مجله شیمی کوانتومی و اسپکتروسکوپی
۱۳:٤٤ (۱٤۰۲) ۳۵-٤۲
Journal of Quantum Chemistry and Spectroscopy (JQCS)

استفاده از نانو کاتالیزورهای سنتز شده CS/ZnO وKCC-1/ZnO در بهبود جذب ZnO یک رویکرد نوین در ساخت نانو ذرات ZnO به عنوان محافظ در ضد آفتاب‌ها

نسرین هفت آبادی[۱]، راحله ژیانی[۱و۲*]، ملیحه سادات حسینی[۱]

[۱]گروه شیمی، واحد نیشابور، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران

[۲]مرکز تحقیقات فناوری و فراورش مواد نو، گروه شیمی، واحد نیشابور، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران.

تاریخ ثبت اولیه:۱۴۰۲/۰۹/۰۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده:۱۴۰۲/۱۱/۲۳ ، تاریخ پذیرش قطعی:۱۴۰۲/۱۲/۱۲

چکیده

استفاده از فناوری نانو در زمینه آرایشی و بهداشتی به عنوان روش بسیار کمک کننده، عصر جدیدی از مراقبتِ پوست را آغاز کرده است. نوید بخش راه حل های موثرتر و هدفمندتر برای چالش های پوستی می‌باشد. استفاده از نانو ذرات اکسید روی ZnO به دلیل خواص منحصر به فرد فوتوکاتالیستی و ضد میکروبی و ماندگاری بالا مدت‌هاست که به عنوان بخشی از ضدآفتاب‌ها برای محافظت از پوست در برابر اشعه ماوراء بنفش مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این پژوهش هدف مورد مطالعه قرار دادن ZnO همراه با نانو ذرات کیتوزان (CS) و نانوذرات سیلیس فیبری (KCC-1) برای اثر بخشی و محافظت بهتر از پوست در برابر اشعه ماوراء بنفش است. استفاده از این نانو ذرات کمک شایانی به جذب بهتر ZnO برای محافظت از پوست می‌کند. اندازه نانو ذرات سنتز شده CS/ZnO و KCC-1/ZnO و ZnO بین ۶۵ تا ۱۵۰ نانومتر می‌باشد که سنتز این نانو ذرات با استفاده از آنالیزهای FTIR، SEM، XRD مورد بررسی و تایید قرار گرفت.

واژه های کلیدی: *نانو ذرات، پوست، CS/ZnO، KCC-1/ZnO، ZnO*

۱. مقدمه

در اکتبر ۲۰۱۱، اتحادیه اروپا نانوذرات (NPs) را به عنوان مواد طبیعی یا مصنوعی حاوی ذرات در حالت غیر متصل یا به عنوان سنگدانه‌ها (آگلومره) تعریف کرد که در آن ۵۰٪ یا بیشتر از آن‌ها در محدوده اندازه ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند [۱-۳]. همه نانو ذرات شناخته شده را می‌توان به دو گروه تقسیم کرد: نانوذرات آلی (به عنوان مثال، فولرن ها و نانولوله های کربنی)، نانوذرات معدنی که شامل فلزات (Ag، Au، Cu، Pa، Pt) اکسیدهای فلزی(TiO_2، ZnO، Fe_2O) هستند.

***عهده دار مکاتبات:** راحله ژیانی

نشانی: گروه شیمی، واحد نیشابور، دانشگاه آزاد اسلامی، نیشابور، ایران

تلفن:۰۲۳۳۲۳۹۴۲۸۹ **پست الکترونیک:**E-mail: r_zhiani2006@yahoo.com

امروزه نانوتکنولوژی، شامل دستکاری مواد در سطوح اتمی و مولکولی می‌باشد. که به یک نفوذ پیشگامانه در بخش‌های مختلف تبدیل شده است [۴]. این روش اثرات دگرگون کننده‌ای روی لوازم آرایشی، به ویژه در زمینه پوست و مراقبت از پوست، گذاشته است. هسته اصلی این نوآوری شامل دستکاری مواد در مقیاس نانو می‌باشد. که منجر به بهبود ویژگی‌ها و کارایی در فرمولاسیون های آرایشی می‌شود. بنابراین رشد در این زمینه راهی را برای عصر جدیدی در محصولات مراقبت از پوست هموار کرده است و راه حل‌های جدیدی را برای آن نوید می‌دهد. چالش‌های دیرینه درماتولوژی ادغام فناوری نانو در لوازم آرایشی مزیت قابل توجهی را به همراه دارد، بهینه سازی و تحویل مواد فعال استفاده از ذرات در مقیاس نانو را قادر می‌سازد که باعث افزایش نفوذ مواد مفید به پوست می‌شود، که منجر به درمان موثرتر و هدفمند می‌شود. این پیشرفت باعث ایجاد فرمولاسیون‌هایی که دارای ثبات بالا، افزایش سازگاری زیستی و انتشار طولانی مدت می گردد [۵]. اشعه ماوراء بنفش (UV) به ۳ نوع مختلف طبقه بندی می‌شود:

UV-A (320-400 nm)، UV-B (280-320 nm) و UV-C (200-290 nm) هنگامی که در معرض یک اشعه ماوراء بنفش با طول موج ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر از نور خورشید قرار می‌گیرد، باعث بیماری‌های پوستی مانند سرطان پوست و پیری زودرس می‌گردد. استفاده از امولسیون ضد آفتاب به عنوان محافظت از پوست در برابر اشعه ماوراء بنفش ضروری است. قرارگرفتن در معرض اشعه UV-A باعث آسیب به الاستیک، کلاژن و الیاف بافت همبند پوست که منجر به پیری زودرس (فتوپیری) می‌شود. علاوه بر این، تابش UV-B باعث ایجاد التهاب حاد (آفتاب سوختگی) می‌شود [۶-۱۰]. امروزه نانوذرات را می‌توان طوری طراحی کرد تا داروها را مستقیماً به سلول‌های آسیب دیده هدف برساند، تا عوارض جانبی کاهش یابد و به طور کلی نگرانی در مورد ایمنی نانو ذرات و پتانسیل آن‌ها برای نفوذ به سد پوستی باعث ایجاد تحقیقات مداوم و آزمایش های دقیق شده است[۱۱]. استفاده از فناوری نانو در لوازم آرایشی، عصر جدیدی از مراقبت پوست را آغاز کرده و نوید بخش راه حل های موثرتر و هدفمندتر برای چالش‌های پوستی می‌باشد [۱۲]. سرستی یاداو و همکاران در سال ۲۰۲۰ به مطالعه برروی نانو ذرات کیتوزان (CS) و اکسید روی(ZnO) با فیلم های بارگذاری شده با اسید گالیک پرداخته اند (Ch-ZnO@gal) که استفاده آن در بسته بندی مواد غذایی بی خطر برای محیط زیست است[۱۳]. همچنین در مطالعات دیگری میائو ژانگ و همکاران در سال ۲۰۲۱ به پژوهش در مورد یک نوع هیدروژل کامپوزیتی آلژینات سدیم-کیتوزان-الیگوساکارید-اکسید روی (SA-COS-ZnO) ، پرداختند که می‌تواند محیط مرطوب و ضد باکتریایی را برای بهبود زخم فراهم کند [۱۴]. در این پژوهش به مطالعه و بررسی نانوذرات (KCC-1) و (CS) کیتوزان که یک نوع پلی ساکارید است، همراه با نانوذرات(ZnO) که در برابر اشعه UV از پوست محافظت می کند پرداخته شده است.

۲. بخش تجربی

۲-۱. مواد و روش ها

مواد شیمیایی با خلوص بالا ازشرکت Fluka و Merck خریداری شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM)تصاویر در یک سطح HITACHI S-4160 به دست آمد، طیف FTIR توسط دستگاه VERTEX 70 (Bruker) ثبت شد.

داده‌های پراش اشعه ایکس با استفاده از مدل Bruker D8 Advance با تشعشع Cuka به‌دست آمد حجم منافذ و قطر منافذ نانو ذرات های به دست آمده توسط جذب N_2 در $^{\circ}C$ ۱۹۶ با یک سطح و تجزیه و تحلیل اندازه منافذ ابزار Micromeritics ASAP دستگاه همزن مغناطیسی هیتراستیرر ساخت کمپانی IKA کشور انگلستان، آون (oven) آزمایشگاهی Universal مدل UF110 محصول شرکت Memmert ساخت کشور آلمان، ترازو آزمایشگاهی الکترونیک بالانس مدل K0012 سانتریفیوژ آزمایشگاهی مدل CENTRIC MF 48ساخت Domel استفاده شد.

۲-۲. روش سنتز نانو ذرات ZnO

نانو ذرات ZnO با استفاده از روش سل-ژل سنتز شدند. پلی وینیل الکل (PVA) در آب مقطر دیونیزه و روی نیترات در محلول جداگانه حل شد. محلول روی نیترات به صورت قطره‌ای به محلول پلی وینیل الکل (PVA) در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد با همزدن مداوم به مدت ۲ ساعت اضافه شد. تا یک ماده ژل مانند تشکیل شود. ژل به‌دست‌آمده در آون در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ساعت و سپس در دمای ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت خشک شد.

۲-۳. روش عمومی برای سنتز نانو ذرات DFNS NPs

در ابتدا ۰/۳ گرم اوره را به ۳۰ میلی لیتر آب اضافه می‌کنیم (محلول شماره۱) و به مدت یک ساعت در التراسونیک می‌گذاریم. ۱گرم استیل پیریدینیوم برمید (CPB) در ۳۰ میلی لیتر سیکلو هگزان حل می‌کنیم و ۱/۵ میلی لیتر ۱-پنتانول اضافه می‌کنیم (محلول شماره۲) سپس محلول شماره ۱ به محلول شماره ۲ اضافه می‌کنیم و بعد ۲/۵ گرم تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) به صورت آهسته اضافه می‌کنیم و به مدت یک ساعت بر روی استایرر قرار می‌دهیم و سپس به مدت ۵ ساعت رفلاکس و بعد سانتریفیوژ می‌کنیم. رسوب بدست آمده را با آب و استون شستشو می‌دهیم و در آون می‌گذاریم تا خشک شود.

۲-٤. سنتز نانو ذرات KCC-1/ZnO

جهت سنتز KCC-1/ZnO NPs در ابتدا ۸ میلی لیتر دی متیل فرم آمید(DMF) را به ۰/۰۵ گرم اکسید روی (ZnO) و ۰/۰۵ گرم نانوذرات (KCC-1) اضافه می‌کنیم و به همراه ۳۰ میلی لیتر آب مقطر وبه مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد.

۲-۵. سنتز نانو ذرات کیتوزان (CS)

جهت سنتز نانو ذرات کیتوزان به روش بارش، ابتدا ۰/۵گرم از کیتوزان را وزن کرده به همراه ۳۰ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه درون یک بشر ریخته ومداوم همزده شد، سپس اسید استیک را به صورت قطره ای به مواد اضافه می‌کنیم تا زمانی که کیتوزان حل شود. پس از آن محلول سدیم هیدروکسید را به کیتوزان حل شده اضافه نموده تا خنثی شود و ایجاد لخته کند سپس چندین بار توسط آب دیونیزه شسته شد سپس درون آون با دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت خشک گردید. پس از خشک شدن توسط روش سایش نانو ذرات به دست آمد.

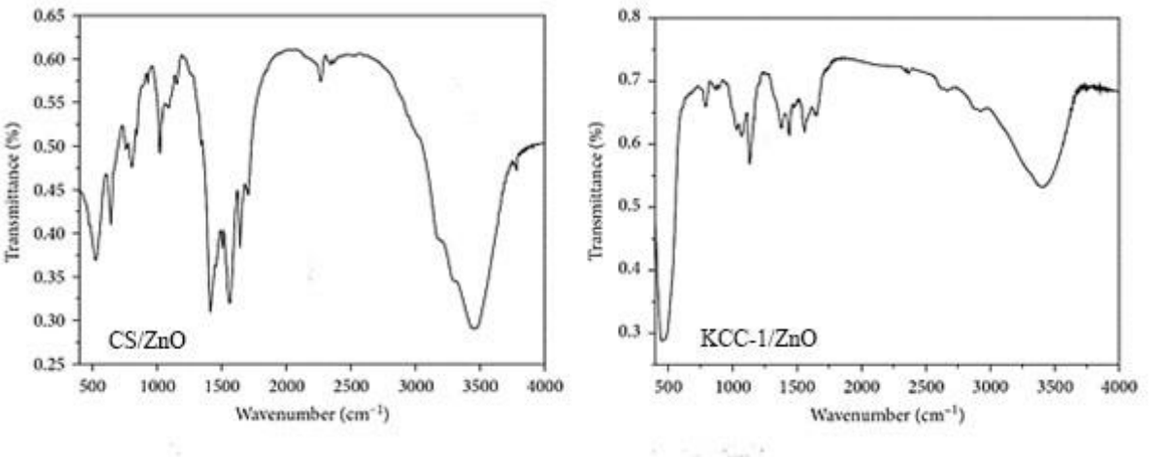
۲-۶. سنتز اکسید روی/ کیتوزان CS/ZnO

در ابتدا، ZnO (۰/۱ گرم) در ۱۰۰ میلی لیتر اسید استیک ۱٪ هم زده شد. سپس ۰/۱ گرم کیتوزان را به مواد اضافه گردید. محلول اکسید روی و ترکیب کیتوزان به مدت ۳۰ دقیقه تحت فراصوت قرار گرفت. بعد از آن ۱ مولار هیدروکسید سدیم با (pH 10) به مخلوط فوق اضافه شد در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ ساعت هم زده شد. سپس ژل را چندین بار با آب مقطر شسته و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت خشک شد [۱۵].

۳. نتایج و بحث

۳-۱. بررسی طیف سنجی فروسرخ (FT-IR) نانو ذرات سنتز شده CS/ZnO و KCC-1/ZnO

در طیف سنجی فروسرخ با استفاده از FTIR، طیف‌های IR مربوط به CS/ZnO در شکل 1 (a) نشان داد که گروه‌های هیدروکسیل و آمین دارای ارتعاشات کششی آن‌ها در محدوده انرژی ۳۴۰۰ تا ۳۲۵۰ سانتی‌متر وجود دارد. همچنین، یک پیک با مقدار انرژی ۲۸۷۶ سانتی‌متر به ارتعاش کششی ناهمگن گروه متیل (CH) اختصاص دارد. ارتعاش کششی گروه NH در ۱۶۵۰ سانتی‌متر، ارتعاش کششی C-N در ۱۴۲۴ سانتی‌متر و ارتعاش کششی C-O-C در ۱۰۴۷ سانتی‌متر نشان داده شده است. بر اساس طیف‌های FTIR، ترکیب CS/ZnO به‌طور موثر تأیید شده است . ترکیب KCC-1/ZnO ، در شکل۱ (b) نشان داده شده است. در طیف FT-IR از NPs KCC-1، ارتعاش خمیدگی و ارتعاش کمی و نامتقارن گروه‌های عملکردی Si-O با نقاطی به ترتیب در ۴۳۹، ۱۱۰۰ و ۷۹۹ سانتی‌متر، به ترتیب نشان داده شده‌اند. پیک مشخصه‌ای NPs ZnO که در اطراف ۵۶۸ سانتی‌متر ظاهر شده است، که به اتصال Zn-O مربوط می‌شود. پیک پهن در اطراف ۳۴۵۰ سانتی‌متر به حالت کشش O-H گروه هیدروکسیل نسبت داده شده است و پیک در ۱۶۵۲ سانتی‌متر (خمیدگی) به دلیل ارتعاش نامتقارن کربوکسیلات روی است.

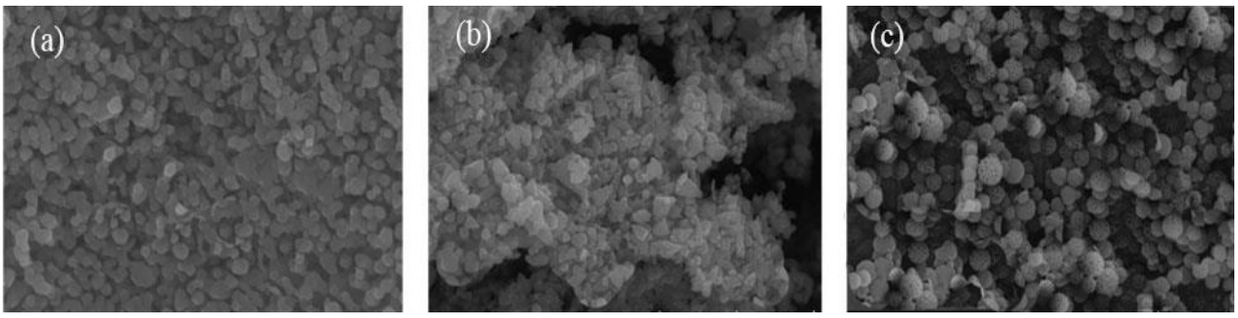


شکل۱. طیف سنجی FT-IR تصویر نانو ذرات CS/ZnO , نانو ذرات KCC-1/ZnO

۳-۲. بررسی تصاویر(FE-SEM) نانو ذرات سنتز شده CS/ZnO و KCC-1/ZnO وZnO

اندازه نانو ذرات ZnO در بازه ۶۵ تا ۱۰۰ نانومتر است. شکل۲ (a) ذرات ZnO ویژگی‌های یک ساختار شش‌ضلعی را نشان می دهد. نتایج تجزیه استفاده از ZnO تأیید می‌کند که عناصر روی و اکسیژن هر دو برای Zn و اکسیژن نشان داده شده است. اندازه ذرات CS/ZnO بین ۱۵۰ تا ۲۲۰ نانومتر است که در شکل۲ (b) نشان داده شده است. نتایج تصویر SEM از CS/ZnO تأیید می کند که کیتوزان به نانوذرات ZnO متصل شده است .

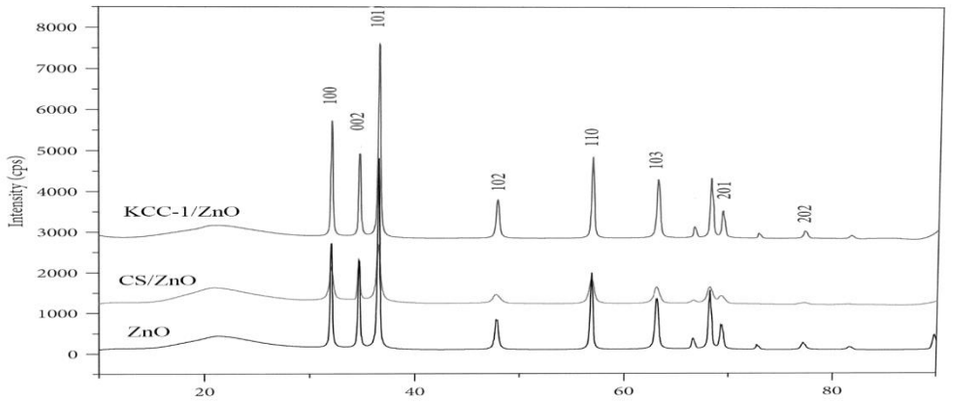
FESEM برای تعیین مورفولوژی نانو ذرات KCC-1 و ZnO استفاده شد. شکل۲ (c) تصاویر FESEM از KCC-1 و ZnO را نشان می‌دهد. بر اساس این تصاویر، ساختارهای از NPS KCC-1 در نمونه‌ها مشاهده شد. همچنین، تصاویر FESEM از NPs ZnO، شکل کروی این NPs را نشان می‌دهند. اندازه نانو ذرات ساخته شده کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. با بزرگنمایی یک میکرومتر، امکان مشاهده خوشه‌های تشکیل شده توسط این NPs، که نشان‌دهنده فعالیت بالا و تمایل به چسبندگی آن‌ها است، وجود دارد.



شکل۲. تصاویر FESEM نانو ذرات سنتز شده (C) KCC-1/ZnO (b) CS/ZnO (a) ZnO

۳-۳. تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) نانو ذرات سنتز شده CS/ZnO و KCC-1/ZnO وZnO

تجزیه و تحلیل تصویر (۳) الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نشان دهنده ساختار کریستالی به عنوان یک ساختار شش ضلعی تایید شده است. ساختار کریستالی نانو ذرات سنتز شده. ZnO، CS/ZnO و KCC-1/ZnO طبق الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) تایید شد.



شکل۳. الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نانو ذرات سنتز شده ZnO، CS/ZnO و KCC-1/ZnO

٤. نتیجه گیری

فناوری نانو در زمینه آرایشی و بهداشتی به عنوان روش بسیار کمک کننده مورد استقبال پژوهشگران و فعالان این حوزه قرار گرفته است. دراین پژوهش ابتدا نانوذرات،ZnO، CS/ZnO و KCC-1/ZnO سنتزشد. وآنالیزهای FTIR،FESEM، XRD سنتز نانو ذرات را تایید کرد. این نانو ذرات به دلیل مساحت سطح بالا و در دسترس بودن حائز اهمیت است. مهم‌ترین توسعه‌ای که در این پژوهش انجام شد افزودن و نشاندن نانو ذرات اکسید روی ZnO روی بستر های کیتوزان(CS) ودندریت فیبری نانو سلیس (KCC-1) بود. از مقایسه این پژوهش با مطالعات گذشته می‌توان نتیجه گرفت ترکیبات نانو ذرات اکسید روی، همرا ه با سایر نانو ذرات (CS/ZnO و KCC-1/ZnO) فعالیت حفاظتی عالی در برابر اشعه ماوراء بنفش را به همراه داشت. همچنین این نانو ذرات سنتز شده به دلیل سطح تماس زیادی که دارند و قیمت پایین دارای کارایی بسیار موثرو ارزشمند می‌باشند .

٥. مراجع

[1] Hatto, P. (2007). Standardization for nanotechnology. *Nanotechnology Perceptions*, *3*(2), 123-130.

[2] Kubinyi, H. (1997). QSAR and 3D QSAR in drug design Part 1: methodology. *Drug discovery today*, *2*(11), 457-467.

[3] Pulit-Prociak, J., & Banach, M. (2016). Silver nanoparticles–a material of the future…?. *Open Chemistry*, *14*(1), 76-91.

[4] Litter, M. I., & Ahmad, A. (2023). The world of nanotechnology. In *Industrial applications of nanoparticles* (pp. 1-15). CRC Press.

[5] Qiu, C., Zhang, J. Z., Wu, B., Xu, C. C., Pang, H. H., Tu, Q. C., ... & Wang, J. G. (2023). Advanced application of nanotechnology in active constituents of Traditional Chinese Medicines. *Journal of Nanobiotechnology*, *21*(1), 456.

[6] Serafini, M. R., Detoni, C. B., Menezes, P. D. P., Pereira Filho, R. N., Fortes, V. S., Vieira, M. J. F., ... & Araújo, A. A. D. S. (2014). UVA-UVB photoprotective activity of topical formulations containing Morinda citrifolia extract. *BioMed Research International*, *2014*(1), 587819.

[7] Threes Smijs, P. (2011). Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. *Nanotechnology, Science and Applications*, *4*, 95.

[8] Nasu, A., & Otsubo, Y. (2008). Effects of polymeric dispersants on the rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *326*(1-2), 92-97.

[9] Seixas, V. C., & Serra, O. A. (2014). Stability of sunscreens containing CePO4: Proposal for a new inorganic UV filter. *Molecules*, *19*(7), 9907-9925.

[10] Nasu, A., & Otsubo, Y. (2007). Rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides. *Journal of colloid and interface science*, *310*(2), 617-623.

[11] Lin, L., & Wang, L. V. (2022). The emerging role of photoacoustic imaging in clinical oncology. *Nature Reviews Clinical Oncology*, *19*(6), 365-384.

[12] Goyal, Nishu, and Frankline Jerold. (2023). "Biocosmetics: technological advances and future outlook." *Environmental Science and Pollution Research 30*, no. 10: 25148-25169.

[13] Yadav, S., Mehrotra, G. K., & Dutta, P. K. (2021). Chitosan based ZnO nanoparticles loaded gallic-acid films for active food packaging. *Food Chemistry*, *334*, 127605.

[14] Yadav, S., Mehrotra, G. K., & Dutta, P. K. (2021). Chitosan based ZnO nanoparticles loaded gallic-acid films for active food packaging. *Food Chemistry*, *334*, 127605.
[15] Haldorai, Y., & Shim, J. J. (2013). Chitosan-zinc oxide hybrid composite for enhanced dye degradation and antibacterial activity. *Composite Interfaces*, *20*(5), 365-377.

Using the synthesized CS/ZnO and KCC-1/ZnO nanocatalysts to improve the absorption of ZnO, a new approach in making ZnO nanoparticles as protection in sunscreens

Nasrin Haftabadi[1], Rahele Zhiani[1, 2*], Malihesadat Hosseiny[1]

[1]Department of Chemistry, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran.
[2] New Materials Technology and Processing Research Center, Department of Chemistry, Neyshabur Branch, Islamic Azad University, Neyshabur, Iran

Submited: 27 November 2023, Revised: 12 Febraary 2024, Accepted: 02 March 2024

Abstract

The use of nanotechnology in the field of cosmetics as a very helpful method has started a new era of skin care. It promises more effective and targeted solutions for skin challenges. The use of ZnO nanoparticles due to their unique photocatalytic and antimicrobial properties and high durability have long been used as a part of sunscreens to protect the skin against ultraviolet rays. In this research, the aim is to study ZnO together with chitosan nanoparticles (CS) and fibrous silica nanoparticles (KCC-1) for better effectiveness and protection of the skin against ultraviolet rays. The use of these nanoparticles helps in better absorption of ZnO to protect the skin. The size of the synthesized CS/ZnO, KCC-1/ZnO and ZnO nanoparticles is between 65 and 150 nm, and the synthesis of these nanoparticles was investigated and confirmed using FTIR, SEM, and XRD analyses.

Keywords: *Nanoparticles, skin, CS/ZnO, KCC-1/ZnO, ZnO*