných částí a svojí přítomností jim poskytují mechanickou výztuž a ochranu,
- kromě oxidu křemičitého jsou přítomné další doprovodné ionty – vápník, draslík, hořčík, hliník, atd., které rostlina potřebuje pro svoji existenci,
- analyzované křemičité rostlinné útvary jsou tvořeny nanočásticemi oxidu křemičitého s amorfní strukturou a velikostí primárních nanočástic od 8 do 10 nm,
- biogenní nanočástice oxidu křemičitého mají lehce oválný tvar, naproti tomu nanočástice pyrogenního oxidu křemičitého mají tvar kulovitý,
- pro izolaci biogenních nanočástic oxidu křemičitého z rostliny je nutné provést přečištění chemickou cestou doplněné o následné spálení při teplotě cca 650 °C nebo použít rozklad v MW mineralizátoru,
- na základě provedených experimentů byl za optimální způsob k získání nanočástic biogenního oxidu křemičitého z přesličky rolní vybrán jedнокrokový proces, ve kterém dochází k rozkladu rostlinných částí v MW reaktoru,
- tato cesta včetně použitých analýz je uvedena v následujícím schématu (str. 65, 66),
- v příloze je uvedena základní cenová kalkulace (viz. příloha D).







7. Literatura

- [1] PRNKA, T., ŠPERLINK, K. *Šestý rámcový program evropského výzkumu a technického rozvoje (6) NANOTECHNOLOGIE*. Ostrava: Česká společnost pro nové materiály a technologie, 2044. Repronis. 68 s. ISBN 80-7329-070-7. [cit. 2015-11-04].
- [2] *Evropská komise představila novou definici pro nanomateriály* [online]. 19. 10. 2011 [cit. 2015-11-04]. Dostupné z www: <<http://www.euractiv.cz/vzdelavani0/clanek/evropska-komise-predstavila-novou-definici-pro-nanomaterialy-009257>>.
- [3] *Nanotechnologie, nanočástice a nanomateriály* [online]. [cit. 2015-11-04]. Dostupné z www: <<http://www.nanocastice.cz/>>.
- [4] SOVOVÁ, T.; KOČÍ, V. *Ekotoxikologie nanomateriálů* [online]. Ústav chemie ochrany prostředí. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Chemické listy. s. 106, 82 – 87 (2012). Dostupné z www: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_02_82-87.pdf>.
- [5] SKŘEHOT, P.; RUPOVÁ, M. *Nanobezpečnost*, Praha: Výzkumný ústav bezpečnosti práce, 2011, 240 s. ISBN 978-80-86973-89-0. [cit. 2015-11-04].
- [6] BUZEA, C.; PACHECO-BLANDINO, I.; ROBBIE, K. *Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity*. Biointerphases Vol. 2 [online], 2007, č. 4, s. 103 MR17-MR71. [cit. 2015-06-05]. Dostupné z www: <<http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0801/0801.3280.pdf>>.
- [7] AITKEN, R. J.; CREELY, K. S.; TRAN, C. L. *Nanoparticles: An occupational hygiene review* [online]. HSE - Institute of Occupational Medicine. Edinburgh, 2004. 113 s. ISBN 0-7176-2908-2 [cit. 2015-06-05]. Dostupné z www: <<http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr274.pdf>>.
- [8] FILIPOVÁ, Z.; KUKITSCHOVÁ, J.; MAŠLÁŇ, M. *Rizika nanomateriálů* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci. Katedra experimentální fyziky. Olomouc. 2012. 88 s. ISBN 978-80-244-3201-4. [cit. 2015-06-05]. Dostupné z www: <<https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/rizika.pdf>>.



- [9] *Oxid křemičitý* [online]. [cit. 2015-11-07]. Dostupné z www: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_k%C5%99emi%C4%8Dit%C3%BD#Chemick.C3.A9_vlastnosti>.
- [10] Křemík [online]. [cit. 2016-02-28]. Dostupné z www: <<https://cs.wikipedia.org/wiki/K%C5%99em%C3%ADk>>.
- [11] NECHVÍLOVÁ, K. *Oxid křemičitý – vlastnosti a použití tzv. „Bílých sazí“ a dalších sloučenin křemíku* [online]. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko – technologická, ústav organické chemie a technologie. Pardubice. 2012. 71 s. [cit. 2015-11-07]. Dostupné z www: <https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/47492/NechvilovaK_OxidKremicity_AK_2012.pdf?sequence=2&isAllowed=y>.
- [12] BOROVCOVÁ, L. *Nanomateriály a nanotechnologie v analytické chemii*. Bakalářská práce. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Fakulta přírodovědecká, katedra analytické chemie. Olomouc. 2010. 30 s.
- [13] ZBOŘIL, R. *Nanotechnologie kolem nás* [online]. Univerzita Palackého v Olomouci. Katedra fyzikální chemie. Centrum výzkumu nanomateriálu. 2009. [cit. 2015-11-08]. Dostupné z www: <<http://nanosystemy.upol.cz/upload/7/slajdy.pdf>>.
- [14] DURO KOTULIC BUNTA. *Vesmírný výtah* [online]. [cit. 2015-11-08]. Dostupné z www: <<http://www.czechnationalteam.cz/?q=content/vesmirny-vytah>>.
- [15] *Přesličkovité* [online]. [cit. 2015-10-28]. Dostupné z www: <<http://www.kvetena.com/preslickovite.html>>.
- [16] DOBRÁ, T. *Přeslička rolní* [online]. 22. 5. 2009. [cit. 2015-10-28]. Dostupné z www: <http://www.prvnikrok.cz/www_old/detail-clanek.php?clanek=1305>.
- [17] *Herbář Wendys – přeslička rolní* [online]. 8. 6. 2015. [cit. 2015-10-28]. Dostupné z www: <<http://botanika.wendys.cz/index.php/14-herbar-rostlin/621-equisetum-arvense-preslicka-rolni>>.



- [18] *Aplikace a rizika nanomateriálů* [online]. [cit. 2015-11-29]. Dostupné z [www: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/nano/nano8.pdf>](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/nano/nano8.pdf).
- [19] NOHAVICA, D. *Rizika nanomateriálů a nanotechnologií pro lidské zdraví a životní prostředí* [online]. Ústav fotoniky a elektroniky AV ČR, v. v. i., Praha. [cit. 2015-11-29]. Dostupné z [www: <http://www.ufe.cz/sites/default/files/Media/nohavica-rizika-nanomaterialu-2011.pdf>](http://www.ufe.cz/sites/default/files/Media/nohavica-rizika-nanomaterialu-2011.pdf).
- [20] RAAB, M. *Materiály a člověk: netradiční úvod do současné materiálové vědy*. Praha: Encyklopedický dům, spol. s.r.o., 1999, 217 s. ISBN 80-86044-13-0. [cit. 2015-12-01].
- [21] *Organický křemík a jeho význam pro zdraví organismu* [online]. 18. 11. 2005. [cit. 2015-12-19]. Dostupné z [www: <http://vitaminy.doktorka.cz/organicky-kremik-jeho-vyznam/>](http://vitaminy.doktorka.cz/organicky-kremik-jeho-vyznam/).
- [22] *Křemík - Nepodceňujte jeho Nedostatek!* [online]. [cit. 2015-12-19]. Dostupné z [www: <http://www.vylecse.cz/informace/63-kremik-nepodcenujte-jeho-nedostatek>](http://www.vylecse.cz/informace/63-kremik-nepodcenujte-jeho-nedostatek/).
- [23] ARMSTARK, M. *Křemík, hliník, hořčík a jejich sloučeniny ve výuce chemie na ZŠ* [online]. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta pedagogická. Plzeň. 2012. 67 s.. [cit. 2015-12-20]. Dostupné z [www: <https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/2731/Diplomova%20prace%20-%202012%20M.Armstark.pdf?sequence=1>](https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/2731/Diplomova%20prace%20-%202012%20M.Armstark.pdf?sequence=1).
- [24] MAREČEK, A. *Anorganická chemie* [online]. Projekt GML Brno Docenes. 26. 9. 2015 [cit. 2016-02-26]. Dostupné z [www: <http://www.gml.cz/projekty/pes/zpracovani/pdf/24/VY_32_INOVACE_Ch-2_08.pdf>](http://www.gml.cz/projekty/pes/zpracovani/pdf/24/VY_32_INOVACE_Ch-2_08.pdf).
- [25] *ChemPoint - Termická analýza* [online]. 15. 2. 2011. [cit. 2016-02-25]. Dostupné z [www: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>](http://www.chempoint.cz/kucerik-1).
- [26] VANÍČEK, J. *Metody termické analýzy* [online]. Technická univerzita v Liberci. Katedra textilních materiálů. Liberec. 4 s. [cit. 2016-02-25]. Dostupné z [www: <http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-33.pdf>](http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-33.pdf).



- [27] PŘINDIŠ, J. *Termogravimetrická analýza kompozitních materiálů* [online]. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Zlín. 2009. 94 s. [cit. 2016-02-25]. Dostupné z www: <http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/10508/p%C5%99indi%C5%A1_2009_d_p.pdf?sequence=1>.
- [28] *Infračervená spektroskopie* [online]. [cit. 2016-02-25]. Dostupné z www: <<http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>>.
- [29] *Technologie FTIR a NIR* [online]. MILCON servis a.s. [cit. 2016-02-25]. Dostupné z www: <<http://www.milcomservis.cz/o-nas/foss/technologie-nir-a-ftir>>.
- [30] *Infračervená spektroskopie* [online]. [cit. 2016-02-25]. Dostupné z www: <http://www.sci.muni.cz/~sulovsky/Vyuka/Lab_metody/Infracervena_spektroskopie.pdf>.
- [31] PAVLÍKOVÁ, M. *Oxid křemičitý*. [cit. 2016-02-25]. Dostupné z www: <<http://tpm.fvs.cvut.cz/student/documents/files/CHS/CHS1.pdf>>.
- [32] LANNY, S. *Characterisation of Silica in Equisetum hyemale and its Transformation into Biomorphous Ceramics*. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades. Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam. Potsdam. 2007. 158 s.
- [33] *Silcarbon – silikagel* [online]. Copyright 2010 © Silcarbon. [cit. 2016-02-26]. Dostupné z www: <<http://www.silcarbon.cz/vseobecne-2.html>>.
- [34] *Sloučeniny křemíku* [online]. [cit. 2016-02-26]. Dostupné z www: <<https://is.muni.cz/el/1431/podzim2004/C1441/skripta/kapitola0605.html>>.
- [35] PACÁK, K. *Průmyslový křemen*. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze. Přírodovědecká fakulta. Praha. 2014. 26 s.
- [36] KROISOVÁ, D.; FIJALKOWSKI, M.; ADACH, K.; PETRÁŇ, A. *Přeslička rolní*. Technická univerzita v Liberci. Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace. Liberec. 2014.



- [37] KOLEKTIV AUTORŮ. *Moderní materiály*. 1. vydání. Liberec: Technická univerzita v Liberci vydal, Vysokoškolský podnik v Lbc, spol. s.r.o. 2004. 165 s. ISBN 978-80-7494-154-2.
- [38] KROISOVÁ, D. *Bionika – biologie a technika*. Praha: Most vzdělání, vědy a praxe SVÚM a.s. Technická univerzita v Liberci. 38 s.
- [39] KOCH, A.; BARTHLOTT, W. *Superhydrophobic and superhydrophobic plant surface: an inspiration for biomimetic materials*. Philosophical Transaction of the Royal Society A. s. 1487 – 1509, 367.
- [40] CURIE, N. A.; PERRY, C. C. 2007 *Silica in plants: Biological, Biochemical and Chemical Studies*. *Ann Bot.* Biomolecular and Materials Interface Research Group. School of Science and Technology. Nottingham Trent University. Clifton Lane, Nottingham NG11 8NS. UK. *Annals of Botany* 100: s. 1383–1389. Dostupné také z www: <www.aob.oxfordjournals.org>.
- [41] ŠÁCHA, P. *Buněčný cement – Silica* [online]. 1. 4. 2009. c. Dostupné z www: <<http://www.celostnimediceina.cz/bunecny-cement-silica.htm#ixzz41ZxlGAzW>>.
- [42] Zdravá potravina [online]. Copyright © Zdravá potravina 2015. [cit. 2016-03-06]. Dostupné z www: <<http://www.zdravapotravina.cz/seznam-ecek/E551>>.
- [43] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu I*. 2. vyd. Brno: Akademická nakladatelství CERM, s.r.o., 2003, 516 s. ISBN 80-7204-283-1.
- [44] PLUHŘ, J.; KORYTA, J. *Strojírenské materiály*. 1. vyd. Praha: SNTL Nakladatelství technické literatury, 1966, 560 s. ISBN 04-254-66.
- [45] SKOČOVSKÝ, P.; ŠIMAN, I. *Štruktúrna analýza liatin*. 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatury Alfa, 1989, 249 s. ISBN 80-05-00092-8.
- [46] *Lyofilizace* [online]. [cit. 2016-04-03]. Dostupné z www: <<http://www.siad.com/repceca/pagina.asp?m=4&id=474>>.



[47] KROISOVÁ, D. *Metoda získávání nanočástic biomorfního oxidu křemičitého z rostlinných částí charakteristických jejich vysokým obsahem. (Method for obtaining nanoparticles of biomorphic silica from plant parts characterized by its high content.)*

Česká patentová přihláška číslo PV 2015-210, podaná dne 26.03.201.

Japonská patentová přihláška číslo 2016-027327 podaná dne 16.02.2016. Asamura Patent Office, p.c., Tokyo, Japan.

[48] EPSTEIN, E. *Silicon: its manifold roles in plants*. Ann Appl Biol 155 (2009): s. 155–160. ISSN 0003-4746.

[49] ICP-OES [onilne]. [cit. 2016-03-05]. Dostupné z www: <<https://cs.wikipedia.org/wiki/ICP-OES>>.

[50] JUGDAOHSINGH, R. 2007. *Silicon And Bone Health*. The Journal of Nutrition, Health & Aging©. Published in final edited form as: J Nutr Health Aging. 11(2): 99 – 100.

[51] WU, Y.; YANG, Y.; WANG, H.; WANG, C.. The effects of chemical composition and distribution on the preservation of phytolith morphology. 2013. ©Springer – Verlag Berlin Heidelberg. Published: 13 February 2013.

[52] SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; PECH-CANUAL, M., I.; GONZÁLES, L., A. *Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials*. Caahuila 25900, Mexico. Chemical Engineering Journal 264 (2015) 899-935.

[53] PRICE, CH., T.; KOVAL, K., J.; LANGFORD, J., R. *Silicon: A Review of ts Potential Role in the Prevention and Treatment of Postmenopausal Osteoporosis*. 2013. Orlando Health of Orthopedic Surgery, Orlando, FL 32806, USA. Copyright © 2013. Published: 23 April 2013.

[54] JURKIĆ, L., M.; CEPANEC, I.; PAVELIĆ, S., K.; PAVELIC, K. *Biological and therapeutic effects of ortho – silicic acid and some ortho – silicic acid – releasing compounds: New perspectives for therapy*. 2013. University of Rijeka, Croatia. Jurkić et al. Nutrition & Metabolism 2013, 10:2. Licensee BioMed Central Ltd.



[55] *Co to je nanotechnologie?* [onilne]. NanoConcept® [cit. 2016-05-05]. Dostupné z www: <<http://www.nano-concept.cz/co-je-to-nanotechnologie/>>.

[56] FIJALKOWSKI, M., ADACH, K., MAREŠOVÁ, H., KROISOVÁ, D. *Biogenic and Synthetic Amorphous Silica – Compare and Interaction with Bacterial Systems*. In: NANOCON Conference Proceedings, 14th – 16th October 2015, Brno, Czech Republic, Tanger Ltd. ISBN 978-80-87294-59-8.

[57] KROISOVÁ, D., FIJALKOWSKI, M., ADACH, K. I. a PETRÁŇ, A. *Přeslička rolní – stavba, struktura a chemické složení. Jemná mechanika a optika*. 1. vyd. Olomouc: Fyzikální ústav Akademie věd České republiky, v.v.i., 2015, roč. 60, č. 9. S. 272 – 277. ISSN 0447-6441.

[58] NAUREEN, Z.; AQEEL, M.; HASSAN, M. N.; GILANI, S. A.; BOUQELLAH, N.; MABOOD, F.; HUSSAIN, J.; HAFEEZ, F. Y. *Isolation and Screening of Silicate Bacteria from Various Habitats for Biological Control of Phytopathogenic Fungi*. 2015. American Journal of Plant Sciences, Copyright © 2015 by authors and Scientific Research Publishing Inc.

[59] CURIE, N. A.; PERRY, C. C. 2007 *Silica in plants: Biological, Biochemical and Chemical Studies*. *Ann Bot.* Biomolecular and Materials Interface Research Group. School of Science and Technology. Nottingham Trent University. Clifton Lane, Nottingham NG11 8NS. UK. *Annals of Botany* 100: s. 1383–1389. Dostupné také z www: <www.aob.oxfordjournals.org>.

[60] TREMBATH-REICHERT, E.; WILSON, J. P.; McGLYNN, S. E.; FISCHER, W. W. *Four hundred milion years of silica biomineralization in uand plants*. 2015. University of Utah, Salt Lake City, UT.

[61] SAHEBI, M.; HANAFI, M. M.; AKMAR, A. S. N.; RAFII, M. Y.; AZIZI, P.; TENGOUA, F. F.; AZWA, J. N. M.; SHABANIMOFRAD, M. *Importance of Silicon and Machanisms of Biosilica Formation in Plants*. 2014. BioMed Research International, Hindawi Publishing Comporation.

[62] LIOU, T-H. *Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk*. 2003. *Materials Science and Engineering A* 364, 313 – 323.



- [63] SOLTANI, N.; BAHRAMI, A.; PECH-CANUAL, M., I.; GONZÁLES, L., A. *Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials*. Caahuila 25900, Mexico. Chemical Engineering Journal 264 (2015) 899-935.
- [64] VASANTHI, N.; SALEENA, L. M.; RAJ A. *Silicon in Day Today Life*. © IDOSI Publication, 2012. ISSN 1818 – 4952.
- [65] PRICE, CH. T.; KOVAL, K. J.; LANGFORD, J. R. *Silicon: A Review of Its Potential Role in the Prevention and Treatment of Postmenopausal Osteoporosis*. 2013. Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Endocrinology. ID 316783.
- [66] JUGDAOHSINGH, R. *Silicon and bone health*. 2007. Europe PMC Funders Group. J Nutr Aging, 11(2): 99 – 110.
- [67] JURKIĆ, L. M.; CEPANEC, I.; PAVELIĆ, S. K.; PAVELIĆ, K. *Biological and therapeutic effects of ortho – silic acid and some ortho – silic acid – releasing compounds: New perspectives for therapy*. 2013. BioMed central. Jurkić et al. Nutrition & Metabolism 2013, 10:2.
- [68] *NanoTechnologie*, © 2014 Nano4You, [online]. [cit. 2015-06-04]. Dostupné z www: <<http://www.nano4you.cz/nanotechnologie/>>.
- [69] KOCH, K.; BARTHLOTT, W. *Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials*. Phil. Trans. R. Soc. A (2009) 367, 1487 – 1509, doi: 10.1098/rsta.2009.0022.
- [70] ALESSI, A.; AGNELLO, S.; BUSCARINO, G.; GELARDI, F.M. *Raman and IR investigation of silica nanoparticles structure*. Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 362, 15, 2013, 20–24; doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.11.006.
- [71] PARK, B. D.; et al. *Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and microanalytical techniques*. Biomass and Bioenergy 25 (2003) 319-327.



8. Vysvětlivky

Anhydridová vazba – vazba tvořena 2 zbytky molekul kyselin

Disproporcionace – chemická reakce, ve které se látka současně redukuje i oxiduje, takže tvoří dva různé produkty $\text{SiO} \rightarrow \text{Si}$ (redukce) + SiO_2 (oxidace)

Environmentální – týkající se životního prostředí

Exotermní reakce – reakce, při níž vzniká teplo

Ferosilicium – předslitina složená z křemíku, železa, cca 1 – 2 % hliníku a vápníku, která slouží k výrobě oceli a slitin

Intermediát – meziprodukt

Kutikula – ochranná vrstva rostliny, ze které vyrůstají voskové destičky

Nanotechnologie – oblast vědy a průmyslu, která cíleně manipuluje s jednotlivými atomy tak, aby vznikaly látky a materiály s netradičními vlastnostmi nebo objekty složené z jednotlivých atomů⁵⁵

Replikace DNA – tvorba kopií molekuly DNA

Supernatant – tekutina nad usazeninou

Syntéza – spojení, sjednocení do jednoho celku

Tixotropní účinky – nestékající

Voskové destičky – nonakosan-ol, ochrana rostliny před vodou a slunečním zářením



9. Seznam obrázků

Obr. 1: Poměr velikosti fotbalového míče ke struktuře o velikosti 100 nm je přibližně stejný jako poměr velikosti zeměkoule k danému fotbalovému míči. ¹

Obr. 2: Časový přehled vzniku 4 generací nanostruktur, produktů a produkčních procesů (převzato z Roco a kol. 2010b). ⁸

Obr. 3: Přehled postupů průmyslové výroby oxidu křemičitého. ¹¹

Obr. 4: Snímek fytoolitů, identifikovaných v přesličce rolní (foto SEM – TUL).

Obr. 5: Snímek přesličky rolní. ¹⁵

Obr. 6: Přeslička rolní – lodyha s místem napojení na další segment. ¹⁶

Obr. 7: Přeslička rolní – listy a jejich přeslenovité napojení k lodyze. ¹⁷

Obr. 8: Volně vysychající vzorek částí přesličky rolní.

Obr. 9: Vzorek přesličky rolní po sušení na vzduchu.

Obr. 10: Lyofilizátor s vloženými vzorky přesličky rolní. Vzorky pro TGA analýzu.

Obr. 11: Laboratorní sušárna Memmert UF 30 ^{plus}.

Obr. 12: Stolní mikrotomografický přístroj SKYSCAN 1272.

Obr. 13: Rastrovací elektronový mikroskop SEM ZEISS ULTRA PLUS.

Obr. 14: Ukázka upevnění vzorků na terčíky pomocí uhlíkové pásky.

Obr. 15: Napaření vzorků tenkou vrstvou zlata nebo platiny – napašovačka QUORUM Q150 R ES.

Obr. 16: TGA analýza.

Obr. 17: Proces chemického přečištění – var v kyselinách – produkt před filtrací – filtrace – vzorek po přečištění určený ke spálení.



Obr. 18: Mikrovlnný reaktor MAGNUM II (popis: 1 – tlumič, 2 – plastový kryt, 3 – ocelový tlakový plášť s vodním chlazením, 4 – reakční nádobka, 5 – reagencie, 6 – vzorek, 7 – filtr/lapač výparů, 8 – pružiny pro měření tlaku, 9 – tlaková membrána, 10 – víčko, 11 – mikrovlnná energie soustředěná na dno nádobky, 12 – měření teploty).

Obr. 19: FTIR analýza.

Obr. 20: Chemická struktura oxidu křemičitého (SiO_2) – charakteristické vazby Si – OH a Si – O – Si.

Obr. 21: Snímek lodyhy přesličky rolní vysušeného vzorku, patrných je 12 žeber.

Obr. 22: Snímek 3D rekonstrukce vysušeného vzorku lodyhy přesličky rolní s místem napojení segmentů, vzdálenost bodů na snímku je 500 μm .

Obr. 23: Snímek lodyhy přesličky rolní nevysušeného vzorku, patrných je 12 žeber.

Obr. 24: Snímek 3D rekonstrukce nevysušeného vzorku lodyhy přesličky rolní, vzdálenost bodů je 1 mm.

Obr. 25: Prostorová rekonstrukce nevysušeného vzorku lodyhy přesličky rolní těsně za místem napojení, bílá místa naznačují přítomnost oxidu křemičitého, vzdálenost bodů je 1 mm.

Obr. 26: Snímek 3D rekonstrukce listu vysušeného vzorku přesličky rolní, vzdálenost bodů na snímku je 500 μm .

Obr. 27: Snímek povrchu stonku přesličky rolní.

Obr. 28: Detail povrchu stonku přesličky rolní. Patrné jsou výstupky, tvořené na bázi oxidu křemičitého s vyznačením rozměru.

Obr. 29: Snímek povrchu větvičky přesličky rolní.

Obr. 30: Detail povrchu větvičky přesličky rolní. Patrné jsou výstupky tvořené na bázi oxidu křemičitého s rozměrem. Ve vyznačeném rámečku je vidět průduch rostliny.

Obr. 31: Snímek povrchu výstupků na větvičce přesličky rolní. Výstupky jsou pokryty neuspořádanými voskovitými destičkami.



Obr. 32: Detailní snímek voskových destiček. Pro ilustraci jsou vyznačeny rozměry vybraných destiček.

Obr. 33: Snímek špičky větvičky přesličky rolní. Je zde vidět ochranná vrstva na bázi oxidu křemičitého.

Obr. 34: Detail povrchu ochranné křemíkové vrstvy na špičce větvičky přesličky rolní.

Obr. 35: Snímek lomové plochy větvičky, na kterém je vidět, že je tvořena jednotlivými částicemi o velikosti v desítkách nanometrů.

Obr. 36: Snímek lomové plochy stonku. Je patrná přítomnost žeber, které stonk vyztužují.

Obr. 37: Přehledový snímek lomové plochy stonku z EDX analýzy. Je ukázána koncentrace nejvíce zastoupených prvků Si, O, C.

Obr. 38: Analýza pro stanovení rozložení nejvíce zastoupených prvků, které byly v dané části stonku rostliny identifikovány. Na snímcích z EDX analýzy řezu stonku je patrné, že SiO_2 se nachází zejména v povrchu.

Obr. 39: Výsledek EDX analýzy určující prvky, které lze v hodnocené části stonku rostliny nalézt.

Obr. 40: Snímek špičky větvičky přesličky rolní s vyznačenými spektry, ve kterých byla EDX analýzou hodnocena koncentrace oxidu křemičitého (viz. tab. 1). Rozložení je nerovnoměrné.

Obr. 41: Snímek špičky větvičky přesličky rolní s přímkou pro chemickou lineární analýzu.

Obr. 42: Výsledný roztok po rozkladu v mineralizátoru a výsledný vzorek po odstředění částic, tedy prášek oxidu křemičitého po rozkladu v mineralizátoru za působení kyseliny dusičné, lučavky královské a peroxidu vodíku.

Obr. 43: Vzorek přesličky rolní po rozkladu v mikrovlnném reaktoru při působení kyseliny chlorovodíkové a po následném spálení.



Obr. 44: Vzorek přesličky rolní po chemickém přečištění kyselinou chlorovodíkovou a po následném spálení.

Obr. 45: Vzorek přesličky rolní po chemickém přečištění kyselinou citrónovou a po následném spálení.

Obr. 46: Snímek shluků nanočástic oxidu křemičitého získaných z přesličky rolní po přečištění kyselinou citrónovou a následném spálení.

Obr. 47: Snímek nanočástic oxidu křemičitého získaných z přesličky rolní po přečištění kyselinou chlorovodíkovou a následném spálení.

Obr. 48: Snímek shluků nanočástic oxidu křemičitého získaných z přesličky rolní po procesu mineralizace kyselinou chlorovodíkovou a následném spálení.

Obr. 49: Snímek shluků nanočástic oxidu křemičitého získaných z přesličky rolní po procesu mineralizace kyselinou dusičnou.

Obr. 50: Snímek nanočástic oxidu křemičitého získaných z přesličky rolní po procesu mineralizace lučavkou královskou.

Obr. 51: Snímek nanočástic oxidu křemičitého získaných z přesličky rolní po procesu mineralizace peroxidem vodíku.

Obr. 52: Shluky nanočástic oxidu křemičitého o velikosti 100 nm.

Obr. 53: Primární částice o velikosti 8 až 10 nm a jejich tendence tvořit řetízkoité útvary.

Obr. 54: Debay Shererův diagram potvrzující amorfni strukturu nanočástic oxidu křemičitého získaného z přesličky rolní.

Obr. 55: A – Snímek biogenního amorfniho oxidu křemičitého – SEM.

B – Snímek pyrogenního amorfniho oxidu křemičitého typu Cab-O-Sil – SEM.

Obr. 56: A – Snímek biogenního amorfniho oxidu křemičitého – TEM.

B – Snímek pyrogenního amorfniho oxidu křemičitého typu Cab-O-Sil – TEM.



Obr. 57: R analýza – porovnání všech typů oxidu křemičitého získaných různými procesy s komerčním produktem typu Cab-O-Sil.

10. Seznam grafů

Graf 1: Závislost úbytku hmotnosti rostlinné části v čase – vysychání rostliny při běžných laboratorních podmínkách.

Graf 2: Lineární chemická analýza špičky větvičky přesličky rolní s ukázkou poklesu obsahu Si, C a zvyšujícím se procentem Ca.

Graf 3: Výsledný graf TGA analýzy lyofilizovaného vzorku přesličky rolní.

Graf 4: Výsledný graf TGA analýzy chemicky přečištěného vzorku přesličky rolní kyselinou citrónovou a následné lyofilizaci.

Graf 5: Rozklad přesličky rolní v MW mineralizátoru při působení kyseliny dusičné.

11. Seznam tabulek

Tab. 1: Tabulka procentuálního zastoupení jednotlivých prvků pro 2 různá místa na špičce větvičky přesličky. Vyšší zastoupení oxidu křemičitého je patrné na konci větvičky.

Tab. 2: Pozorování kvality úpravy vzorků oběma metodami (přečištění + spálení, proces mineralizace).

12. Seznam příloh

Příloha A: Namíchání roztoku kyselin.

Příloha B: Grafy výsledků MW mineralizátoru.

Příloha C: Výsledky TGA analýzy.

Příloha D: Finanční kalkulace.

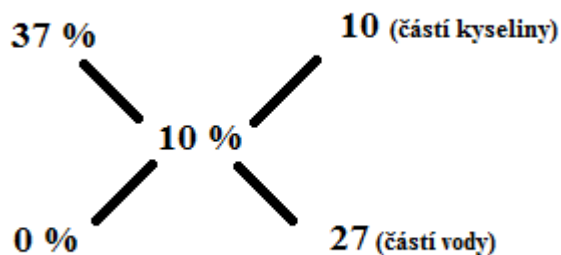
Příloha E: Povrch přesličky rolní – SEM.



12. Přílohy

PŘÍLOHA A: Namíchání roztoku kyselin

Příprava 10 % roztoku kyseliny chlorovodíkové z 37 % HCl a vody (0 %).



Byla použita baňka o velikosti 500 ml a je pravidlem ji naplnit cca do půlky, tedy 250 ml (= 250 g).

| | |
|---|---|
| $\begin{array}{r} \uparrow \quad 37 \dots\dots\dots 250 \quad \uparrow \\ \quad 10 \dots\dots\dots X \end{array}$ | $\begin{array}{r} \uparrow \quad 37 \dots\dots\dots 250 \quad \uparrow \\ \quad 27 \dots\dots\dots X \end{array}$ |
| X = 67,6 g HCl | X = 182,4 g H₂O |

Následně se přepočítají gramy na mililitry. 37 % kyselina chlorovodíková má hustotu 1,19 g/cm³ a voda 1 g/cm³. Odtud dle trojčlenky lze dopočítat ml jednotlivých složek.

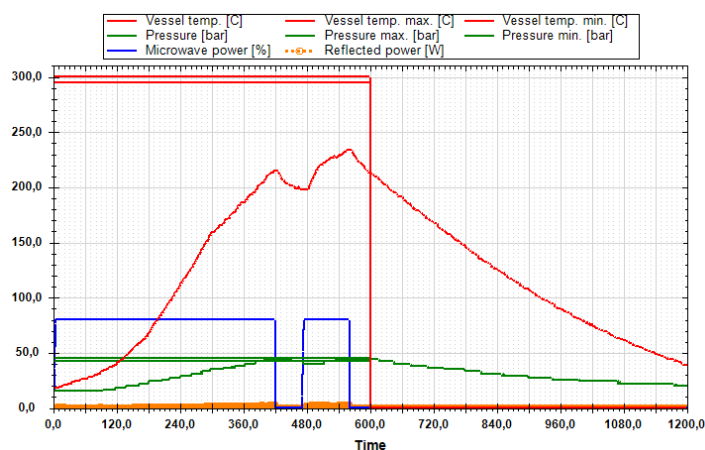
| |
|---|
| $\begin{array}{r} \uparrow \quad 1,19 \dots\dots\dots 1 \quad \uparrow \\ \quad 67,6 \dots\dots\dots X \end{array}$ |
| X = 56,8 ml |

Kyseliny chlorovodíkové bylo odměřeno 57 ml a vody 182 ml, protože pro vodu platí 1 cm³ = 1 ml. Celkem tedy bylo namícháno 239 ml 10 % roztoku kyseliny chlorovodíkové.



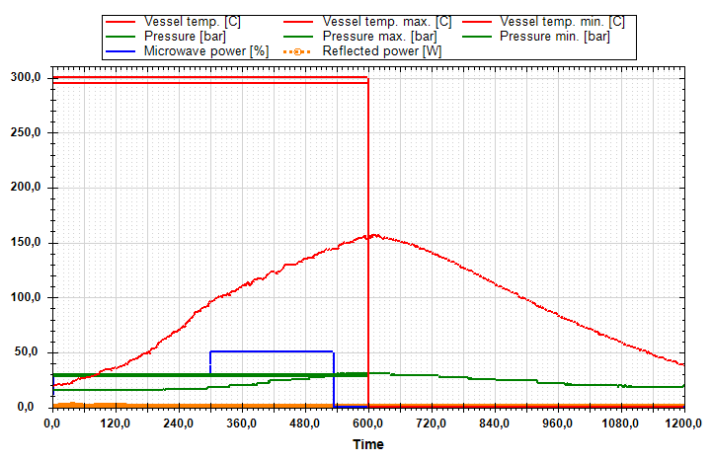
PŘÍLOHA B: Grafy výsledků MW mineralizátoru

Rozklad v MW mineralizátoru pomocí lučavky královské (viz. graf B.1) proběhl v jednom kroku a trval 10 minut, tedy 600 s (osa x). Maximální výkon mineralizátoru byl nastaven na 80 % (modrá křivka) a maximální tlak na 50 barů (1 Bar = 0,1 MPa) (zelená křivka). Rozklad byl ukončen při teplotě cca 240 °C (osa y a červená křivka). Došlo k úplnému rozkladu přesličky rolní.



Graf B.1: Rozklad přesličky rolní v MW mineralizátoru při působení lučavky královské.

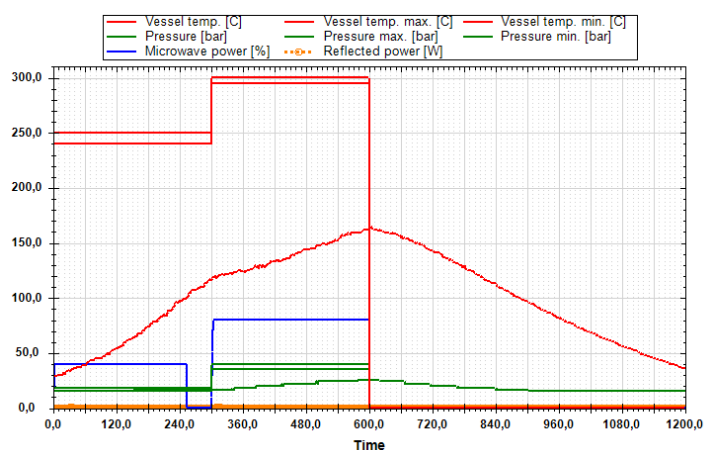
Rozklad v MW mineralizátoru pomocí peroxidu vodíku (viz. graf B.2) proběhl v jednom kroku a trval 10 minut, tedy 600 s (osa x). Maximální výkon mineralizátoru byl nastaven na 50 % (modrá křivka) a maximální tlak na 30 barů (1 Bar = 0,1 MPa) (zelená křivka). Rozklad byl ukončen při teplotě cca 160 °C (osa y a červená křivka). Došlo k úplnému rozkladu přesličky rolní.



Graf B.2: Rozklad přesličky rolní v MW mineralizátoru při působení peroxidu vodíku.



Rozklad v MW mineralizátoru pomocí kyseliny chlorovodíkové (viz. graf B.3) proběhl ve dvou krocích. Rozklad trval 10 minut, tedy 600 s (osa x). Maximální výkon mineralizátoru byl nastaven v 1. kroku na 40 % a ve 2. kroku na 80 % (modrá křivka). Maximální tlak v 1. kroku byl 30 barů a ve 2. kroku 40 barů (1 Bar = 0,1 MPa) (zelená křivka). Rozklad byl ukončen při teplotě cca 160 °C (osa y a červená křivka). Nedošlo k úplnému rozkladu přesličky rolní.

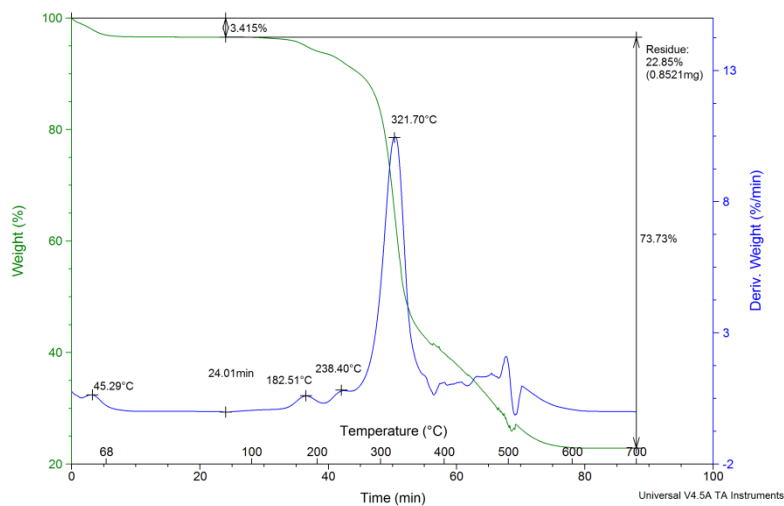


Graf B.3: Rozklad přesličky rolní v MW mineralizátoru při působení kyseliny chlorovodíkové.



PŘÍLOHA C: Výsledky TGA analýzy

U chemicky přečištěného vzorku kyselinou chlorovodíkovou došlo k mírnému rozkolísání vah. To se projevilo při teplotě 450 °C překmity v derivované křivce (modré). Může k tomu dojít v důsledku rozpadu materiálu.



Graf výsledků TGA analýzy chemicky přečištěného vzorku přesličky rolní kyselinou chlorovodíkovou a následné lyofilizaci.



PŘÍLOHA D: Finanční kalkulace1) Náklady na získání SiO₂

Pro rozklad organické fáze a odstranění nežádoucích doprovodných iontů v MW reaktoru pomocí kyseliny dusičné bylo použito pro 1g rostlinných částí charakteristických vysokým obsahem oxidu křemičitého 12 ml kyseliny dusičné 65%.

| Množství suroviny a výtěžek siliky | Cena chemikálií |
|---|--|
| 10g sušené přesličky + 120 ml 65% HNO ₃ - experiment lze získat 20 % SiO ₂ tj. 2g SiO ₂ | Cena 1 litru 65% HNO ₃ je 90 Kč ale 10 litrů 65% HNO ₃ je 648 Kč včetně DPH 6 litrů je 390 včetně DPH http://www.centralchem.sk/?IDe=225334 |
| 50g sušené přesličky + 600 ml 65% HNO₃ | Cena 1 litru 65% HNO₃ je 90 Kč |
| z 500g sušené přesličky lze získat 100g SiO ₂ | cena kyseliny při spotřebě 6 litrů je 390 Kč |
| | Další náklady: Výkupní cena 1kg natě sušené přesličky rolní je 32 Kč. http://www.bylinyfrohlich.wz.cz/vykup_02.html |

BIOGENNÍ SiO₂

- Pro získání **100g biogenního SiO₂** je zapotřebí 500g sušené přesličky (1 670 g čerstvé přesličky).
- Spotřeba kyseliny odpovídá **6 litrům tj. 390 Kč**.
- Cena 1kg natě sušené přesličky rolní je 32 Kč (**16 Kč / 0,5 kg suroviny**).

Odhad konečné/výrobní ceny:

100 g biogenního SiO₂ odpovídá 390 Kč + 16 Kč (kyselina + přeslička) = 406 Kč



SYNTETICKÝ SiO₂

- Cena **100g syntetického SiO₂** se pohybuje kolem **1000 Kč** (dle kurzu) – prodejní cena.
- Rozdíl je ve fyzikálním, chemickém a biologickém chování biogenního a syntetického SiO₂.

100g syntetického SiO₂ odpovídá 1 000 Kč.

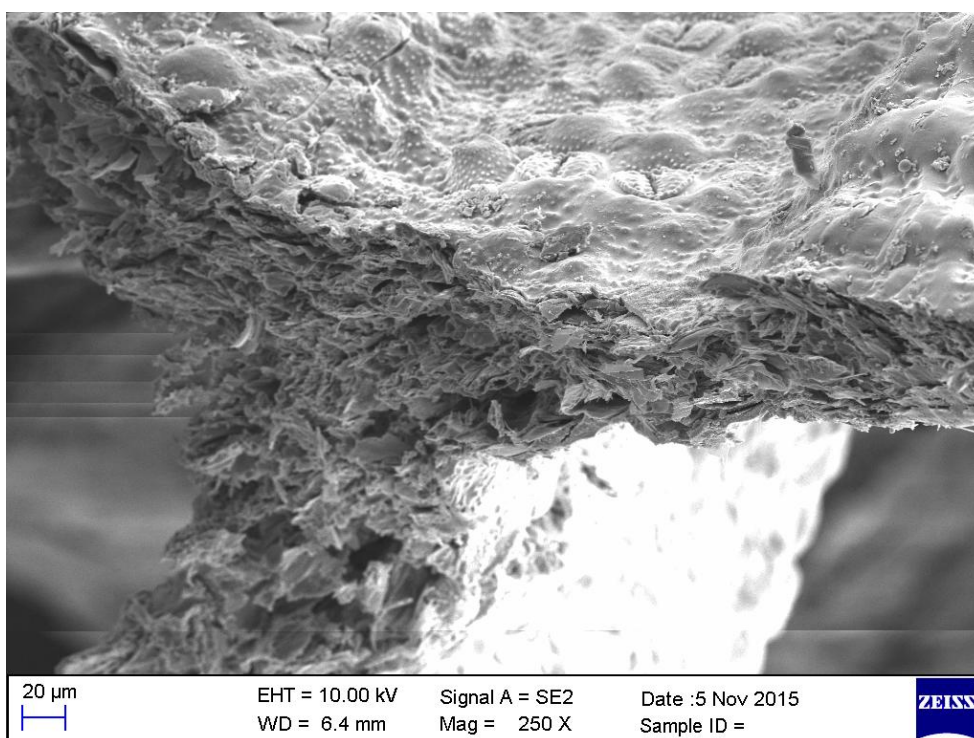
2) Náklady na analýzy získaného SiO₂

Při standardní analýze, tedy při použití syntetického vzduchu nebo dusíku a teplotního ohřevu přibližně do 850 °C vychází jedno měření TGA cca na 1000 Kč.

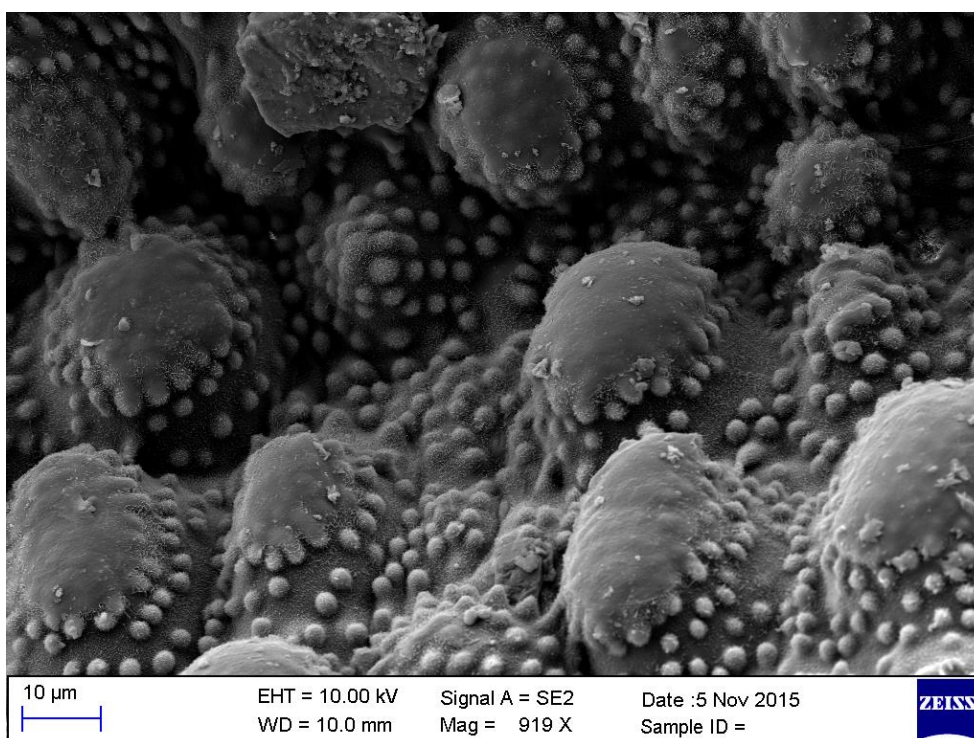
Při standardní analýze TGA, tedy při použití syntetického vzduchu nebo dusíku a teplotního ohřevu přibližně do 850 °C vychází jedno měření cca na 1000 Kč. Ve spojení s infračerveným spektrometrem dochází k navýšení ceny o přibližně 2500 Kč.



PŘÍLOHA E: Povrch přesličky rolní – SEM

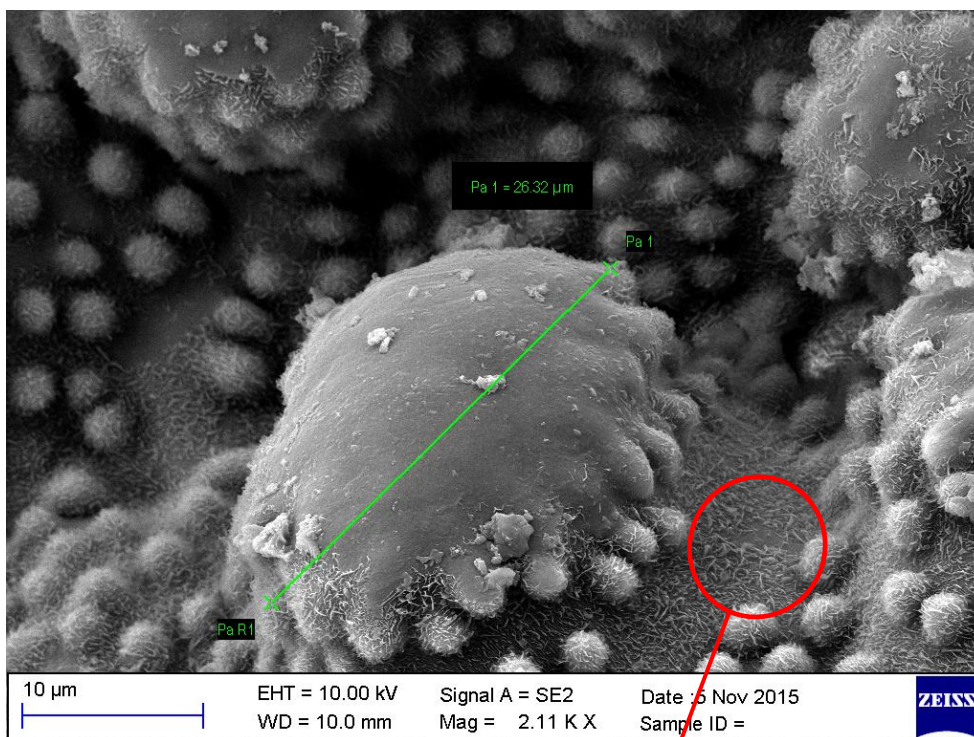


Obr. E1: Snímek průřezu větvičky přesličky rolní.

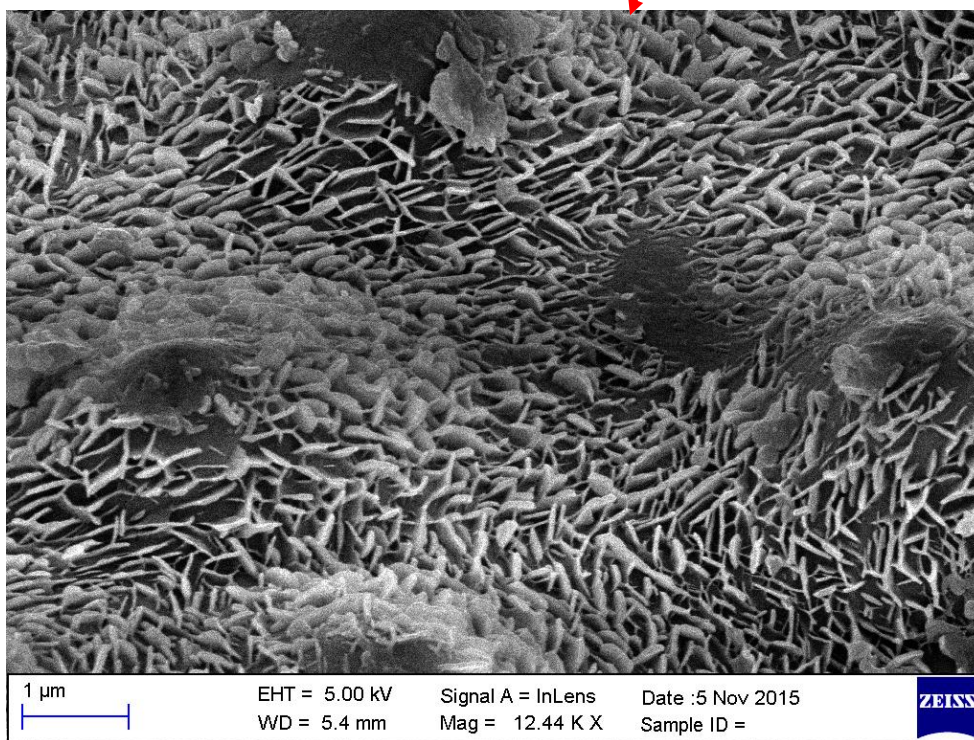


Obr. E2: Detailní snímek povrchu větvičky přesličky rolní – výstupky tvořené na bázi oxidu křemičitého.



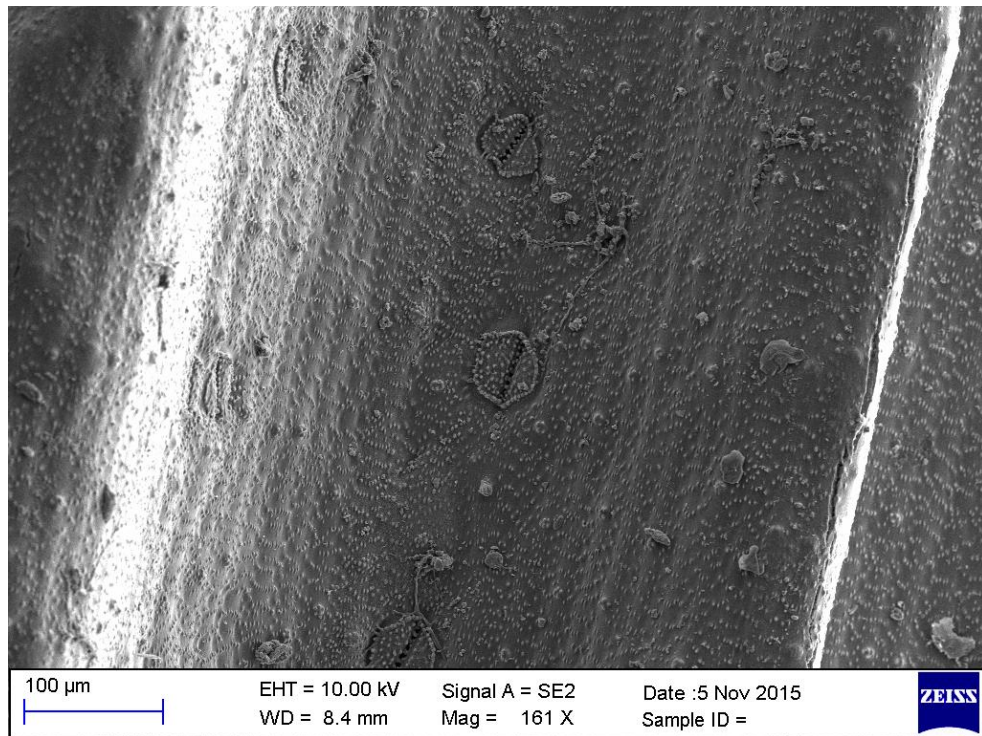


Obr. E3: Detail výstupku tvořeného na bázi oxidu křemičitého (vel. 26 μm).

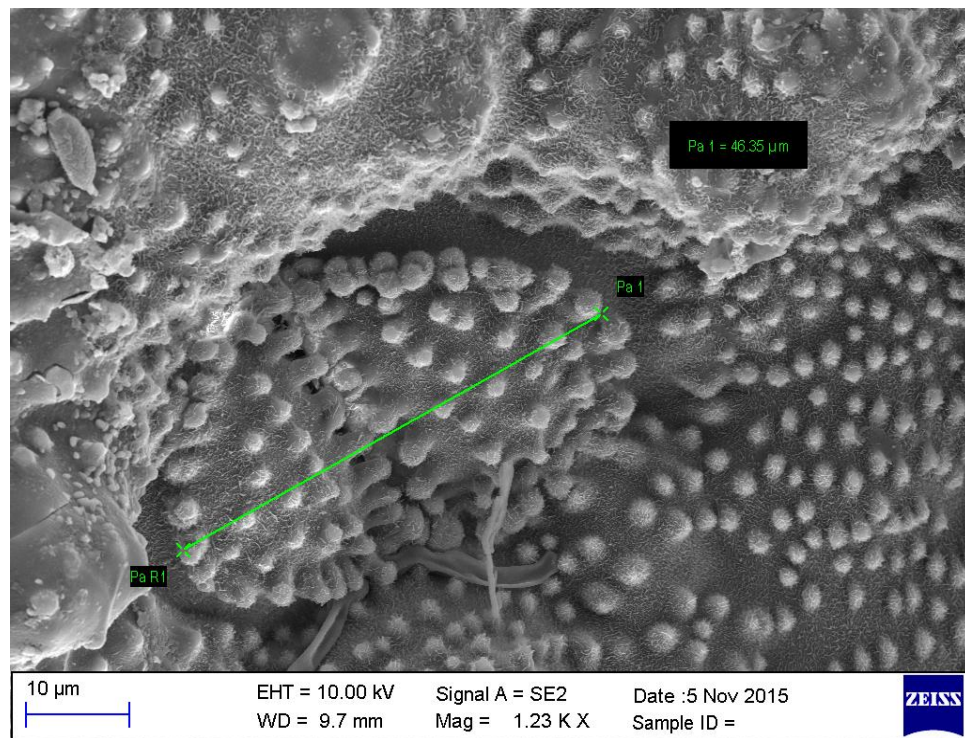


Obr. E4: Detailní snímek voskových destiček na povrchu větvičky přesličky rolní.





Obr. E5: Povrch stonku přesličky rolní s průduchy.



Obr. E6: Detail průduchu na povrchu stonku přesličky rolní (vel. 46 μm).

