



NANOČÁSTICE V PŘÍRODNÍCH MATERIÁLECH

Bakalářská práce

Studijní program: B2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301R000 – Strojní inženýrství
Autor práce: **Jan Vlček**
Vedoucí práce: doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D.
Konzultant BP: Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Jan Vlček
Osobní číslo: S14000512
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Název tématu: Nanočástice v přírodních materiálech
Zadávající katedra: Katedra materiálu

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s problematikou nanočástic v přírodních materiálech.
2. Navrhněte přípravu vzorků pro vybrané analýzy a zvolte vhodnou metodiku k charakterizaci nanočástic v přírodních materiálech.
3. Provedte navržené experimenty, vyhodnoťte výsledky a diskutujte je.
4. Formulujte závěry.

Rozsah grafických prací: dle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: 25 - 40 stran
Forma zpracování bakalářské 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* 155-160. 2009
- [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] Aktuální odborné články vztahující se k dané problematice z www.sciencedirect.com

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D.
Katedra materiálu
Konzultant bakalářské práce: Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.

Datum zadání bakalářské práce: 14. listopadu 2014
Termín odevzdání bakalářské práce: 15. května 2015

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan



prof. Ing. Petr Louda, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 14. listopadu 2014

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou 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 bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom 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.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

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

Datum: 30. dubna 2015

Podpis:



Jan Vlček

Poděkování

Rád bych poděkoval všem, kteří mě podporovali v průběhu mého studia, a to zejména přítelkyni, přátelům a rodině. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing Doře Kroisové, Ph.D. za odborné vedení, za pomoc a cenné rady při zpracování a vyhodnocování této práce. Mé poděkování patří též Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D. za spolupráci při přípravě vzorků a tvorbě snímků na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

Anotace

Cílem bakalářské práce je seznámení s nanočásticemi v přírodních materiálech. Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu a EDX analýzy byla provedena analýza struktury a prvků vyskytujících se v rostlinném objektu. Pro pozorování byla vybrána přeslička rolní (*Equisetum arvense*), ve které byly identifikovány nanočástice na bázi oxidu křemičitého. K rozboru byly použity chemické a fyzikální metody, na základě kterých byla sledována velikost částic, jejich vazba na organickou fázi a možnost získání oxidu křemičitého z rostliny.

Klíčová slova: nanočástice, přírodní materiály, elektronová mikroskopie, EDX analýza, přeslička rolní (*Equisetum arvense*), oxid křemičitý.

Annotation

The main aim of this thesis is to introduce the nanoparticles in natural materials. The analysis of structure and the elements occurring in the studied plant, was performed by using scanning electron microscope and EDX anylysis. For study was selected horsetail (*Equisetum arvense*), in which were identified nanoparticles based on silicon dioxide. To analysis were used chemical and physical methods and on their base was studied particle size, bond to organic phase and possibilities of obtaining the silicon dioxide from used plant.

Key words: nanoparticles, natural materials, electron microscopy, EDX anylysis, horsetail (*Equisetum arvense*), silicone dioxide.



Obsah

Obsah.....	6
1 Úvod.....	7
2 Teoretická část.....	8
2.1 Pojem nanomateriál	8
2.2 Nanomateriály vyráběné synteticky	9
2.2.1 Využití nanomateriálů	9
2.2.2 Rizika použití nanomateriálů.....	13
2.3 Nanomateriály v přírodních objektech.....	14
2.3.1 Nanomateriály v živočišných objektech.....	16
2.3.2 Nanomateriály v rostlinných objektech.....	17
2.3.3 Princip tvorby nanočástic v rostlinných materiálech.....	19
2.3.4 Získávání nanočástic z rostlinných materiálů	20
3 Experimentální část.....	21
3.1 Výběr vzorku	21
3.2 Příprava vzorků pro vybrané analýzy	22
3.2.1 Sušení vzorků	23
3.2.2 Chemické přečištění vzorků	23
3.2.3 Pyrolýza vzorků.....	24
3.3 Charakterizace nanočástic v přírodních materiálech.....	24
3.3.1 Rastrovací elektronová mikroskopie	24
3.3.2 Chemická analýza - EDX	25
4 Výsledky a jejich diskuze	26
5 Závěr	42
6 Seznam použité literatury	43

1 Úvod

Nanomateriály, nanotechnologie a nanostruktury jsou v současné době předmětem zájmu řady vědeckých pracovišť na celém světě. Nanomateriály jsou vyráběny nejrozličnějšími způsoby, chemickými reakcemi počínaje a mletím kompaktního materiálu konče. Výroba nanomateriálů je často spojena jak s potřebou dokonale vybavených laboratoří, tak s vysokými materiálními náklady. S výrobou a použitím syntetických nanomateriálů souvisí také otázka rizika jejich používání.

Oproti synteticky vyráběným nanomateriálům stojí nanomateriály, které vznikají v přírodě na základě biochemických procesů a fotosyntézy. Do skupiny přírodních nanomateriálů patří nanomateriály rostlinné i živočišné. Typickým příkladem nanomateriálů jsou kompozitní systémy, jako jsou kosti, zubní sklovina, lastury, obaly rostlinných buněk nebo voskovité struktury pokrývající povrchy rostlin a zajišťující jejich hydrofobicitu.

V rostlinách byly identifikovány také nanočástice, nejčastěji na bázi oxidu křemičitého, které vznikají na základě schopnosti rostlin absorbovat kyselinu orthokřemičitou z půdního roztoku. Koloidní roztok této kyseliny prostupuje celou rostlinou a na základě procesu fotosyntézy dochází k tvorbě nanočástic, které na povrchu rostlin vytváří mikrostruktury, většinou vrstvy, které poté tvoří trojrozměrné útvary.

Křemičité ochranné vrstvy nebo výstupky doplněné velmi často o voskovité submikrometrové destičky poskytují rostlinám komplexní ochranu proti smáčení, proti negativnímu vlivu okolního prostředí, jakým je nadměrná teplota, ale také proti působení mikroorganismů nebo napadení býložravci.

Nanomateriály vytvářené v přírodním prostředí vznikají z biogenních prvků, jsou v přírodě odbouratelné a zdravotně nezávadné.

Cílem bakalářské práce je seznámit se s problematikou nanočástic v přírodních materiálech, navrhnout přípravu vzorků pro vybrané analýzy a zvolit vhodnou metodiku k charakterizaci nanočástic v přírodních materiálech a jejich distribuci.

2 Teoretická část

Dnešní doba, tedy 21. století člověku nabízí nejrozumnější možnosti technického rozvoje, a to díky dokonalejším a výkonnějším technikám, které rozšiřují hranice poznání člověka na molekulární úrovni. Od 50. let 20. století se utváří nový vědní obor – nanotechnologie. Oproti tomu, příroda umí pracovat s nanočásticemi, nanostrukturami a nanotechnologiemi již od pradávna.

2.1 Pojem nanomateriál

Pod pojmem „nanomateriál“ si můžeme představit velmi malou část hmoty se specifickými vlastnostmi danými jejich chemickým složením a strukturou. Tyto vlastnosti mohou být zásadně odlišné od předpokládaného chemického či fyzikálního chování, které je známé u daného materiálu v mikroskopických a makroskopických rozměrech, jako například měrný povrch, spin, elektrický náboj a chemická reaktivita. Nanočástice vystupuje jako individuální jednotka a je schopna se samostatně transportovat. V oboru nanotechnologii se nacházejí nanočástice obvykle jako cíleně syntetizované částice, mají charakteristický tvar a mohou být jak krystalické, tak i amorfni. Jsou-li rozptýlené ve vodě, jedná se o koloidy a ve směsích plynu se jedná o aerosoly. V běžném prostředí vznikají činností člověka, např. při procesu spalování, kde se vyskytují velmi jemné částice. Nanočástice s rozměrem jen několika nanometrů se označují jako nanoklastry, soubory nanočástic se nazývají nanoprášky. Ty jsou v praxi velikostně heterogenní s tendencí jednotlivých částic agregovat. (Barson, 2013).

Jelikož si každý průmyslový obor v oblasti nanotechnologií definoval nanomateriál po svém, přijala Evropská komise dne 18. října 2011 **doporučení 2011/696/EU o definici nanomateriálu** (ÚV, L 275, 20.10.2011).

Dle přijaté definice se "*nanomateriálem rozumí přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený obsahující částice v nesloučeném 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.*". (Ministerstvo průmyslu a obchodu, ©2005)

V nanotechnologiích je nanometr používám jako základní jednotka délky, která patří do základní soustavy SI. Předpona nano- se používá pro vyjádření miliardtiny celku (10^{-9}). Jeden nanometr (1nm) je miliardtina metru (10^{-9} m), či miliontina milimetru (10^{-6} mm). Velikost atomu se rovná jedné třetině, až jedné čtvrtině nanometru. Pro představu, virus je nejmenší známý živý organizmus o velikosti 10 nm.

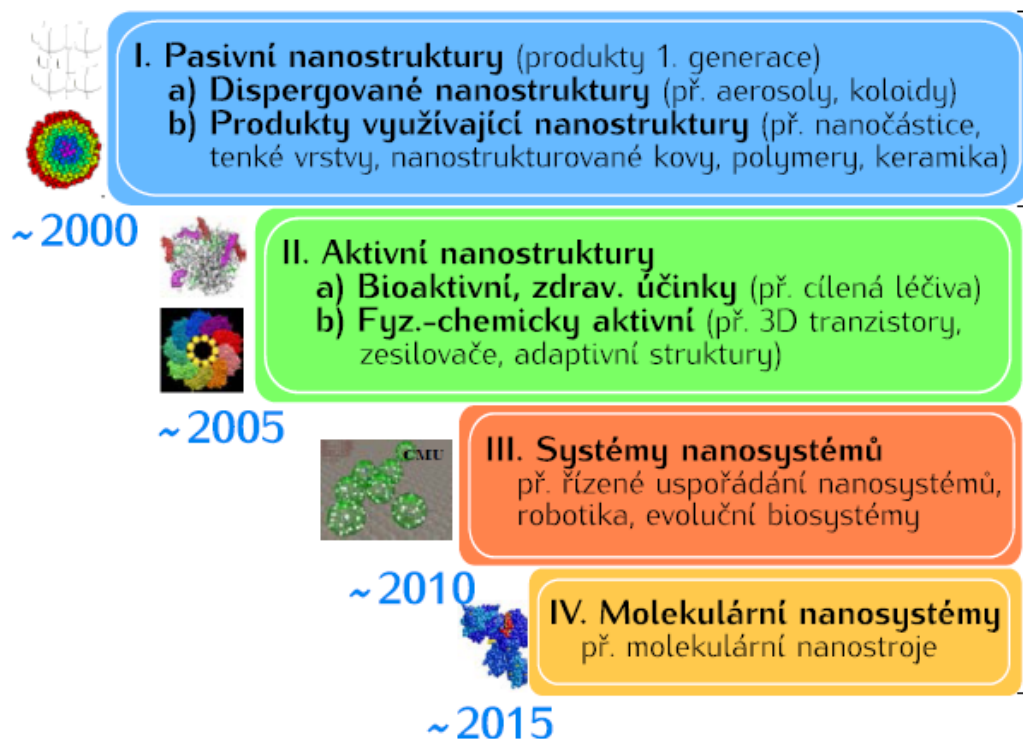
Větší jednotkou, než je nanometr, je mikrometr (μm). Je jednou tisícinou milimetru nebo 1000 nm. V některých odborných publikacích je tato jednotka označována jako mikron.

2.2 Nanomateriály vyráběné synteticky

Pro výrobu nanomateriálů, zejména nanočástic se využívají dva nejběžnější způsoby, které jsou principiálně odlišné. Prvním je záměrná dezintegrace chemické sloučeniny, či přírodní suroviny. Jako příklad můžeme uvést staročínský způsob výroby tuše, který spočívá v roztírání tuhého bloku v misce s vodou, na tak malou velikost, aby se saze udrželi ve vodě pomocí Braunova mikropohybu. Druhý způsob je na základě tvorby chemické sloučeniny o velmi malé velikosti částic. Například výroba pyroforického železa pro kamínky zapalovačů a to tepelným rozkladem organické sloučeniny za vzniku mikročástic, které se v tomto případě následně slisují. (Nanotechnologie, [2014])

2.2.1 Využití nanomateriálů

V současné době se rozlišují čtyři generace nanočástic či celých nanostruktur, a to na základě jejich průmyslového využití. První jsou pasivní nanosystémy, další aktivní a molekulární nanosystémy (obr. 1). Jako první byly zavedeny do průmyslu pasivní nanostruktury, jimiž jsou nanopovlaky, nanočástice, nanostrukturované polymery, keramika apod. Mohou se u nich měnit vlastnosti, struktura a stav během jejich využití. S tím souvisejí i případná rizika vznikající při používání nanočástic, a to především pro člověka. U aktivních nanostruktur se nejdůležitější objevy teprve očekávají. (Filipová, Kukutschová a Mašlán, 2012)



Obrázek 1: Schematické znázornění časového přehledu čtyř generací nanosystémů.

(Filipová, Kukutschová a Mašlán, 2012)

Syntetické nanočástice se vyrábějí z různých sloučenin, protože každá má své specifické vlastnosti, a to především v nanorozměrech. Zatím největší komerční uplatnění mají oxidy: oxid titaničitý (TiO_2), oxid křemičitý (SiO_2), oxid železitý (Fe_2O_3) či železnatý (FeO), oxid zinečnatý (ZnO), oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid zirkoničitý (ZrO_2), dále pak některé kovy a uhlík v různých formách. I nanočástice hydroxylapatitu ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) získávají své využití, protože se jeví jako slibná biokompatibilní složka kompozitních nanomateriálů pro řízenou výrobu implantátů kostí a zubů. Tato práce je obsahově více zaměřena na SiO_2 , který má taktéž velký potenciál využití. (Nanotechnologie, [2014])

Oxid křemičitý (SiO_2) je po vodě nejstudovanější látkou, která tvoří 22 fází a několik polymorfních forem, ze kterých je nejběžnější formou α -křemen. Vyskytuje se v horninách, kde je jeho čistou formou křišťál, nečistými formami, např. růženín, ametyst, citrín či kouřový křemen. Křemík se v zemské kůře nachází ve formě 800 krystalických minerálů, nikdy se nevyskytuje volný, ale pouze v podobě sloučenin s kyslíkem. Krystalické modifikace jsou složeny z nekonečných seskupení tetraedrů

(obecný čtyřstěn se stranami složených z obecných trojúhelníků) SiO_4 , které jsou spojeny ve vrcholu. Z hlediska chemických vlastností vyniká v odolnosti vůči působení kyselin, vyjma kyseliny fluorovodíkové. V koncentrovaných alkalických hydroxidech se pozvolna rozpouští za vzniku alkalických křemičitanů. Nad teplotou $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ reaguje i s vodíkem a uhlíkem, s fluorem reaguje za vzniku fluoridu křemičitého a kyslíku. Reakce s oxidy kovů a polokovů má velký význam ve sklářském průmyslu, kde se využívá křemenné sklo. (Wikipedia, 2015)

V historii jsou patrné četné náznaky o všudypřítomných silikátech v lidském okolí. Byly používány například ke zpracovávání hlíny, porcelánu, skla či smaltu. Nyní jsou významné, mimo jiné pro výrobu integrovaných spínacích obvodů, které tvoří základ dnešní elektronické doby. Hlavním kritériem pro využitelnost křemenných surovin jsou specifické fyzikální a chemické vlastnosti, které ve většině případů běžně vyskytující přírodní materiály nemají, a proto nemohou plnit funkci v aplikacích, protože jsou právě limitovány nízkou čistotou křemíku. To vyústilo ve vývoj výroby syntetického křemíku a křemičitanů pomocí hydrotermální syntézy monokrystalického křemene v 50. letech 20. století. (Nechvílová, 2012)

K výrobě silikagelu dochází reakcí alkalických silikátů s minerální kyselinou se strukturou, která se podobá tvrdým nepravidelným krystalům se vzájemně propojenými dutinami. Vytvořená porézní struktura poskytuje velmi vysokou povrchovou plochu. Z toho důvodu může absorbovat široké spektrum látek, zejména se pak využívá k absorpci vodní páry. (Silikagel, © 2010)

Výsledné vynikající vlastnosti syntetických silikátů, jsou optická disperze, index lomu či průhlednost od 150 do 300nm a piezoelectricita. To vše využíváno v několika hi-tech aplikacích. Každoročně je vyprodukováno cca 1000 tun syntetických krystalů křemene v autoklávech v hydrotermálních podmínkách ($350\text{--}400^{\circ}\text{C}$, 100-120 MPa). Pro tuto výrobu se přednostně využívají velmi čisté pegmatity i hydrotermální a metamorfní křemeny tzv. lascas. (Pacák, 2014)

Amorfní křemík je v dnešní době hojně využíván v různých odvětvích, jako je, například potravinářství, kosmetika, papírnictví a jako přísada ve výrobě pneumatik i krmiva. Také se vyskytuje v přípravcích na ochranu rostlin. Proto je nedílnou součástí výrobků každodenní potřeby. (Nechvílová, 2012)

Amorfní pyrogenní SiO_2 může být připraven několika způsoby, a to včetně vypařování oxidu křemičitého z oxidujících organických nebo i anorganických sloučenin křemíku. Vypařování oxidu křemičitého probíhá při teplotách nad 2000°C . Z anhydridové formy se stávají amorfní částice oxidu křemičitého až při chlazení. V přítomnosti redukujícího činidla, jako je například koks. Oxid křemičitý sublimuje okolo teploty 1500°C při produkci těkavých mono-oxidů křemíku (SiO), které mohou být dále oxidovány, až k získání částic pyrogenního oxidu křemičitého (SiO_2). Oxidací par, poskytnutých z SiCl_4 , při vysokých teplotách se získává pyrogenní SiO_2 a Cl_2 . Alternativní cestou je spalování SiCl_4 v přítomnosti methanu nebo vodíku. Za použití těchto plynů vzniká pyrogenní SiO_2 , voda a kyselina chlorovodíková. Páry esteru oxidu křemičitého mohou být oxidovány a hydrolyzovány k získání částic SiO_2 o vysoké čistotě, tento proces je ovšem velmi nákladný. (Nechvílová, 2012)

Amorfní, pyrogenní oxid křemičitý je nadýchaný bílý prášek, který má obvykle menší hustotu a je čistší než srážený oxid křemičitý ve formě roztoku. Pyrogenní oxid křemičitý má mnohem menší hydratovanou plochu, která se pohybuje okolo $2 - 4 \text{ nm}^2$ z celkové plochy. Velikost částic je podmíněna podmínkami při spalování během plamenové hydrolyzy. Povrch pyrogenních oxidů křemičitých je menší než $300 \text{ m}^2/\text{g}$ a jsou v podstatě neporézní, zatímco ty, které mají vyšší povrchovou plochu, mohou obsahovat určité množství pórů. Obvykle mohou obsahovat několik stovek základních částic sloučených do větvených tří-dimensiálních agregátů. Obvyklý rozsah velikosti pyrogenních částic je 100 nm až $2 \text{ }\mu\text{m}$. Syntetický amorfní oxid křemičitý se liší podle způsobu jeho použití. Odlišují se hrubší disperzí částice a hlavním cílem je dosáhnout hydrofobního povrchu částic. Pyrogenní oxid křemičitý zpravidla obsahuje 2-3 silanolové skupiny (Si-OH) na nm^2 , u sráženého oxidu křemičitého je to okolo 5 skupin na nm^2 . Pyrogenní oxid křemičitý je úspěšně používán již po několik desetiletí ke kontrole reologických vlastností organických povlaků, tím že poskytuje silné tixotropní účinky a mez kluzu. Povrchovou úpravou se speciálními silany a pyrogenním oxidem křemičitým mohou být dále optimalizovány, zejména pro moderní nátěrové hmoty.

2.2.2 Rizika použití nanomateriálů

Nové technologie spolu většinou přinášejí určitá rizika a není tomu jinak ani v oblasti použití nanočástic. Jsou to rizika pro životní prostředí, která by mohla ovlivňovat biogeochemické cykly a vlivy na zdravý rozvoj přírody a rovnováhu v přírodních ekosystémech. Dalším významným rizikem je vliv na lidské zdraví. Nelze opomenout, že nanomateriály jsou na Zemi přítomny již odnepaměti jako součást přírodních procesů – například vulkanické činnosti a v posledních desetiletích také vlivem antropogenní činnosti, jakou je doprava, spalování fosilních paliv nebo vysokoteplotní procesy nejrozličnějšího charakteru. V současné době nastává také velký nárůst cíleně připravovaných nanomateriálů pro využití v různých oborech. Z toho plyne nejprve profesní vystavování vlivům při výrobních procesech a následně vliv nanomateriálů na životní prostředí, které může ovlivnit celou populaci. Důvodem je, že dosud nebyly stanoveny standardy rizik pro nanočástice, nanovlákná, nanotrubičky, ale že se na ně nahlíží stejně jako na klasické chemické látky. Nanomateriály nesou mnohdy větší rizika pro zdraví a životní prostředí, a to nejenom vlivem velikosti částic, ale i související odlišné reaktivity, díky kterým mohou pronikat do řady orgánů, tkání i buněk a vytvářet tam nežádoucí toxické účinky, jako např. genotoxicita, hepatotoxicita a karcinogenita atd. (Filipová, Kukutschová a Mašlán, 2012)

Největším problémem je vyšší míra absorpce nanomateriálů díky jejich velikostně specifickým povrchům. Švédský Karolinský Institut uveřejnil sdělení, ve kterém seznámil veřejnost s řešením této problematiky. Výsledky uveřejněné v roce 2008 ukázaly, že nanočástice oxidů železa způsobují jen malé poškození plic, a to netoxickým způsobem. Nanočástice oxidu zinečnatého už z výzkumu vyšly poněkud hůře. Uhlíkové nanotrubičky způsobily poškození DNA jen na nízkých úrovních. Avšak u oxidu měďnatého bylo zjištěno, že je nejhorším, výzkumníky byl označen za jasné zdravotní riziko, které působí na lidský organismus.

Problematika bezpečnosti a potencionálních rizik nanomateriálů a nanotechnologií je v posledních letech velmi diskutovanou na národní i mezinárodní úrovni (vláda, akademické obce, průmyslové odvětví). Aktuálním tématem je především mezi odborníky, kteří pracují v oblasti bezpečnosti, veřejného a environmentálního zdraví a nanotoxikologie. Vznikla řada funkčně spolupracujících organizací, které jsou zpravidla sdruženy neformálními vazbami, které zajišťují průběh workshopů

a konferencí, na kterých jsou prezentovány výsledky takovýchto projektů, které se týkají bezpečnosti. U žádné podobné nové technologie v historii nebyl shledán tak časově krátký prostor mezi aplikací nové technologie a koordinovanou snahou o zhodnocení rizik, která v sobě nesou expoziční testy a rozvoj metrologie, dozimetrie a také podmínek pro hodnocení rizik. (Filipová, Kukutschová a Mašlán, 2012)

Důležité je, aby tyto částice byly absorbovány v přiměřeném množství a aby negativní vlivy neohrožovaly lidský život a měly ten správný přínos, pro který byly vytvořeny.

2.3 Nanomateriály v přírodních objektech

Veškeré rostliny a živočichové prošli v průběhu své historie řadou vývojových změn. Rostliny i živočichové se museli přizpůsobovat klimatickým podmínkám, aby zachovali proces vlastní reprodukce. Následkem procesu vývoje, ve kterém byl hlavní úkol boj o přežití v nových podmínkách a zachování reprodukce, došlo k vytvoření optimalizovaných konstrukcí, struktur, chemických složení, ochranných prvků nebo komunikačních prostředků. Za využití nejmodernějších technických pomůcek se lze v současnosti inspirovat již dávno vytvořenými materiály, konstrukcemi a technologiemi. (Bushman, 2009)

Příroda dokázala vyvinout objekty, které jsou z hlediska současných technologií na velmi vysoké úrovni. Konstrukce nebo adaptace, které jsou inspirované přírodními objekty, jsou výsledky studia samostatného moderního oboru, kterým je biomimetika. Slovo je řeckého původu a bylo poprvé použito v roce 1957 Ottou Schmittem. S odbornějším pojmem – bionika, přišel v roce 1960 Jack Steele. Tento obor je vysoce interdisciplinární. Podle biologů, fyziků, chemiků a materiálových vědců obor zahrnuje pochopení biologických funkcí, struktur a principů různých předmětů nalezených v přírodě. Slovo biomimetika se poprvé objevilo ve slovníku v roce 1974 a je definováno jako studie o vzniku, strukturách nebo funkcích biologicky vytvářených látek a materiálů (např. enzymy, hedvábí). Dále se soustřeďuje na biologické mechanismy a procesy, jako jsou, např. proteinové syntézy nebo fotosyntéza, cílem jsou zejména syntézy podobné umělým procesům, které pracují na bázi přírodních.

V průběhu minulých desetiletí došlo k rychlému vývoji v oblasti nanotechnologií. Došlo k přípravě nanočástic, nanovláken a nanopovrchů. Obecně známým faktem je, že výroba nanomateriálu je drahá, proto jsou zpravidla vyráběny pouze v omezeném množství. Vývoj v oblasti nanotechnologií byl poměrně krátký, oproti tomu vývoj fauny a flóry probíhal několik desetiletí. Z pohledu materiálových a konstrukčních postupů je v přírodě dosaženo optimálních podmínek, které souvisejí s chemickým složením a strukturou.

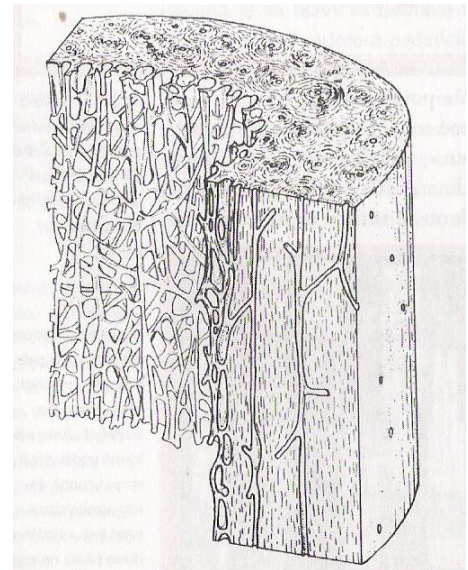
Vznik struktur v přírodních materiálech začíná na molekulární úrovni a prochází přes úroveň nanostruktur a mikrostruktur do oblasti makrostruktur. Hierarchie struktur je dobře znatelná z řady přírodních rostlinných i živočišných objektů. Patří sem, např. vodoodpudivé povrchy rostlin, které jsou vytvářeny různými typy struktur, ve kterých je zaznamenán výskyt makrostruktur, které je možno vidět pouhým okem, a také výskyt mikrostruktur jednotlivých povrchových buněk. Lze dále spatřit nanostruktury, které jsou reprezentovány tvarově různorodými voskovitými útvary na povrchu buněk. (Koch at. al., 2009).

Obor bionika je relativně nový, ale naši předkové využívali přírodu jako zdroj inspirace po velmi dlouhou dobu (Vincent et al. 2006). Číňané se snažili o výrobu umělého hedvábí již před 3000 lety. Genius dvě doby, Leonardo da Vinci se specializoval na výzkum letu ptáků. Ve 20. století se setkáváme s různými vynálezy, například konstrukcí letadel, kde inspirace k tomuto vynálezu zcela jasně vycházela z přírody. Od roku 1980 se vědci snažili vytvořit umělou inteligenci a neuronové sítě v oblasti informačních technologií a do jisté míry se snažili napodobit i lidský mozek. Existence buněk a DNA nám slouží jako zdroj inspirace pro nanotechnologie. Od konce 20. století se vědci snaží vytvořit různé povrchy, které by vykazovaly funkce samočištění, nebo by byly schopny snižovat odpor při proudění tekutin. Žraločí kůže byla použita k vývoji objektů s nízkým odporem proti proudění vody (plavky). Oblast keramiky může být inspirována přírodními materiály, a to na bázi mořských mušlí. Na základě kožešin polárních medvědů byly vyvinuty umělé kožešiny a textilie s podobnými funkčními vlastnostmi. Od roku 1990 se soustřeďuje pozornost na práci s nanotechnologiemi pro napodobení přírody. Odhaduje se, že 100 nejvýznamnějších biomimetických vynálezů z období 2005 – 2008 lze ohodnotit částkou 28 miliard korun českých. (Bhushan, 2009)

2.3.1 Nanomateriály v živočišných objektech

Nanomateriály ve formě vláken nebo částic lze snadno nalézt v řadě živočišných objektů. Velmi často tvoří kompozitní systémy, kde jsou nanovlákná nebo nanočástice vyztužující fází, která je uložena v bílkovinné matici. Typickým příkladem nanostruktur v živočišných objektech je kost nebo zubní sklovina, které jsou podrobněji popsány v dalším textu. (Raab, 1999)

Kost je typickým příkladem kompozitního systému z hlediska materiálového i konstrukčního. Z chemického hlediska se kost skládá ze dvou základních složek. Zastoupeny jsou bílkoviny kolagenu, které jsou měkkým a spojitým pojivem. V bílkovinné matici jsou uloženy nanočástice minerálního vyztužující plniva – hydroxylapatitu. Ve struktuře kostní tkáně lze shledat pět strukturních úrovní, které jsou uspořádány podle charakteristické šroubovice. Výchozí trojnásobné šroubovice molekul kolagenu odpovídají jistým způsobem krystalové mřížce hydroxylapatitu.



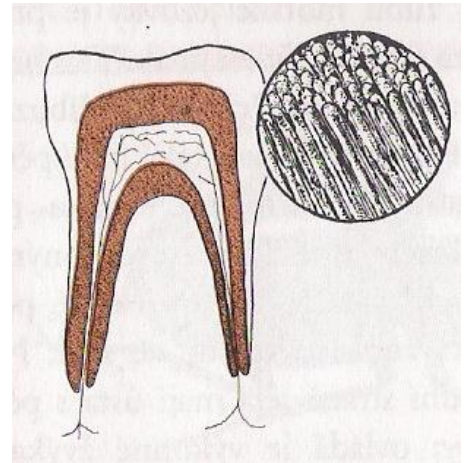
Obrázek 2: Kost. (Raab, 1999)

Experimenty dokázaly, že kolagen v přirozeném stavu usnadňuje krystalizaci hydroxylapatitu z roztoku. Podle všeho i v živých tkáních dochází k růstu krystalů vyztuže od samého začátku v dokonalé vazbě na kolagen, čímž je možno dosáhnout optimálního ztužení materiálů, a navíc dochází k zabránění vzniku defektů v minerálních krystalech. Vnitřní stavba kosti je odlehčená a v nejvyšší míře přizpůsobená předpokládanému způsobu namáhání. Makroskopický průřez dlouhých kostí je kompromisem mezi kruhem, který je nejvýhodnější při krutu, a čtvercem, který je optimálním při ohybu.

Kost je oporou lidského těla, chrání orgány, umožňuje pohyb, je tvůrcem bílých a červených krvinek a je zásobárnou fosforu a vápníku. Kostní tkáň je považována za příklad dynamické tkáně, jelikož má do jisté míry jedinečné regenerační a remodelační schopnosti. Pro konstrukci umělých kostních náhrad je používáno množství materiálů, které lze rozdělit do tří skupin. Patří sem kovové, keramické a polymerní náhrady. Každý z těchto materiálů má své specifické výhody, nevýhody

a omezení. Ať jsou použity materiály samostatně či kombinovaně, nelze nikdy dosáhnout shodných mechanických a dalších fyzikálních vlastností, které má lidská kost, stejně tak ani chemického složení. Pravděpodobně nejadekvátnějším materiálem by mohla být vlákna vyztužené polymerem, resp. polymerní kompozity, které nabízejí spojení vhodného nízkého modulu s vysokou pevností. (Balík, Suchý, 2015)

Dalším dosud nenapodobeným materiálem je zubní sklovina tvořící povrch zubů. Je tvrdá a odolná vůči oděru, a přitom houževnatá. Charakteristické vlastnosti zubní skloviny vycházejí z její struktury. Skládá se z minerálu hydroxylapatitu, jehož částice tvoří velmi jemné vláknité jehličky, které se dále uspořádávají do tvaru šestibokých krystalků, které jsou silné jen několik mikrometrů a jsou postavené kolmo k povrchu zubů. Stěžejní je, že mezi těsně uspořádanými minerálními krystaly jsou drobné, okem neviditelné póry, které jsou vyplněné vodou a malým množstvím bílkoviny, která slouží jako pojivo. Při stisku, skousnutí nebo nárazu póry pohlcují mechanickou energii jako mikroskopické kapalinové tlumiče. (Raab, 1999, str. 185)



Obrázek 3: Zub. (Raab, 1999)

2.3.2 Nanomateriály v rostlinných objektech

Specifické pro nanostruktury na rostlinných materiálech jsou voskovité útvary, které pokrývají povrchy rostlin. Vyrůstají z ochranné vrstvy rostlin označované jako kutikula. Zajišťují ochranu rostlin proti nadměrnému vypařování vody při transpiraci, odráží či absorbují UV záření či chrání rostlinu před okolními nepříznivými vlivy. Po chemické stránce je kutikula tvořena kutinem a dalšími typy lipidů, které jsou souhrnně označovány jako vosky. Vosky se obecně dělí na intrakutikulární a epikutikulární. Epikutikulární vosky jsou schopny vytvářet na povrchu částí rostlin ale i plodů (švestky, hroznové víno) ochranné vrstvy, které jsou viditelné pouhým okem. Pro další detailní studium je nutno použít rastrovací elektronový mikroskop, označovaný zkratkou SEM (z angl. překladu Scanning Electron Microscope), který umožní pozorovat trojrozměrné voskovité útvary odlišných tvarů (spirály, destičky, tyčinky). Tyto

mikroskopem viditelné útvary mají významnou ochrannou funkci povrchu, která je pro rostliny podstatná. Tyto specifické struktury chrání plochy listů rostlin před tvorbou vodního filmu a zajišťují tak rostlině požadovanou hydrofobicitu, v některých případech i schopnost samočištění. (Koch, Barthlott, 2009)

Nanostrukturované voskovité útvary se v případě některých druhů rostlin nacházejí na výstupcích mikrometrových rozměrů, které jsou tvořeny na bázi anorganické sloučeniny – oxidu křemičitého. Tento hierarchický způsob ochrany zabezpečuje hydrofobicitu povrchu rostliny (voskovité destičky), ochranu vůči okolnímu prostředí (houby, plísňe), ale také mechanické vyztužení struktury rostliny. Využití oxidu křemičitého jako rostlinné výztuže je velmi staré a z hlediska paleontologie jej lze datovat do doby před 500 až 540 miliony let, kdy se na planetě Zemi začaly formovat první rostlinné druhy.

Oxid křemičitý, respektive jeho nanočástice, lze identifikovat v některých typech rostlin, které společně náleží do čeledi lipnicovitých (*Poaceae*) a jsou nazývány jako trávy. Do této čeledi patří různé druhy bérů, bojínky či různé druhy ječmene. Listy některých druhů trav mívají při dotyku velmi hrubou strukturu. V některých případech jsou listy tak ostré, že při styku s nimi může dojít k pořezání. Pod mikroskopem je patrné, že některé typy mají po obvodu malé ostré zuby podobné zubům na pile. Postaveny jsou směrem vzhůru, proto je pohyb ruky po směru jejich růstu možný, v opačném případě je však zcela nemožný. Tyto útvary se nevyskytují pouze na okrajích listů, nýbrž i po celé ploše listu. Při větším přiblížení byla sledována přítomnost další struktury - voskovitých nanodestiček, jejichž funkce byla již popsána.

Oxid křemičitý lze identifikovat v rostlinách, jako jsou, například ječmen setý, rýže setá, přeslička rolní a přeslička zimní. Oxid křemičitý zpevňuje stavbu těla rostliny, zajišťuje správnou termoregulaci rostliny, vytváří ochrannou bariéru proti napadení mikroorganismů a plísni a v neposlední řadě odrazuje býložravce od konzumace těchto rostlin, neboť má neblahý vliv na zubní sklovinu těchto živočichů. Obecně je přítomnost oxidu křemičitého spojená s růstem a reprodukcí rostlin. Pro rostlinu je výhodou také z hlediska výživy a přítomnosti makrobiogenních a mikrobiogenních prvků a správné funkce enzymů.



Obrázek 4: Lipnicovité - zleva ječmen obecný a bér zelený. (<http://www.kvetena.com>, 2012)



Obrázek 5: Přeslička rolní. (Herbář Wendys, 2012)

2.3.3 Princip tvorby nanočástic v rostlinných materiálech

Aluminosilikátové minerály, které tvoří mimo organickou fázi podstatnou část zeminy, jsou zdrojem většiny anorganických prvků, jež se zabudovávají do struktury suchozemských rostlin. Tato anorganická půdní fáze je rezervoárem minerálních prvků a to jak základních výživných (biogenních), tak vedlejších nevýživných (mikrobiogenních), vstřebatelných rostlinným kořenovým systémem. Do skupiny biogenních prvků patří uhlík, kyslík, vodík, dusík, draslík, fosfor, vápník aj. Mezi stěžejní se řadí

uhlík, kyslík, vodík a dusík, které mají stavební funkci a tvoří 95 % živé hmoty. Mezi mikrobiogenní prvky patří jód, měď, kobalt, zinek aj. Průměrný podíl těchto prvků je v živých organismech menší než 0,1 %. Jejich nejdůležitější funkcí je funkce katalytická, z čehož plyne, že jsou součástí enzymů. Mezi stopové prvky se řadí hliník, astat, bor, fluor, nikl aj. Jejich zastoupení v organismech je menší než 0,001 %, jsou součástí enzymů a mají stejně jako mikrobiogenní prvky katalytickou funkci. Rostliny, ve kterých se nenachází křemík, mají často nedokonalou strukturu a jsou náchylnější k abnormálnímu růstu, vývoji a reprodukci. Křemík je jedinou živinou, která v případě přebytku v rostlině není škodlivá. (Curie, Perry, 2007)

Křemík je rostlinami snadno absorbovatelný ve formě kyseliny orthokřemičité a všechny rostliny pěstované v půdě jej v určitém množství také obsahují. Obsah křemíku v rostlinách se značně liší, pohybuje se v rozmezí 0,1% až 10% či výše, v případě nízkých koncentrací jeho množství odpovídá obsahu fosforu, síry a hořčíku, v případě vysokých koncentrací naopak obsahu draslíku nebo dusíku, které jsou pro rostliny minerální výživou. V tomto analogickém případě se křemík stává minerální složkou rostliny, která má většinou pro funkci rostliny zásadní význam. V případě rostlin, kde není základním prvkem, se stává jeho přítomnost pro rostlinu výhodou.

2.3.4 Získávání nanočástic z rostlinných materiálů

Získávání nanočástic z rostlinných materiálů není v současné době rozšířenou technologií, ačkoliv je známo, že speciálními biotechnologickými procesy lze získávat například nanočástice zlata z mikroorganismů, které jsou schopny je absorbovat.

Přeslička rolní se v současné době nevyužívá jako zdroj oxidu křemičitého, ale pouze jako léčivá rostlina. Odvary z přesličky mají dezinfekční a diuretické účinky.

3 Experimentální část

Experimentální část je koncipována tak, aby bylo na vybraném vzorku přírodního původu ukázáno, že jsou v něm přítomny nanočástice, jakými metodami lze tyto částice zviditelnit a jakými metodami je možné je charakterizovat.

3.1 Výběr vzorku

Pro experimentální zkoumání byla vybrána přeslička rolní (*Equisetum arvense*), a to díky svému běžnému výskytu a charakteristickému složení s vysokým obsahem oxidu křemičitého, díky němuž je využívána jako léčivá rostlina.

Přeslička rolní patří do čeledi *Equisetaceae* – přesličkovitých. Jedná se o čeleď výtrusných a vytrvalých bylin. Přeslička dorůstá až 70 centimetrů, její lodyhy jsou článkovité, křehké, zpravidla rýhované a obsahují lodyžní pochvy. Na povrchu lodyh je patrný značný obsah oxidu křemičitého. Jarní lodyha nemá zelenou barvu, nese výtrusnice a dorůstá 10 až 30 centimetrů. Letní lodyhy jsou zelené, neplodné a dorůstají do výšky 10 až 70 centimetrů. Jsou vysoké, přeslenitě větvené a mělce rýhované. Čeleď zahrnuje jeden rod, který má přibližně 25 druhů, které je možno nalézt skoro po celém světě. Z rostlin této čeledi je nám známá, např. přeslička bahenní, přeslička lesní, přeslička poříční a přeslička rolní. (Universum, 2001)

V České republice lze přesličku rolní nalézt v hojném množství, od nížin až po horské oblasti (max. 1390 m. n. m.). Obecně ji je možno nalézt v celé Evropě, vyjma Azorských ostrovů, na jihu Asie po Írán, Himaláje a Čínu. Dále roste v Grónsku a na jihu Severní Ameriky po Kalifornii. Rozšířena byla také na Nový Zéland a zřejmě i do jiných oblastí celého světa. U nás se vyskytuje na polích, náspech, loukách, podél cest a břehů. Často se nachází na místech, která byla ovlivněna lidskou činností, na půdách s vyšší hladinou spodních vod, kyselých, až slabě zásaditých. (Herbář Wendys, 2012)

Léčivé účinky má sušená nat' letních lodyh, které se využívají k přípravě bylinných nálevů a čajů. (Herbář Wendys, 2012)

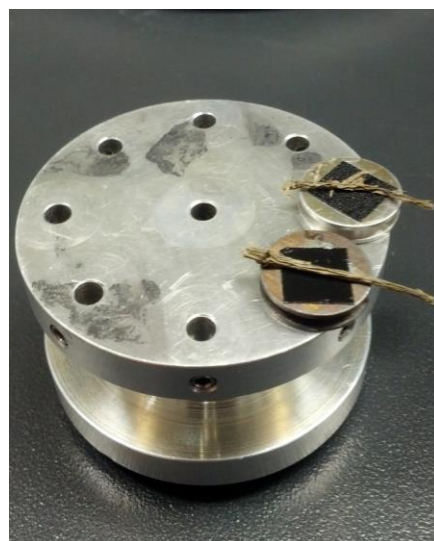


Obrázek 6: Snímky přesličky rolní - zleva jarní lodyha, letní lodyha a zvětšená uzlina se šupinovitými listy. (Herbář Wendys, 2012)

3.2 Příprava vzorků pro vybrané analýzy

Pro následné experimenty byly využívány vysušené vzorky přesličky. Vzorky byly sušeny na vzduchu, čímž došlo ke značné ztrátě vody. Následkem ztráty vody nastala změna tvaru buněk – došlo ke zborcení jejich stěn. Pro pozorování na rastrovacím elektronovém mikroskopu je vysušení vzorků zcela nezbytné.

Dále bylo nutné odstranit doprovodné ionty, jako jsou sodík, draslík, vápník a hořčík. Pro pozorování nanočástic oxidu křemičitého bylo nutné vzorky upravit chemickým přečištěním v kyselině chlorovodíkové (HCl) při konstantní teplotě varu po dobu dvou hodin. Vzhledem k silné vazbě mezi částicemi oxidu křemičitého a celulózou nejsou jednotlivé částice ani po chemické úpravě pozorovatelné, a tak je nutné odstranit organickou fázi. Vzorky přečištěné anorganickou kyselinou byly dále podrobeny pyrolýze (spálení).



Obrázek 7: Jeden ze vzorků připravený na SEM.

Chemickým přečištěním a následným spálením byl získán bílý prášek oxidu křemičitého, charakteristický velikostí částic, které se pohybují v rozmezí desítek nanometrů.

3.2.1 Sušení vzorků

Sušení vzorků nasbírané přesličky rolní probíhalo při normální laboratorní teplotě cca 23°C a běžné relativní vlhkosti 60% po dobu několika dní. Tímto způsobem byly připraveny vzorky, které byly dále pozorovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Sušení vzorků po chemickém přečištění bylo prováděno v laboratorní sušárně.

3.2.2 Chemické přečištění vzorků

Vzorky přesličky vysušené na vzduchu byly vloženy do dvouhrdlé baňky s 10% HCl a poté umístěny do topného hnízda. Baňka měla dvě hrdla, v jednom byl umístěn teploměr na udržování konstantní teploty 105 °C, druhý výstup zajišťoval napojení na celý systém. Výpary z této baňky se vzorky přesličky obíhaly celým systémem a udržovaly konstantní desetiprocentní koncentrát kyseliny chlorovodíkové. Kdyby tomu tak nebylo, tak by se koncentrace HCl během varu snižovala, a to z důvodu úniku do okolní atmosféry. Tento systém na udržování konstantní koncentrace je označován jako reflux. Za těchto podmínek a tímto způsobem byl vzorek přesličky udržován ve varu po dobu dvou hodin.

Poté následovalo proplachování destilovanou vodou do té doby, dokud nebylo pH neutrální. Hodnota pH byla kontrolována pomocí lakmusových papírků. Posledním úkonem před pozorováním rastrovacím elektronovým mikroskopem bylo sušení vzorků v sušárně při 60 °C po dobu 24 hodin. Tímto způsobem byly připraveny vzorky, které byly dále pozorovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu.



Obrázek 8: Laboratorní systém reflux.

3.2.3 Pyrolýza vzorků

Pro odstranění organické fáze byly chemicky upravené vzorky spáleny. Teplota, při které byly spalovány, byla 700 °C. Náběh teploty při spalování byl 10 °C/min. Po spálení byl získán bílý prášek, který byl dále pozorován na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Ve všech případech byla rastrovací elektronová mikroskopie kombinována s energiově disperzní (EDX) analýzou, kterou bylo určeno chemické složení nebo preferenční rozmístění sledovaných prvků ve vzorku rostliny. Pro spalování vzorků byla využita laboratorní pec.

3.3 Charakterizace nanočástic v přírodních materiálech

Pro hodnocení vybraných vzorků byla zvolena rastrovací elektronová mikroskopie doplněná o energiově disperzní analýzu. Cílem bylo určit rozložení oxidu křemičitého ve vzorcích rostliny, obsah doprovodných iontů v rostlině a velikost částic oxidu křemičitého.

3.3.1 Rastrovací elektronová mikroskopie

Při sledování rozmístění částic oxidu křemičitého ve vzorcích přesličky před úpravami i po nich stejně jako pro studium jejich velikosti byla využita rastrovací elektronová mikroskopie (mikroskop ZEISS ULTRA PLUS).



Obrázek 9: Rastrovací elektronový mikroskop ZEISS ULTRA PLUS.

Cílem mikroskopického hodnocení vzorků přesličky rolní bylo studium rozložení oxidu křemičitého a velikost částic získaných jednotlivými úpravami. Vzorky upevněné na terčíky oboustrannou lepicí uhlíkovou páskou byly napařeny tenkou vrstvou zlata nebo platiny o tloušťce 1 nm až 3nm. Pozorovány byly povrchy vzorků, jejich řezy a částice získané jednotlivými úpravami.

3.3.2 Chemická analýza - EDX

Chemická analýza či elektronová mikroanalýza nazývána zkratkou EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) byla využita k určení rozložení sledovaných prvků a k identifikaci doprovodných prvků a zbytků organické fáze.

Detailní analýza prvkového složení vzorku přesličky rolní bylo součástí měření na rastrovacím elektronovém mikroskopu, který je vybaven analytickým programem firmy Oxford Instruments, který dokáže shromáždit přesná data chemického složení o mikro či nanočásticích.



Obrázek 10: Technické zázemí laboratoře TUL

4 Výsledky a jejich diskuze

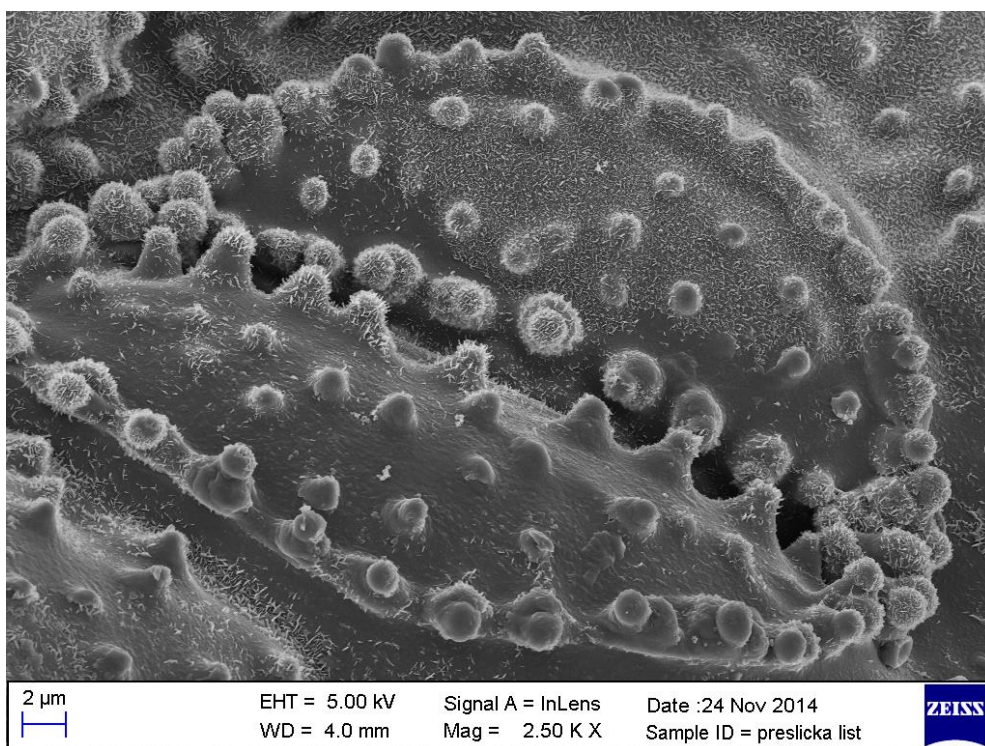
Obsahem experimentů bylo určit rozložení oxidu křemičitého v rostlinných částech přesličky rolní, o které je všeobecně známé, že dokáže oxid křemičitý ve značné míře akumulovat. Byla navržena metodika pro zobrazení částic oxidu křemičitého, která zahrnuje chemické a fyzikální metody, dále byla sledována velikost částic a jejich vazba na organickou fázi a také možnosti, jak získat z rostliny nanočástice oxidu křemičitého, které nejsou znečištěny doprovodnými prvky.

Následující text doplněný o snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu a EDX analýzu uvádí postup, kterým bylo dosaženo identifikace částic oxidu křemičitého, jeho rozložení v rostlině, analýzu doprovodných iontů, jejich odstranění ze vzorků a následnou eliminaci zbytků organické fáze.

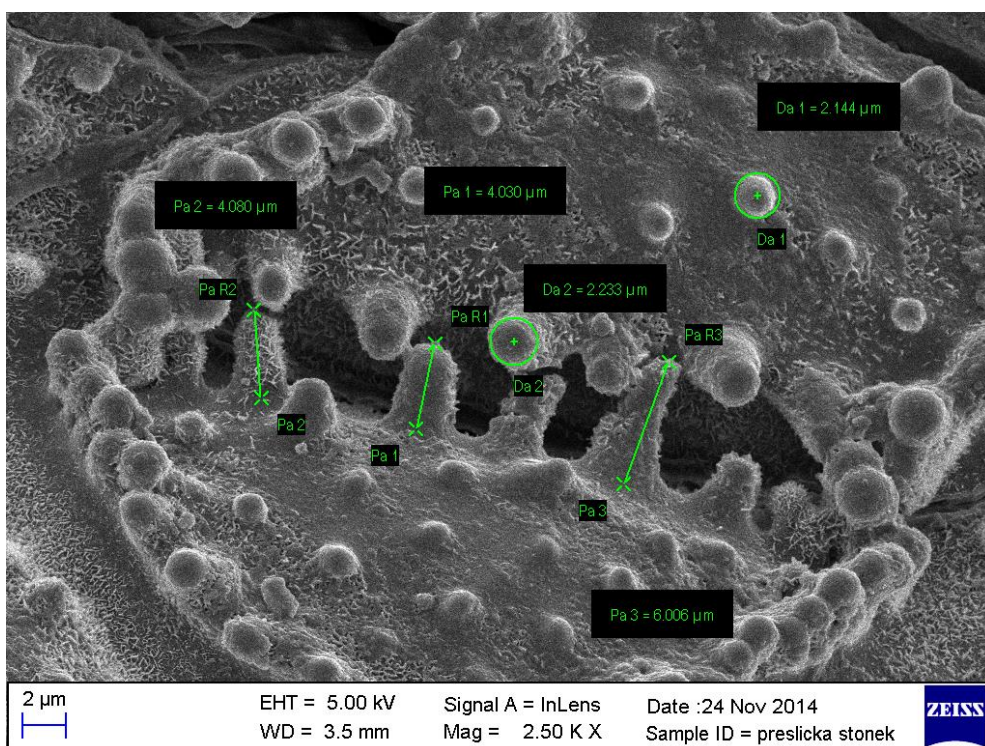
Studiu rozložení oxidu křemičitého a zjištění přítomnosti doprovodných iontů bylo provedeno nejprve na vzorku usušené přesličky rolní, která nebyla upravována žádným jiným způsobem.

Povrch přesličky rolní, a to jak listů, tak stonků, je tvořen drobnými výstupky, které jsou pokryty velmi jemnými destičkami nepravidelného tvaru. Výstupky jsou vytvářeny z oxidu křemičitého. Ve všech rostlinných částech se nacházejí také další doprovodné ionty, jako jsou sodík, draslík, hliník, železo, hořčík a vápník, které jsou důležité pro růst rostliny i její správnou funkci. Jemné destičky na povrchu výstupků mají voskovitý charakter a lze je z povrchu odstranit promytím v horké vodě, promytím v alkoholu nebo acetonu a následným sušením při teplotě nad 100 °C.

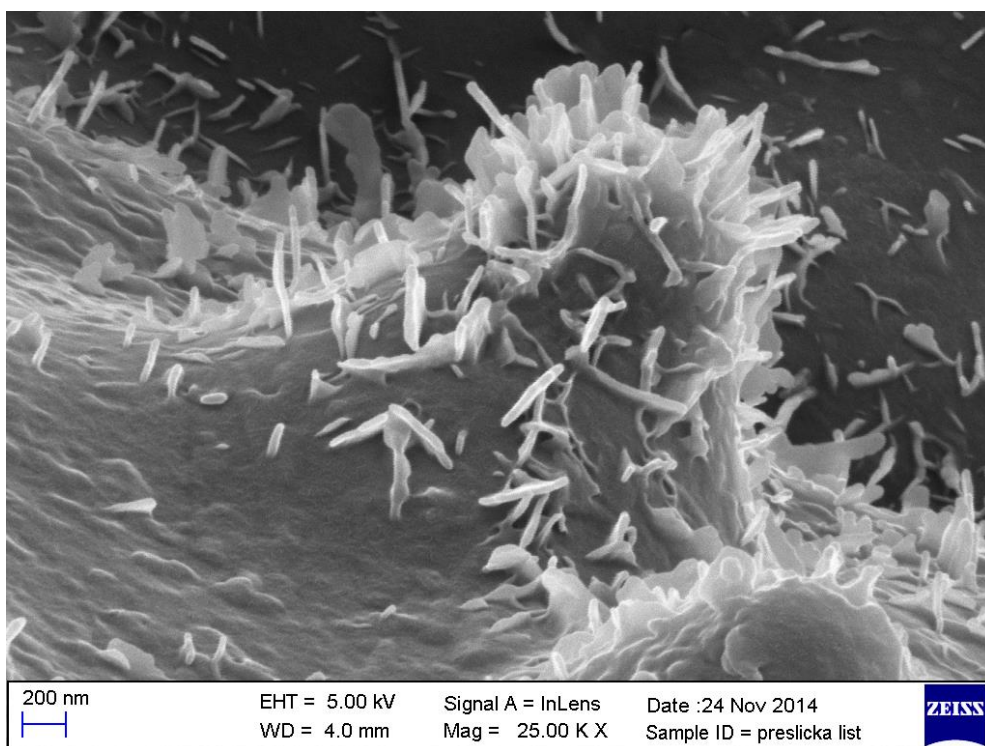
Výstupky i nepravidelné destičky zajišťují rostlině specifický způsob ochrany – voskovité jemné destičky zabraňují smáčení rostlinného povrchu, výstupky na bázi oxidu křemičitého rostlinu vyztužují a zajišťují její mechanickou ochranu před okolním prostředím.



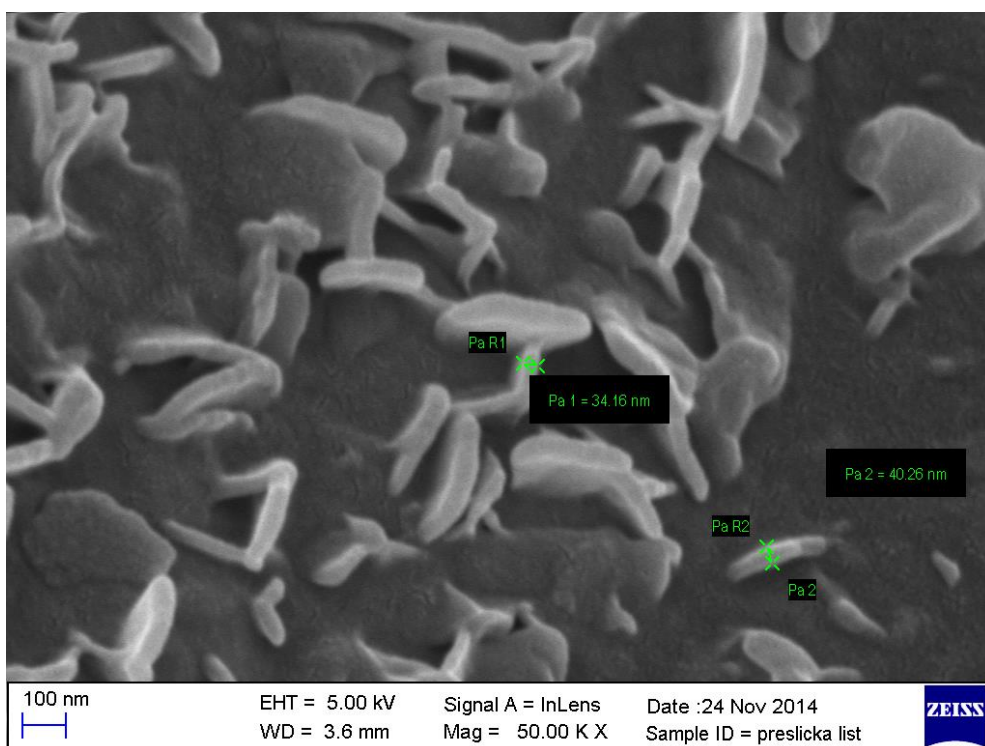
Obrázek 11: Snímek povrchu přesličky rolní. Na povrchu jsou patrné výstupky tvořené na bázi oxidu křemičitého. Výstupky jsou pokryty drobnými voskovitými destičkami. (SEM – TUL)



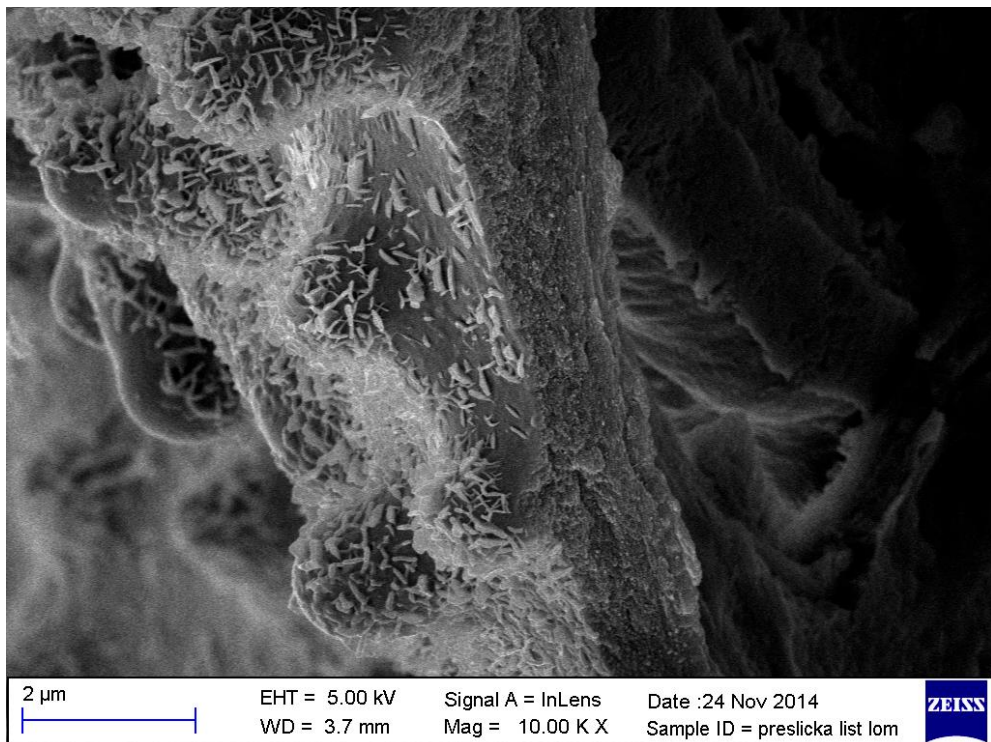
Obrázek 12: Snímek průduchu na povrchu přesličky rolní. Na snímku jsou pro ilustraci vyznačeny rozměry vybraných křemičitých výstupků. (SEM – TUL)



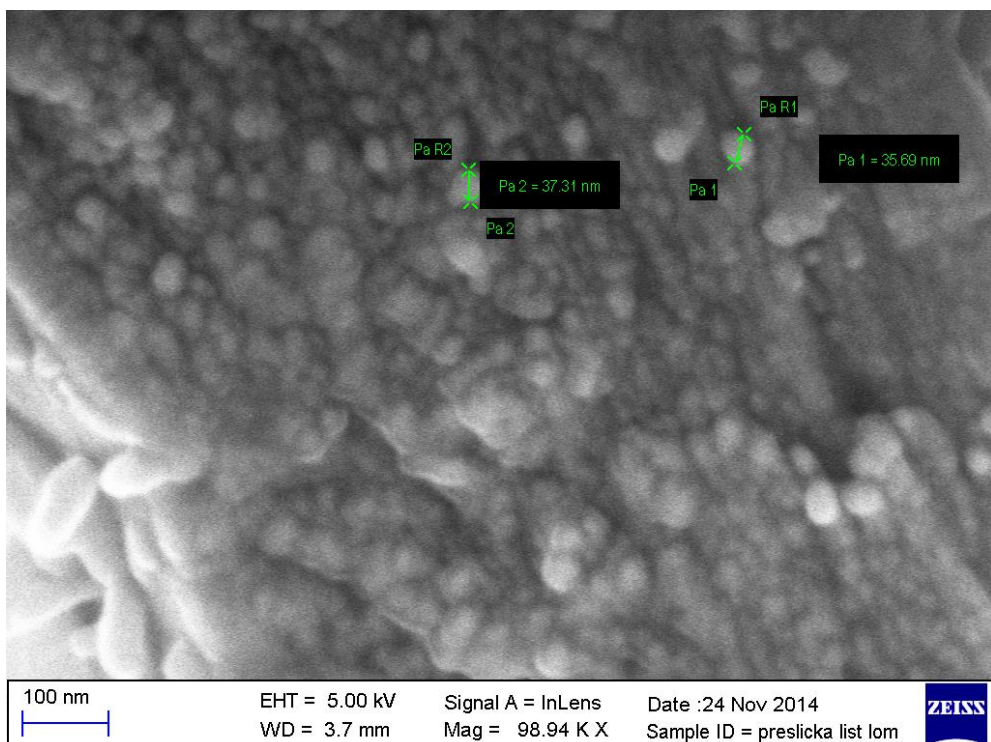
Obrázek 13: Detailní snímek křemičitého výstupky pokrytého voskovitými destičkami. Voskovité destičky zajišťují hydrobobicitu povrchu rostliny. (SEM – TUL)



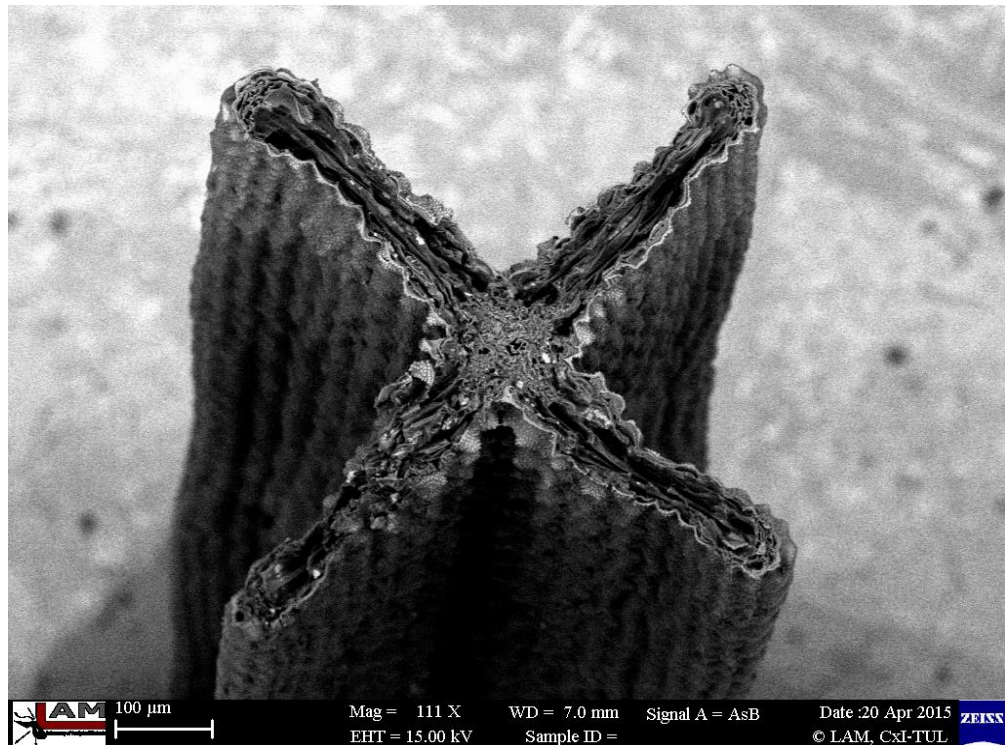
Obrázek 14: Detailní snímek voskovitých destiček. Na snímku jsou pro ilustraci vyznačeny rozměry vybraných destiček pohybující se v desítkách nanometrů. (SEM – TUL)



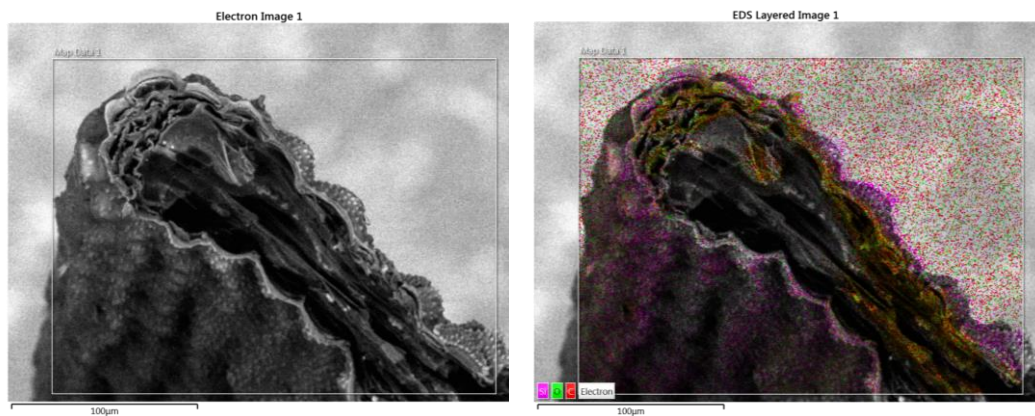
Obrázek 15: Snímek lomové plochy rostlinné části. Na povrchu jsou patrné křemičité výstupky pokryté voskovitými destičkami, pod nimi je lomová plocha. (SEM – TUL)



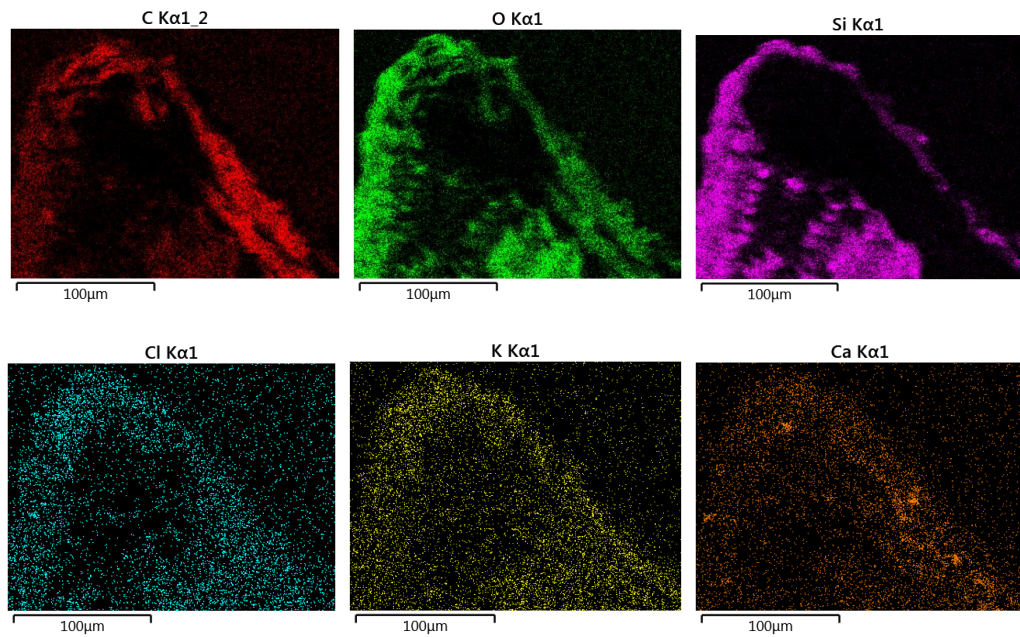
Obrázek 16: Detailní snímek lomové plochy, na které je patrné, že je tvořena jednotlivými částicemi o velikostech v desítkách nanometrů. Nejasné ohraničení částic je dáno přítomností organické fáze, ve které jsou uloženy. (SEM – TUL)



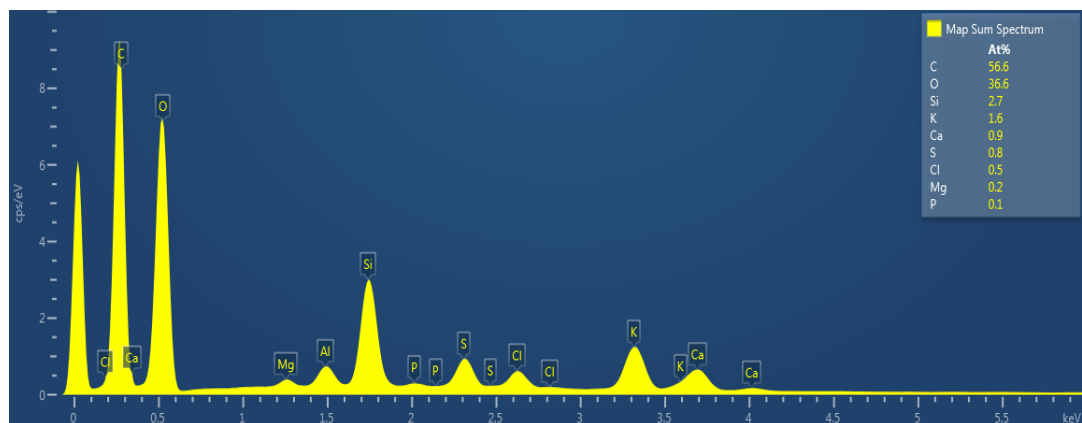
Obrázek 17: Přehledový snímek lomové plochy, na které je patrný tvar listu rostliny. Povrch je pokryt drobnými výstupky na bázi oxidu křemičitého. (SEM - TUL)



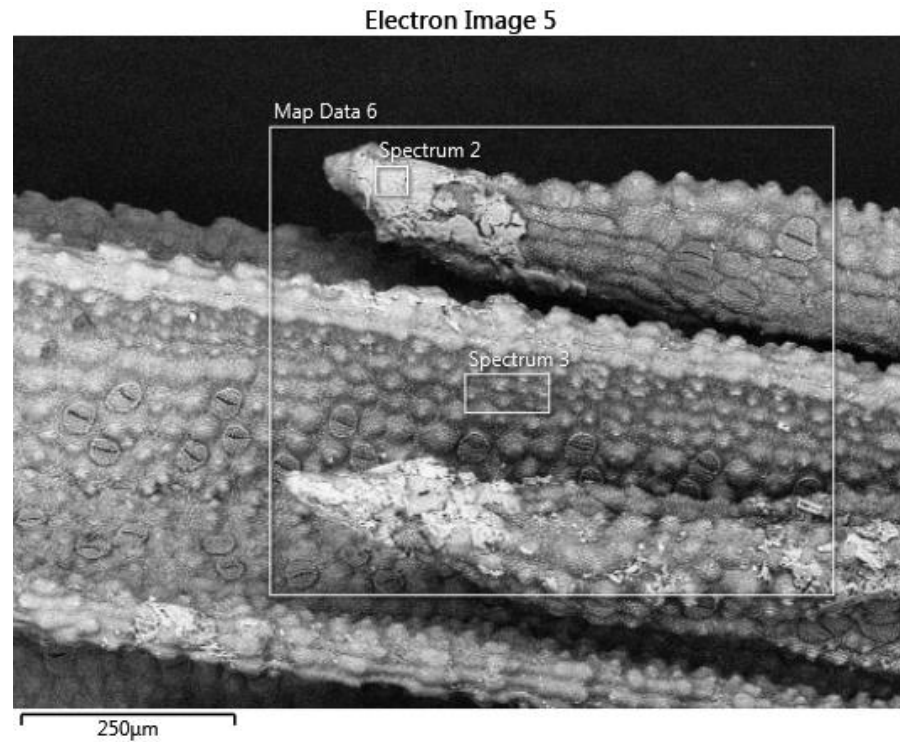
Obrázek 18: Přehledový snímek lomové plochy přesličky rolní z EDX analýzy. (SEM - TUL)



Obrázek 19: Detailní analýza pro stanovení rozložení jednotlivých prvků identifikovaných v hodnocené části rostliny. Na snímcích je patrné preferenční rozložení detekovaných prvků v rostlinné části.
(SEM - TUL)

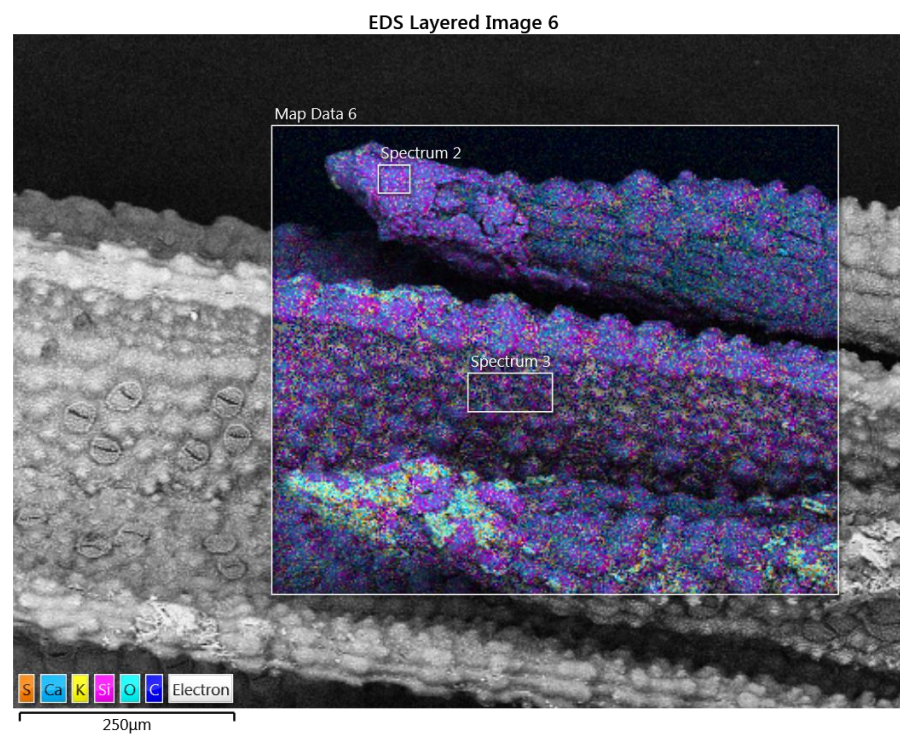


Graf 1: EDX analýza určující prvky, které lze nalézt v hodnocené rostlinné části.(SEM - TUL)



Obrázek 20: Identifikace nerovnoměrného rozložení oxidu křemičitého v listu rostliny. Vyšší zastoupení oxidu křemičitého je patrné na koncích listů. Obsah oxidu křemičitého je stanoven EDX analýzou.

(SEM - TUL)



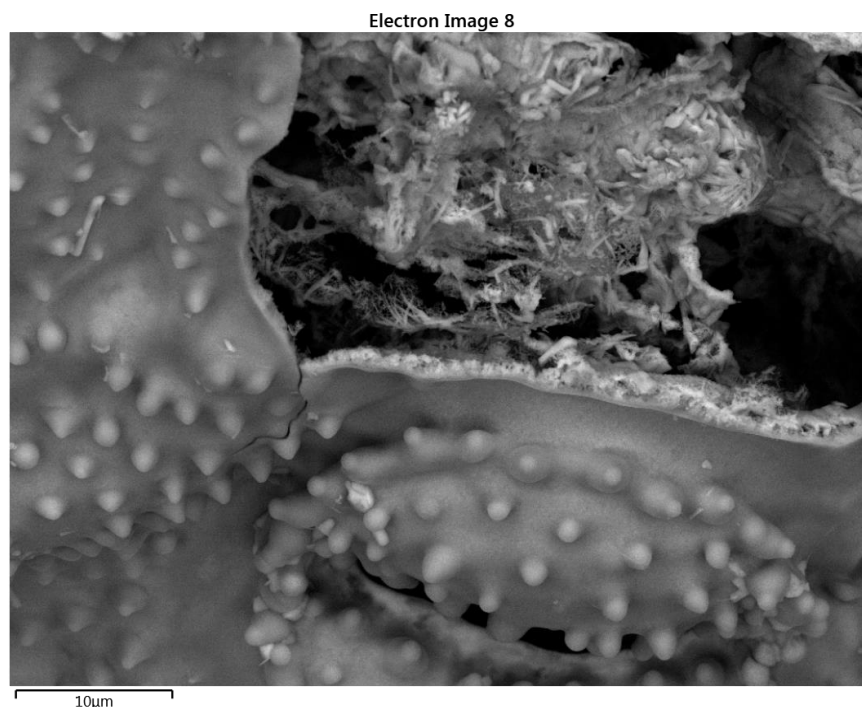
Obrázek 21: EDX analýza pro určení nerovnoměrného rozložení oxidu křemičitého v rostlinné části. Vyšší zastoupení oxidu křemičitého je patrné na koncích listů. (SEM - TUL)

Tabulka A: Tabulka rozložení prvků pro dvě hodnocená spektra ve dvou rozdílných místech.

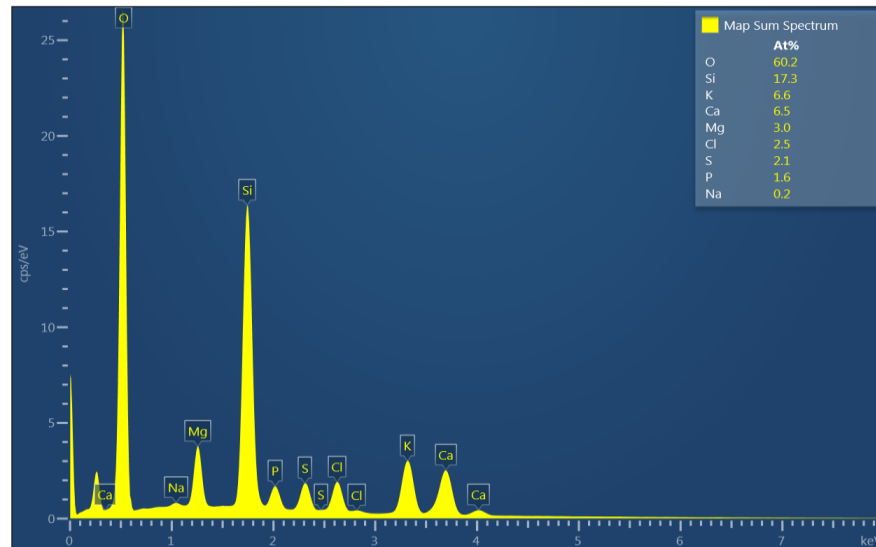
Atomové %	C	O	Mg	Si	S	Cl	K	Ca	Suma
Spektrum 2	20.23	56.17	0.12	22.25	0.21	0.11	0.34	0.57	100.00
Spektrum 3	38.31	44.68	0.10	14.16	0.28	0.52	1.33	0.62	100.00

Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že oxid křemičitý se nachází především na povrchu rostlinných částí, kde tvoří drobné výstupky. Jeho rozložení nemusí být ve všech částech rostliny rovnoměrné. Bylo analyzováno, že místa, ve kterých dochází k růstu (konce listů), jsou oxidem křemičitým nasycena více – viz obr. 21.

Po spálení rostlinného vzorku při teplotě 700 °C bylo zjištěno, že se vzorek nerozpadne, ale je velmi křehký, a přesto je jeho struktura zachována. Na základě EDX analýzy bylo zjištěno, že se změnil poměr mezi jednotlivými prvky. Doprovodné prvky zůstaly zachovány, zásadním měrou se snížil obsah uhlíku. Uhlík byl odstraněn při procesu spalování.

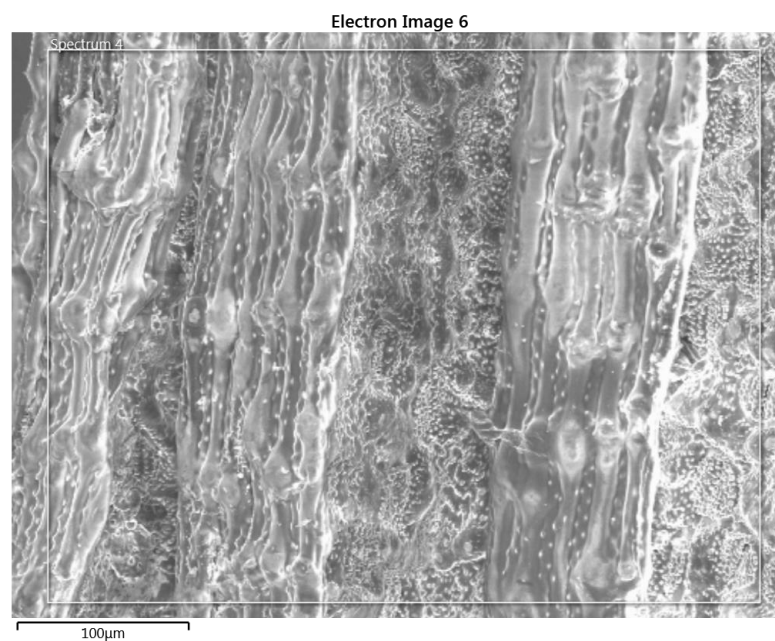


Obrázek 22: Snímek povrchu spálené přesličky rolní. Na snímku jsou patrné výstupky, ale už ne drobné voskovité destičky, které tyto výstupky původně pokrývaly. (SEM - TUL)

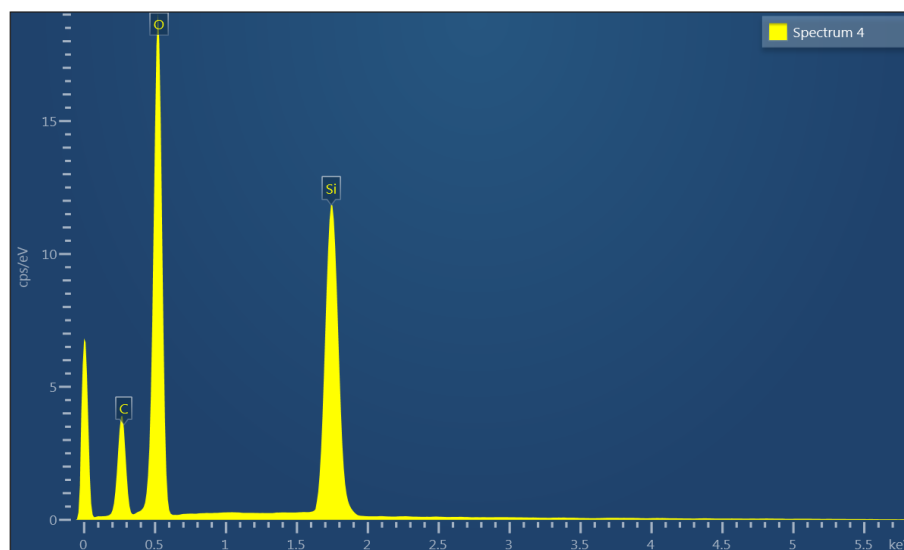


Graf 2: EDX analýza pro určení prvků, které lze nalézt v hodnocené rostlinné části po jejím spálení. Je zřejmé, že přítomnost výše jmenovaných iontů se nezměnila. (SEM - TUL)

Vzhledem k tomu, že po spálení vzorku nedošlo k odstranění doprovodných iontů, bylo nutné využít proces chemického přečištění. **Chemické přečištění** provedené varem v 10% kyselině chlorovodíkové po dobu dvou hodin zabezpečilo odstranění doprovodných iontů, jak bylo potvrzeno EDX analýzou. Chemické přečištění ale nebylo postačující pro odstranění organické fáze. Nanočástice zůstaly navzájem propojeny jemnými vlákny – viz obr. 28.



Obrázek 23: Povrch rostlinného vzorku po přečištění. (SEM - TUL)

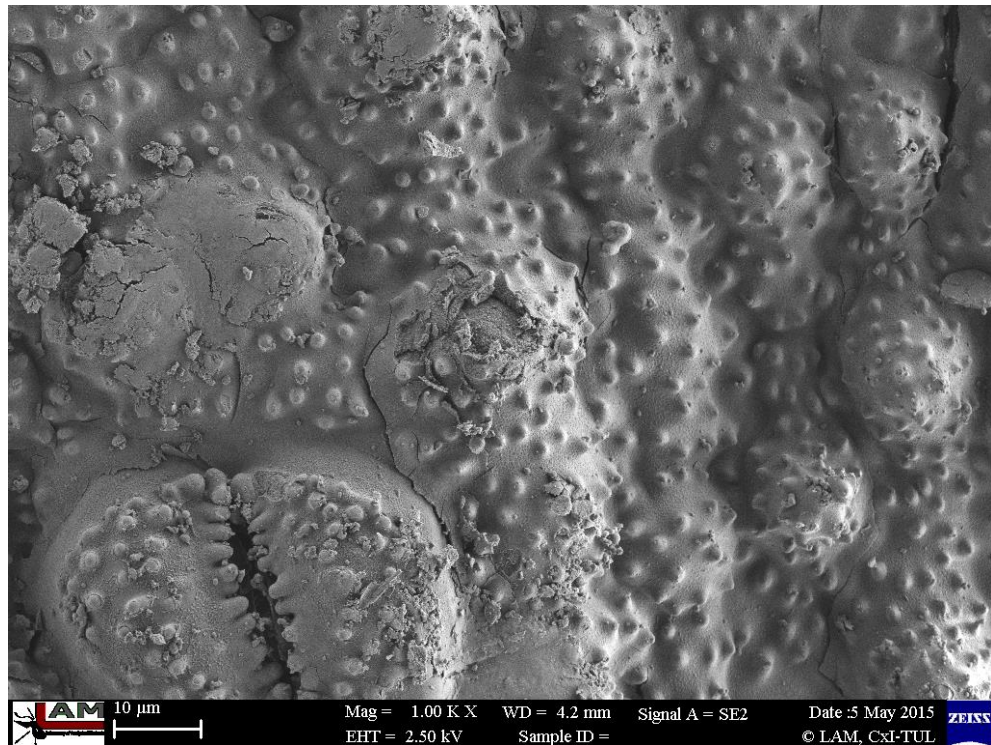


Graf 3: EDX analýza rostlinného vzorku po chemickém přečištění, při kterém došlo k odstranění doprovodných iontů. (SEM - TUL)

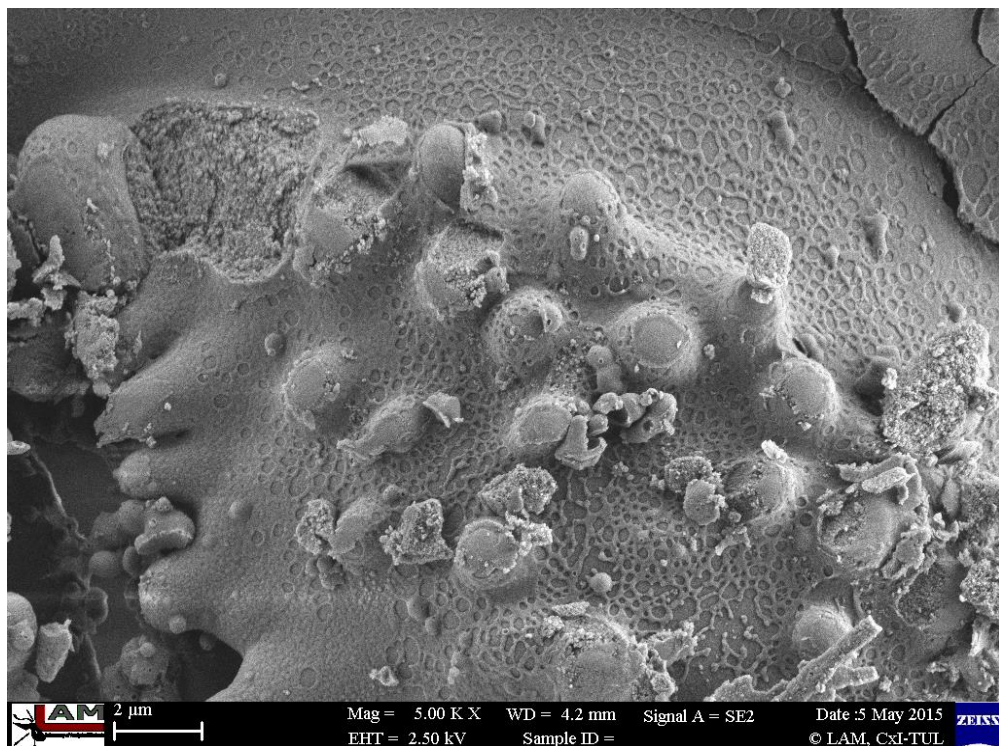
Tabulka B: Tabulka rozložení prvků v rostlinném vzorku po chemickém přečištění varu v kyselině chlorovodíkové.

Prvek	Hmotnostní %	Hmotnostní % Sigma	Atomová %
C	22,78	0,32	32,08
O	47,09	0,27	49,78
Si	30,13	0,21	18,15
Suma	100,00		100,00

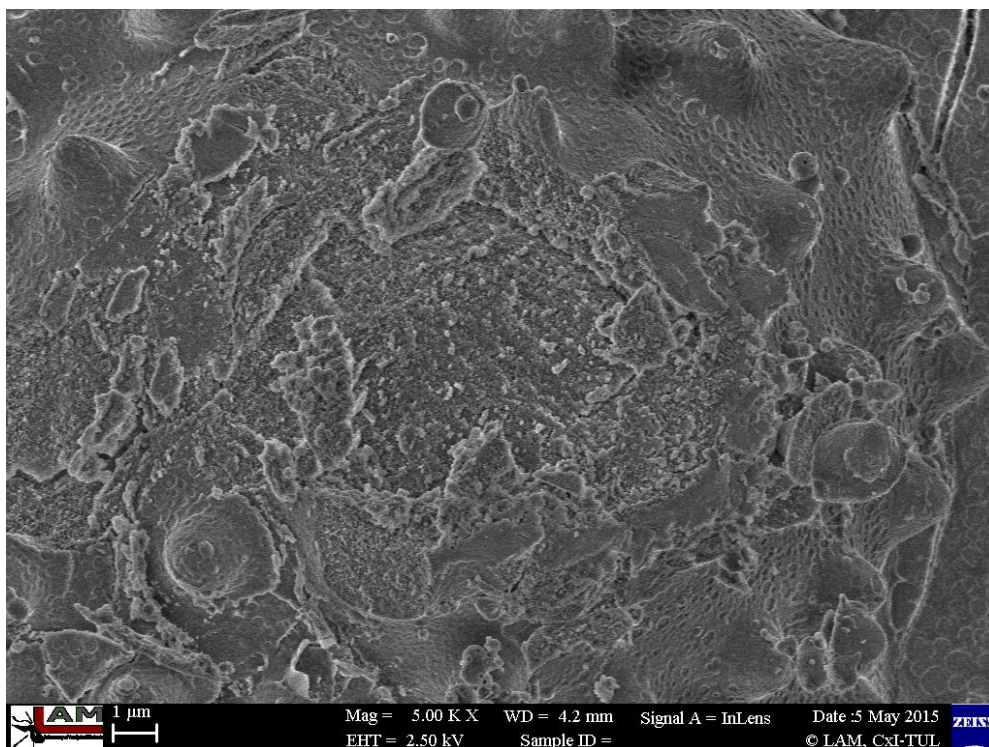
Z uvedené EDX analýzy je patrné odstanění doprovodných iontů. Zůstává ale stále relativně vysoký podíl uhlíku, který náleží organické fázi, která nebyla chemickým přečištěním odstraněna. Z následujících snímků – viz obr. 24 až 28 je dobře vidět odstanění voskovitých destiček a také porušení jednotlivých výstupků. Na tomto porušení je vidět, že výstupky se skládají z velmi malých částic. Na obr. 28 je vidět, že částice jsou stále propojeny velmi jemnými vlákny – zbytky organické fáze.



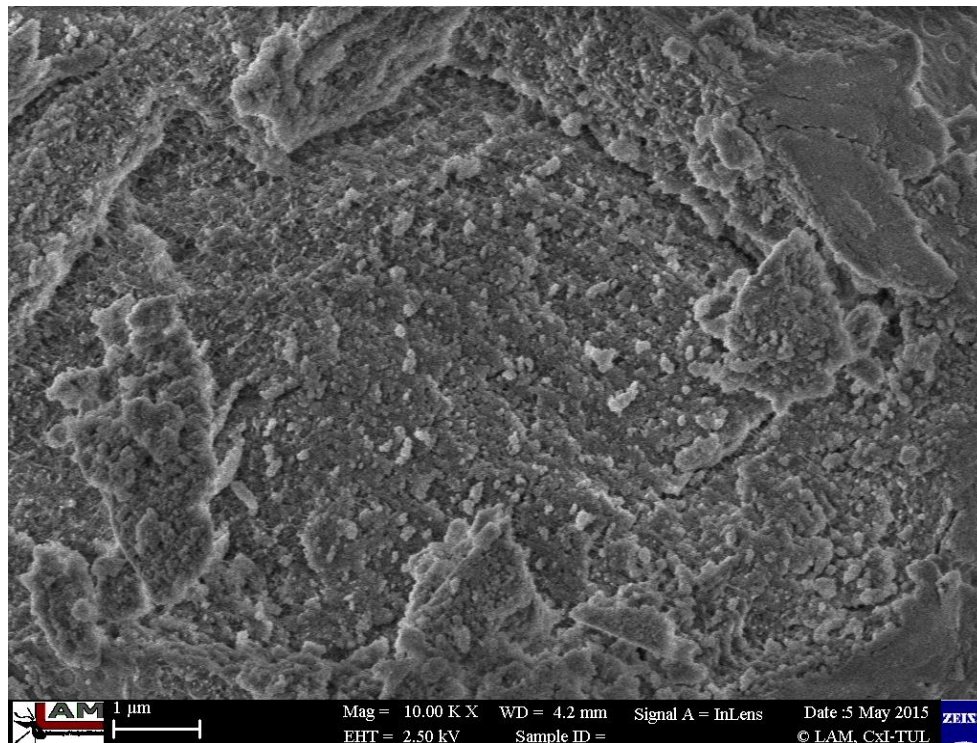
Obrázek 24: Přehledový snímek povrchu chemicky upraveného vzorku přesličky rolní. Na snímku jsou dobře viditelné výstupky na bázi oxidu křemičitého, voskovité destičky jsou chemickou cestou zcela odstraněny. (SEM - TUL)



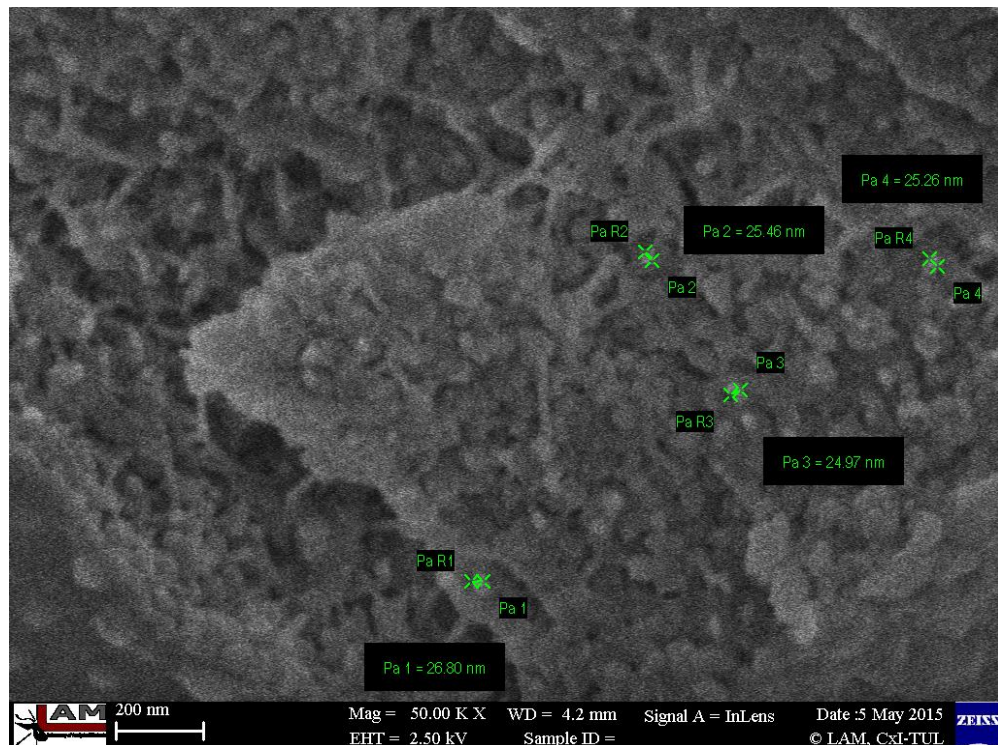
Obrázek 25: Přehledový snímek povrchu chemicky upraveného vzorku přesličky rolní. Na snímku je dobře patrné, že výstupky jsou tvořeny jednotlivými drobnými částicemi. (SEM - TUL)



Obrázek 26: Detailní snímek znázorňující porušenou povrchovou vrstvu tvořenou nanočásticemi oxidu křemičitého. (SEM – TUL)

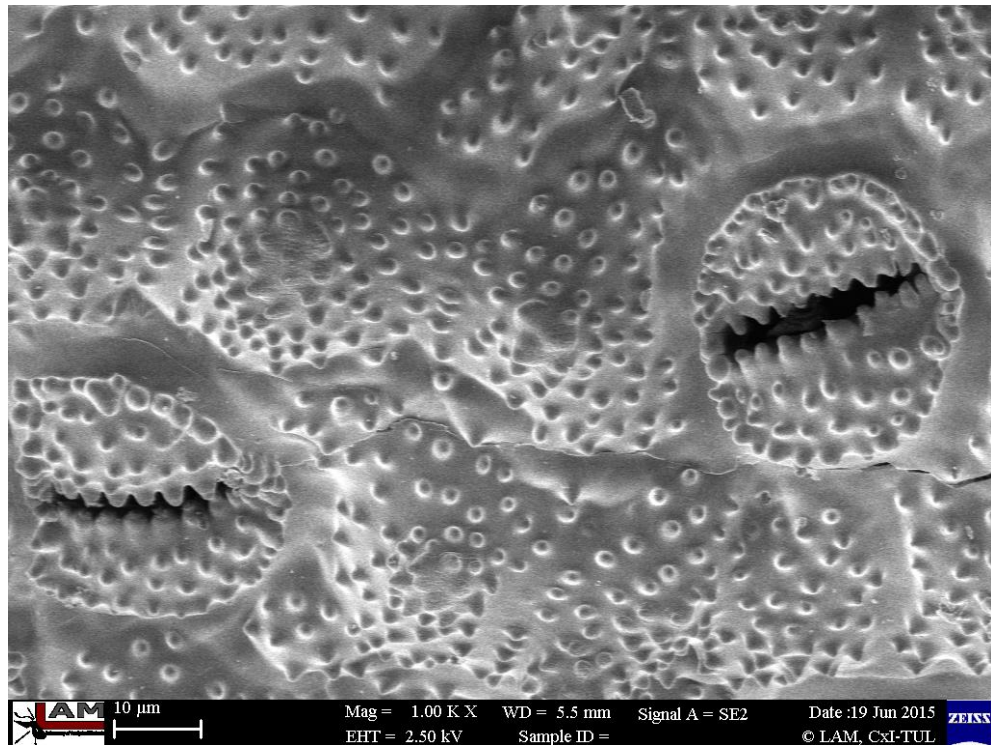


Obrázek 27: Detailní snímek charakterizující povrch jednotlivého výstupku. Ze snímku je patrné, že výstupky jsou tvořeny jednotlivými drobnými útvary – submikrometrovými částicemi oxidu křemičitého. (SEM – TUL)

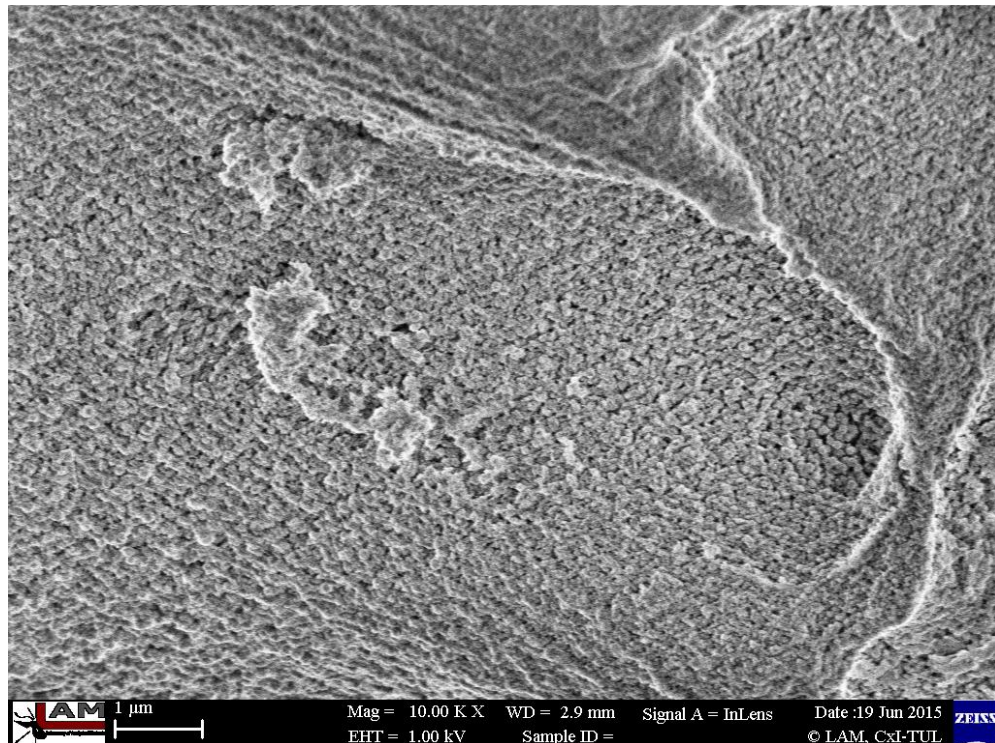


Obrázek 28: Detailní snímek částic tvořících drobné výstupky na povrchu rostliny. Ze snímku je dobře vidět, že rozměry částic se pohybují kolem 25 nm. Částice jsou stále spojeny velmi jemnými vlákny, které nebyly odstraněny chemickým přečištěním. (SEM – TUL)

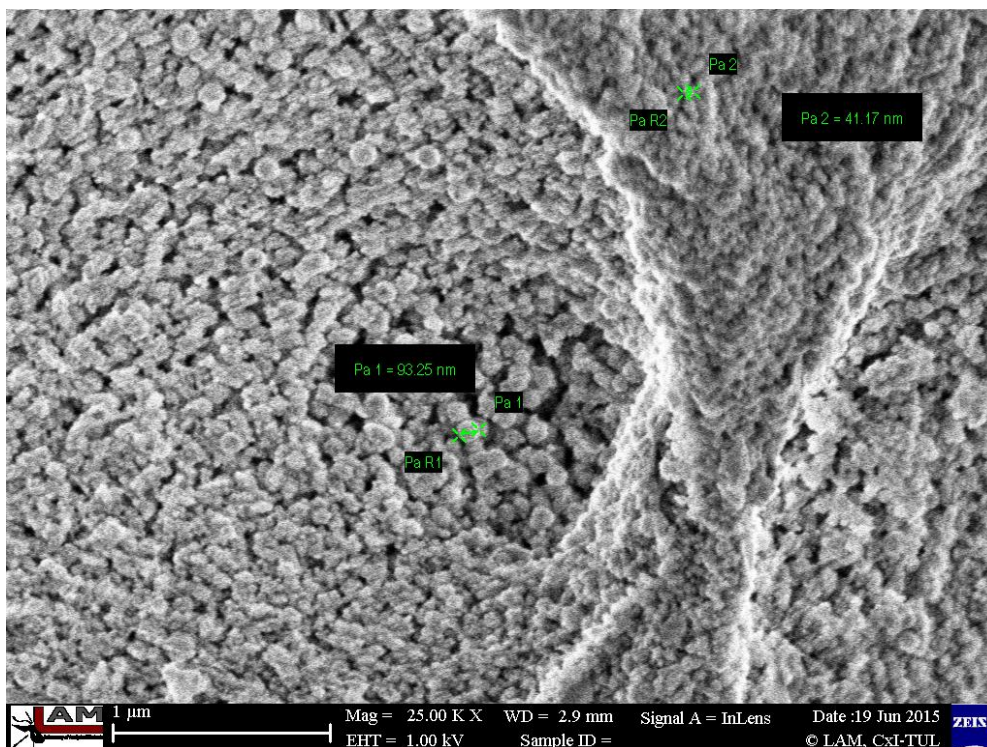
Chemickým přečištěním byly eliminovány doprovodné ionty, ale nebyla odstraněna organická fáze. Krokem vedoucím k odstranění organické fáze bylo navrženo spálení chemicky přečištěného vzorku. **Při spálení přečištěného vzorku** došlo k odstranění zbývající organické fáze. Výsledkem spálení přečištěného vzorku byl materiál – nanočástice oxidu křemičitého, které neobsahují doprovodné ionty ani organickou fázi. Velikost nanočástic se pohybuje nad 60 nanometry, je zde tedy patrné zvětšení velikosti pozorovaných částic.



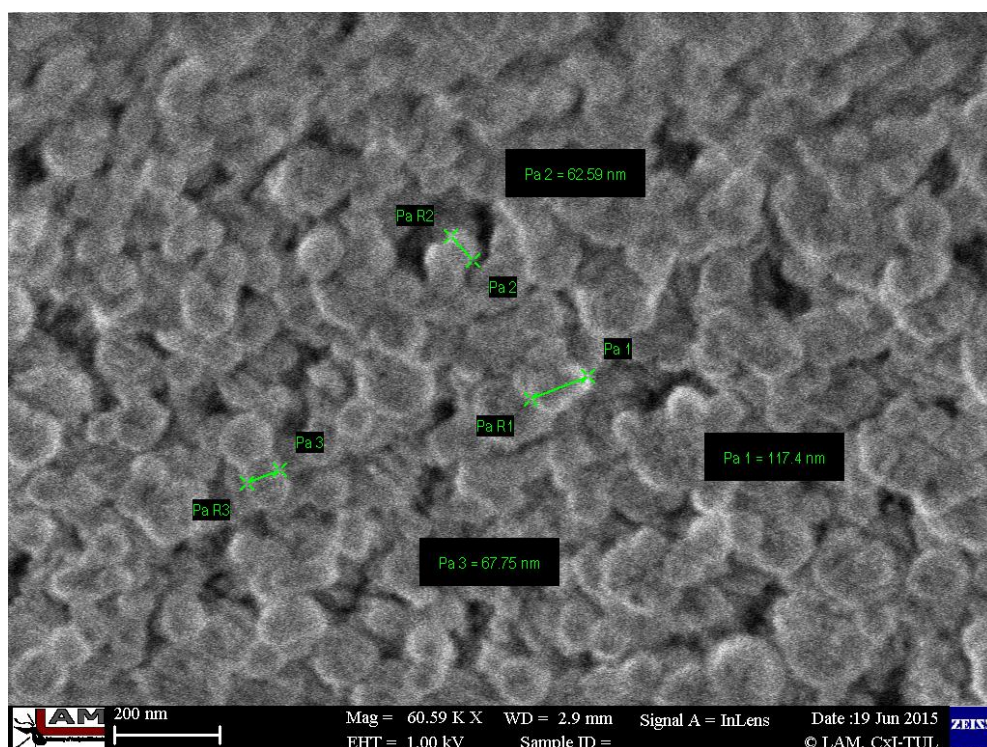
Obrázek 29: Přehledový snímek struktury přesličky rolní po chemickém přečištění a následném spálení při teplotě 700 °C. Ze snímku je patrné, že i v tomto případě zůstává zachována původní struktura. (SEM – TUL)



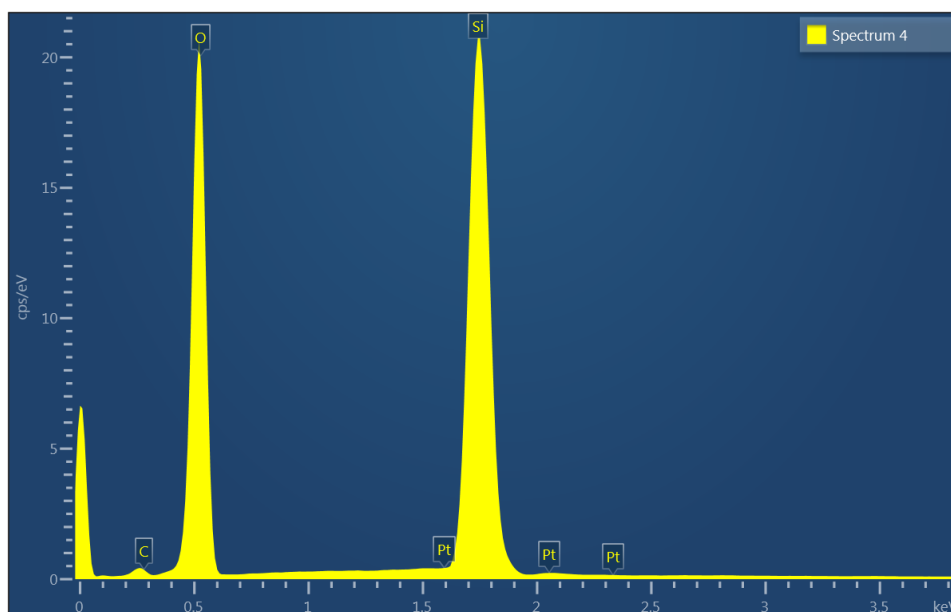
Obrázek 30: Detailní snímek částic tvořících povrch přesličky rolní po chemickém přečištění a následném spálení při teplotě 700 °C.



Obrázek 31: Detailní snímek částic tvořících povrch přesličky rolní po chemickém přečištění a následném spálení při teplotě 700 °C. Ze snímku je patrné zvětšení velikosti částic po spálení. (SEM – TUL)



Obrázek 32: Detailní snímek nanočástic tvořících povrch přesličky rolní po chemickém přečištění a následném spálení při teplotě 700 °C. (SEM – TUL)



Graf 4: EDX analýza rostlinného vzorku po chemickém přečištění a následném spálení při teplotě 700 °C. Je zřejmá pouze přítomnost křemíku, kyslíku, uhlíku (z uhlíkové pásky) a platiny, kterou byl vzorek povrchově upraven.

Tabulka C: Tabulka obsahu prvků v rostlinném vzorku po chemické předúpravě a následném spálení při teplotě 700 °C.

Prvek	Hmotnostní %	Hmotnostní % Sigma	Atomová %
C	2,68	0,25	4,50
O	46,97	0,24	59,29
Si	50,35	0,24	36,21
Suma	100,00		100,00

Nanočástice oxidu křemičitého lze detekovat ve vzorku rostlinného materiálu pouze po předchozím chemickém přečištění a následném spálení. Touto cestou jsou odstraněny doprovodné ionty a organická fáze. Velikost nanočástic se pohybuje v desítkách nanometrů.

5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo seznámit se s problematikou nanočástic v přírodních materiálech, navrhnout přípravu vzorků pro vybrané analýzy a zvolit vhodnou metodiku k charakterizaci nanočástic v přírodních materiálech, provést navržené experimenty, vyhodnotit a diskutovat výsledky a zformulovat závěry.

Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že:

- V přírodních materiálech je možné identifikovat nanočástice, které jsou pro přírodní objekty rostlinné i živočišné zásadní z hlediska jejich ochrany a růstu.
- V rámci bakalářské práce byla navržena příprava rostlinného vzorku pro vybrané analýzy a metodika, kterou bylo možné využít jak k identifikaci distribuce nanočástic v přírodním materiálu, tak k určení velikosti sledovaných nanočástic.
- Pro určení velikosti nanočástic bylo nutné vzorky chemicky upravit a následně spálit.
- Chemická úprava byla provedena varem rostlinného vzorku v 10% kyselině chlorovodíkové po dobu dvou hodin.
- Spálení chemicky upraveného vzorku bylo provedeno při teplotě 700°C s náběhem teploty 10°C/min.
- Kombinací chemické a fyzikální metody lze získat z rostlinného materiálu nanočástice oxidu křemičitého, které jsou analogické nanočásticím vyrobeným synteticky.
- Velikost nanočástic oxidu křemičitého se pohybovala v desítkách nanometrů.
- Nanočástice oxidu křemičitého získané z přírodních objektů se označují jako biomorfní.

6 Seznam použité literatury

BALÍK, K., SUCHÝ, T., 2015. *Biokompozitní náhrady kostní tkáně*. Praha.

Serifa.[online].[cit. 2015-03-24]. Dostupné z:

http://www.vedakolemnas.cz/miranda2/m2/sys/galerie-download/vkn_21web.pdf?0.3175097866455123

BARSON, P., 2013. *Nanoželeza s důlními vodami*. Brno. Diplomová práce.: Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká, Ústav geologických věd. Vedoucí práce Josef Zeman.

BHUSHAN, B., 2009. *Biomimetics: lesson from nature – an overview*. Phil. Trans. R. Soc. A, 367, 1445.

CAMPBELL, N. A., REECE, J. B., 2008. *Biologie*, Brno. Computer Press, a. s.

CURIE, H. A., PERRY, C. C. Silica in Plants: Biological, Biochemical and Chemical Studies. *Ann Bot.* 12 (2007)100 (7) 1383- 1389

EPSTEIN, E. Silicon: its manifold roles in plants. *Ann of App Biol* 155 (2009) 155-160.

FILIPOVÁ, Z., KUKUTSCHOVÁ J. a MAŠLÁN, M. Olomouc: © 2012. *Rizika nanomateriálů*. Univerzita Palackého v Olomouci. ISBN 978-80-244-3201-4.

JÄGER, A., GÄRTNEROVÁ, V. Praha: © 2008-2014. *Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura* [online]. 2008 [cit. 2014-11-25].

Dostupné z: <http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materi%C3%A1lu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>

KOCH, K., & BARTHLOTT, W. (2009). *Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials*. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 367, 1487- 1509.

Ministerstvo průmyslu a obchodu České republiky, © Copyright 2005 MPO, [online]. [cit. 2015-2-25]. Dostupné z: <http://www.mpo.cz/dokument91738.html>

NanoTechnologie, © 2014 Nano4you, [online]. [cit. 2015-03-09]. Dostupné z: <http://www.nano4you.cz/nanotechnologie/>

NECHVÍLOVÁ, K., 2012. *Oxid křemičitý-vlastnosti a použití tzv. „BÍLÝCH SAZÍ“ a dalších sloučenin křemíku*. Pardubice. Bakalářská práce: Univerzita Pardubice, Fakulta Chemicko – Technologická. Dostupné z: http://dspace.upce.cz/bitstream/10195/47492/2/NechvilovaK_OxidKremicity_AK_2012.pdf

Oxid křemičitý. In: Wikipedie: otevřená encyklopedie [online]. Los Angeles (California): Wikimedia Foundation, poslední edit. 2015-2-21, 18:54. [cit. 2015-03-03]

PACÁK, K., 2014. *Průmyslový křemen*. Bakalářská práce. Praha: Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Dobroslav Matějka. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/132334/?lang=en>

Přeslička rolní-Equisetum arvense, Herbář Wendys [online]. [cit. 2015-03-22]. Dostupné z <http://botanika.wendys.cz/kytky/K622.php>

RAAB, M. *Materiály a člověk: netradční úvod do současné materiálové vědy*, Encyklopedický dům, Praha. 1999. ISBN 80-860-4413-0.



Silikagel, © 2010 SILCARBON, [online]. [cit. 2015-03-03]. Dostupné z:
<http://web.telecom.cz/silcarbon/vseobecn%C4%9B-2.html>

ŠLOUFL, M. a E. Pavlova a kol. [online]. *Elektronová mikroskopie, mikroanalýza a difrakce na ÚMCH AV ČR*. [cit. 2015-03-22] Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Praha. Dostupné z: <http://www.xray.cz/xray/csca/kol2010/abst/slouf.htm>

UNIVERSUM. Odeon Praha 2001. *Všeobecná encyklopedie*, díl 7. ISBN 80-207-1069-8 (7. díl), 80-207-1060-4 (soubor)