

PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITU NANOČÁSTIC STŘÍBRA NA UHLÍKATÝCH MATERIÁLECH A JEJICH ANTIBAKTERIÁLNÍ AKTIVITA

Slovák Petr¹, Kvítek Libor¹

¹ *Univerzita Palackého v Olomouci, Křížkovského 8, 771 47 Olomouc, Česká republika, +420 585 631 111, Petslo@seznam.cz*

Abstrakt

Stříbrné nanočástice jsou díky svým vlastnostem vhodným kandidátem na přípravu nanokompozitních materiálů s antibakteriálními účinky. Příprava těchto materiálů probíhala pomocí adsorpce stříbrných nanočástic z roztoku. Jako sorbenty byly použity materiály na bázi uhlíku, konkrétně se jednalo o aktivní uhlí, uhlíkaté nanotrubičky a uhlíkaté aerogely. Tyto materiály byly nejprve používány v čisté formě, později modifikovány. První úprava spočívala v oxidaci pomocí povaření v 5 mol·dm⁻³ HNO₃, a tedy v zabudování kyslíku do struktury sorbentů. Po oxidaci následoval ještě druhý krok modifikace – zabudování polyethyleniminu, polymeru obsahujícího dusík, na povrch sorbentů pomocí adsorpce z roztoku. Tyto kroky byly prováděny vzhledem k faktu, že stříbro má velkou afinitu k dusíku, ale také jeho afinita ke kyslíku je větší než k uhlíku. Pokud uhlíkaté materiály, ať už čisté či modifikované, vykazovaly velkou adsorpci nanočástic stříbra a zároveň nezpůsobovaly jejich agregaci, byla studována nejen jejich antibakteriální aktivita, ale také desorpce nanočástic stříbra zpět do vodného roztoku.

Klíčová slova: *Stříbrné nanočástice; Adsorpce; Uhlíkaté materiály; Oxidace; Antibakteriální aktivita.*

Úvod

Mezi látkami, které se používají jako adsorbenty, mají materiály na bázi uhlíku důležité postavení. Většina uhlíkatých adsorbentů vykazuje vysoké hodnoty měrného povrchu, které bývají spojeny s velkou porozitou. Neopomenutelným faktem je také jejich poměrně nízká cena, a tedy snadná dostupnost pro řadu pracovišť. Nesmíme zapomenout na to, že uhlík patří mezi biogenní prvky, a proto tyto materiály nevykazují žádnou potenciální hrozbu pro ekologii a životní prostředí. Uhlíkaté adsorbenty se používají například k adsorpci těžkých kovů [1] anebo k odstraňování nečistot z odpadních vod [2]. Velice často se ovšem před použitím tyto materiály impregnují či dopují látkami na zlepšení jejich sorpčních vlastností. Jednou z takto používaných látek je i kovové stříbro. Upravené materiály obsahující stříbro potom nacházejí uplatnění v odstraňování kyanidů z vodných roztoků [3] anebo se využívá jejich zvýšené adsorpci rtuti [4]. Zajímavé by ovšem mohlo být modifikovat tyto uhlíkaté materiály pomocí nanočástic stříbra. Ty jsou totiž známy pro svou antibakteriální aktivitu, obzvláště proti *Staphylococcus aureus* [5], *Escherichia coli* a *Pseudomonas aeruginosa* [6]. S vhodným nosičem by tak mohly vzniknout velice perspektivní materiály s antibakteriálními účinky, které by mohly najít široké použití například v oblasti čištění a dezinfekce vod, případně v lékařství.

Materiály a metody

Příprava nanokompozitních materiálů spočívala ve spontánní adsorpci nanočástic stříbra z vodné disperze, kdy jako adsorbenty byly použity dále popsané uhlíkaté materiály. K adsorpci bylo používáno 6 různě koncentrovaných roztoků stříbra (108,0; 86,4; 64,8; 43,2; 21,6 a 7,2 mg·l⁻¹) o objemu 75 ml, ke kterým bylo přidáváno 0,25 g uhlíkatého adsorbentu ve formě prášku, který byl předtím umístěn alespoň 1 den v exikátoru. Tato směs byla umístěna na 3 hodiny na

třepačku a poté zfiltrována. Množství naadsorbovaných nanočástic stříbra bylo vyhodnoceno spektrofotometricky, nepřímo z poklesu absorbance disperze po adsorpci.

Mezi uhlíkaté materiály, které byly v této práci používány k adsorpci, patří v první řadě aktivní uhlí s označením CXV, dále uhlíkaté nanotrubičky (dále MWCNT) a uhlíkaté aerogely RFA a RFA X. Aktivní uhlí a uhlíkaté nanotrubičky patří mezi komerčně dostupné materiály, kdežto uhlíkaté aerogely byly připravovány v laboratoři. Při jejich přípravě se vycházelo z upravených postupů Michaela Reuße a Lorenze Ratkeho [7] pro přípravu kyselých katalyzovaných RFA a RFA X aerogelů.

Aerogely RFA a RFA X byly připravovány podle následujících instrukcí: bylo naváženo 16,50 g resorcinolu a smícháno s 16,22 g 37% formaldehydu. Směs byla míchána, dokud nevznikl čirý roztok. V druhé kádince bylo připraveno 64,87 ml 0,23M HCl a oba roztoky byly smíchány za intenzivního míchání. Vzniklý, ještě stále kapalný gel, byl rychle přelit do trubiček, které byly poté z obou stran zazátkovány. Pokud byl připravován aerogel RFA, byly nyní trubičky ponechány stát 24 hodin při pokojové teplotě. Jestliže byl připravován aerogel RFA X, byly trubičky vloženy na 1 hodinu do autoklávu s teplotou 110°C. Po uplynutí této doby byl aerogel vytlačen z trubiček a nasekán na tablety, které byly vloženy ještě na dalších 24 hodin do sušárny nastavené na 70°C. Jakmile byl materiál vysušen, byl připraven k pyrolýze.

Pyrolýza vzorků probíhala v atmosféře dusíku. Vzorek byl po 30 minut zahříván na teplotě 100°C. Po uplynutí této doby bylo zahájeno zahřívání rychlostí 10°C za minutu až na konečných 500°C. Tato teplota byla udržována po dobu jedné hodiny, poté byl volně ochlazen na vzduchu.

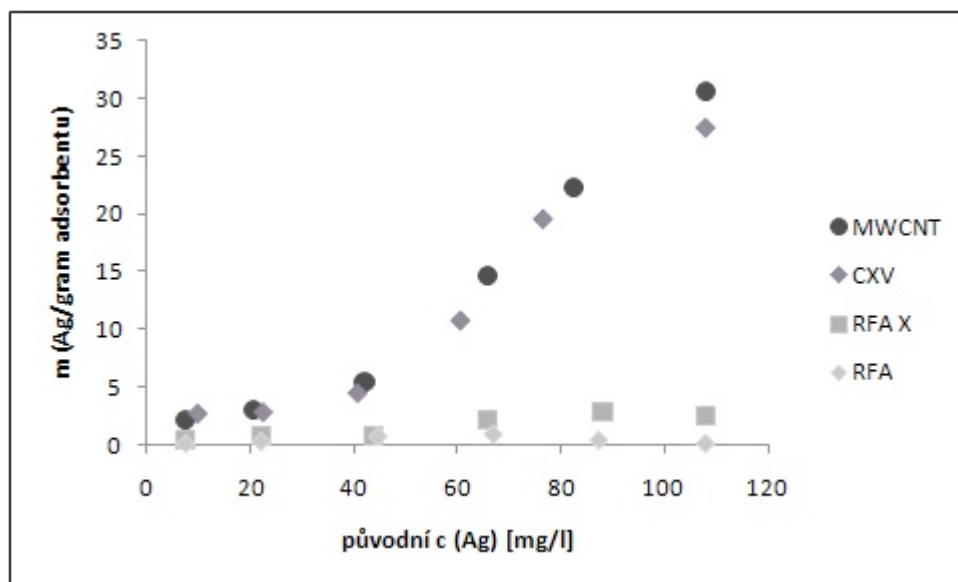
Ve všech experimentech byl k přípravě vodných disperzí roztoků nanočástic stříbra použit jeden až dva dny starý zásobní disperze roztok, jehož příprava vycházela z Tollensovy reakce. Reakce probíhala následovně: v kádince bylo smícháno 100 ml roztoku AgNO₃ o koncentraci 5·10⁻³ mol·dm⁻³, 180 ml destilované vody, 100 ml roztoku NH₃ o koncentraci 2,5·10⁻² mol·dm⁻³ a 20 ml roztoku NaOH o koncentraci 0,24 mol·dm⁻³. Do takto připraveného roztoku bylo za stálého míchání přidáno 100 ml maltosy o koncentraci 5·10⁻² mol·dm⁻³. Poté byla reakční směs ponechána minimálně den v klidu.

Modifikace adsorbentů probíhala ve dvou fázích: nejprve byla prováděna oxidace. 4,5 g uhlíkatého materiálu ve formě prášku bylo vařeno ve 100 ml HNO₃ o koncentraci 5 mol·dm⁻³ pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin. Po této době byla směs zfiltrována, produkt na filtru byl promýván až do neutrálního pH filtrátu a poté byl sušen 24 hodin při 120°C v sušárně. V druhé fázi bylo vždy 0,25 g zoxidovaného materiálu 2 hodiny třepáno v 75 ml 0,01% roztoku polyethyleniminu. Po filtraci a usušení bylo 0,25 g vzorku ještě další hodinu třepáno v 75 ml destilované vody. Po poslední filtraci zbyl na filtru finální produkt obohacen o polymer.

Vzorky, které vykazovaly výrazné sorpční vlastnosti a zároveň nezpůsobovaly agregaci stříbrných nanočástic, byly testovány na desorpci nanočástic stříbra zpět do roztoku, a to tak, že byl připravený vzorek po dobu 3 hodin kontinuálně třepán v 75 ml destilované vody. Následně byla testována antibakteriální aktivita připravených nanokompozitních materiálů.

Výsledky a diskuse

Získané výsledky adsorpce nanočástic Ag na použitých uhlíkatých adsorbentech v sérii základních experimentů, kdy se k různě koncentrovaným roztokům nanočástic stříbra přidával pouze nemodifikovaný uhlíkatý materiál ve formě prášku, byly vyneseny do podoby adsorpčních izoterem (obr. 1).



Obrázek 1. Hmotnost naadsorbovaného stříbra na gram použitého materiálu (MWCNT, CXV, RFA X a RFA) v závislosti na původní koncentraci nanočástic stříbra v disperzi.

Z hlediska nízké adsorpce nanočástic stříbra na uhlíkatých aerogelech se tyto materiály neukázaly jako příliš vhodné adsorbenty pro zachycení nanočástic Ag. Na druhou stranu CXV spolu s MWCNT vykazovaly přibližně o řád lepší výsledky. Problém u CXV byl ovšem v tom, že po adsorpci a následné filtraci začaly stříbrné nanočástice ve filtrátu agregovat. Tento jev ovšem nenastával u MWCNT, kdy navíc nanočástice Ag zachycené na tomto druhu adsorbentu nejevily tendenci přecházet zpět do roztoku. Kompozity nanočástic Ag na MWCNT (Ag@MWCNT) byly dále testovány na antibakteriální aktivitu. Hodnoty minimálních inhibičních koncentrací shrnuje tabulka 1.

Tabulka 1. Antibakteriální aktivita – hodnoty minimálních inhibičních koncentrací [$\mu\text{g Ag}\cdot\text{cm}^{-3}$]

	Ag@MWCNT	nanoAg	Ag ⁺
<i>Escherichia coli</i> CCM 3954	<0,8	13,5	1,7
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> CCM 3955	3,4	6,8	13,5
<i>Staphylococcus aureus (MRSA)</i>	6,8	54,0	27,0

Z tabulky je patrné, že nanokompozity Ag@MWCNT vykazují lepší antibakteriální aktivitu, než volné nanočástice v disperzi i než stříbro iontové.

Dalším krokem ke zlepšení adsorpce nanočástic Ag na všech uhlíkatých materiálech byla oxidace povrchu matrice „nebo adsorbentu“. Po oxidaci ovšem byly adsorpční schopnosti značně nižší. Zjevně docházelo k narušení jejich pórovité struktury. Nicméně po aplikaci polymerního polyethyleniminu se opět zlepšila adsorpce některých materiálů a například RFA vykazoval až čtyřnásobně lepší výsledky než před oxidací.

Závěr

Ze všech uhlíkatých materiálů, které byly používány k adsorpci nanočástic stříbra, se jako nejlepší sorbent jeví uhlíkaté nanotrubičky MWCNT. Jejich adsorpční schopnosti byly nejvyšší ze všech studovaných sorbentů a nezpůsobovaly agregaci stříbrných nanočástic po jejich

adsorpci. Navíc v těchto případech nebyla pozorována desorpce zachycených nanočástic stříbra u nich nedocházelo k žádné desorpci a antibakteriální aktivita nanokompozitu Ag@MWCNT byla v mnoha ohledech lepší než u samotných stříbrných nanočástic anebo iontového stříbra. Ostatní materiály buď způsobovaly agregaci nanočástic po adsorpci anebo jejich adsorpční schopnosti byly nesrovnatelné s MWCNT.

Modifikace uhlíkatých materiálů pomocí jejich oxidace a následnému navázání polymeru polyethyleniminu sice vedla u některých materiálů ke zlepšení jejich sorpčních schopností, nicméně přítomnost polymeru zřejmě vedla ke snížení stability stříbrných nanočástic po adsorpci a ty začínaly v těchto systémech agregovat.

Poděkování

Velké zásluhy na realizaci této práce má doc. Václav Slovák, který mi poskytl užitečné informace a funkční návody na přípravu uhlíkatých aerogelů, které byly původním pilířem tohoto výzkumu. Rád bych poděkoval také Ústavu mikrobiologie Univerzity Palackého v Olomouci za měření antibakteriální aktivity vzorků.

Literatura

- [1.] GRAZHULENE S.S., REDKIN A.N., TELEGIN G.F., BAZHENOV A.V., FURSOVA T.N. *Adsorption properties of carbon nanotubes depending on the temperature of their synthesis and subsequent treatment.* Journal of Analytical Chemistry. 65, 2010, s. 682-689.
- [2.] GUO M.X., QIU G.N., SONG W.P. *Poultry litter-based activated carbon for removing heavy metal ions in water.* Waste Management. 30, 2010, s. 308-315.
- [3.] ADHOUM N., MONSER L. *Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon.* Chemical engineering and processing. 41, 2002, s. 17-21.
- [4.] LUO G.Q., YAO H., XU M.H., CUI X.W., CHEN W.X., GUPTA R., XU Z.H. *Carbon Nanotube-Silver Composite for Mercury Capture and Analysis.* Energy Fuels. 24, 2010, s. 419-426.
- [5.] MIRZAJANI F., GHASSEMPOUR A., ALIAHMADI A., ESMAEILI M. A. *Antibacterial effect of silver nanoparticles on Staphylococcus aureus.* Research in Microbiology. 162, 2011, s. 542-549.
- [6.] GUZMAN M., DILLE J., GODET S. *Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria.* Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine. 8, 2012, s. 37-45.
- [7.] REUß M., RATKE L. *Subcritically dried RF-aerogels catalysed by hydrochloric acid.* Journal of sol-gel science and technology. 47, 2008, s. 74-80.

Abstract

Silver nanoparticles are suitable component for preparation of nanocomposite materials with an antibacterial activity. The preparations of such materials were realized by the adsorption of silver nanoparticles from the aqueous dispersion. Carbon based materials, namely active carbon, carbon nanotubes and carbon aerogels, were used as adsorbents. Firstly these carbon adsorbents were used in pure form, secondly in oxidized state and thirdly in form modified by polyethylenimine. Oxidation was handled by boiling in 5 mol·dm⁻³ HNO₃, addition of polyethylenimine was done through the adsorption from the solution. These steps should lead to the better adsorption of silver nanoparticles because of their higher affinity to the oxygen and especially to the nitrogen. There was also studied both the desorption of silver nanoparticles and an antibacterial activity of nanocomposites, which showed the adsorption of high amount of silver nanoparticles and which did not cause the aggregation of silver nanoparticles.