

سنتز سبز نانو ذرات اکسید روی (ZnO) با استفاده از میوه سیب و بررسی اثرات ضد میکروبی آن

فاطمه سادات حسینی، زهرا حاجی آقاچانی *

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قم، قم، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۱۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۲/۰۵)

چکیده

در این تحقیق نانو ذرات اکسید روی (ZnO) با استفاده از عصاره سیب سنتز شد و سپس خواص فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات ZnO با استفاده از SEM، XRD، EDS، UV-Vis و FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. متوسط اندازه ی نانو ذرات ZnO با استفاده از معادله ی دبی شرر ۱۰ نانومتر تخمین زده شد. نانو ذرات سنتز شده با این روش (استفاده از عصاره سیب) خاصیت ضد میکروبی خوبی در برابر قارچ *Candida albicans* از خود نشان دادند که قطر هاله ایجاد شده توسط نمونه مورد نظر در این قارچ ۲۶ میلی متر مشاهده شد. طیف XRD بیانگر ساخته شدن نانو ذرات اکسید روی می باشد و با گزارشات قبلی مطابقت دارد. بر اساس طیف SEM میتوان گفت که اکسید روی ساخته شده از ذرات یکنواخت تشکیل شده. با توجه به نتایج بدست آمده از تست EDS حضور Zn در نانوذرات سنتز شده با استفاده از عصاره سیب تایید شده است.

کلیدواژگان

خاصیت ضد میکروبی، عصاره سیب، نانوذرات اکسید روی.



مقدمه

عوامل ضد باکتری اهمیت زیادی در صنایع مختلف، به عنوان مثال، ضدعفونی آب، منسوجات بسته بندی، ساخت و ساز، دارو و غذا دارد (۱ و ۲). ترکیبات آلی که به طور سنتی در بسیاری از فرآیندهای صنعتی برای ضدعفونی استفاده میشود، معایب مختلفی از جمله سمیت برای بدن انسان و حساسیت به دمای بالا و فشار را دربردارد (۱ و ۳) به این علت مطالعات زیادی در مورد استفاده از مواد ضدعفونی کننده غیر آلی مانند اکسیدهای فلزی در حال افزایش است (۱، ۳ و ۴). این ترکیبات غیر آلی فعالیت‌های قوی ضد باکتری در غلظت‌های پایین نشان می دهند (۵). آنها همچنین در شرایط سخت بسیار باثبات تر هستند (۱ و ۴). همچنین به عنوان ترکیب غیر سمی در نظر گرفته می‌شوند و برخی از آنها حتی حاوی عناصر معدنی ضروری برای بدن انسان هستند (۸-۴). فن‌آوری نانو توانایی ساخت، کنترل و استفاده ماده در ابعاد نانومتری است. اندازه ذرات در فن‌آوری نانو بسیار مهم است، چرا که در مقیاس نانویی، ابعاد ماده در خصوصیات آن بسیار تأثیرگذار است و خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تک تک اتم‌ها و مولکول‌ها با خواص توده ماده متفاوت است. محصولات حاوی نانوذرات را میتوان در برنامه‌های مختلف صنعتی، پزشکی، شخصی و نظامی به کاربرد. یکی از زمینه‌های تحقیقات گسترده در زمینه کاربرد نانوذرات معدنی، بررسی امکان استفاده از آنها به عنوان ماده ضدعفونی کننده برای کنترل میکروارگانیسم‌ها است (۹). همچنین ساخت پارچه، نانو کامپوزیت‌ها و فیلم‌های ضد میکروبی حاوی نانوذرات برای حفاظت از سطوح از طریق جلوگیری از رشد و انتقال میکروارگانیسم‌ها توجه زیادی به خود جلب کرده است. امروزه، سنتز

سبز نانوذرات فلزی یک موضوع جالب از علوم نانو است. همچنین، به بیوسنتز نانوذرات فلزی با استفاده از موجودات، توجه ویژه‌ای شده است. در میان این موجودات، گیاهان به نظر می‌رسد بهترین گزینه برای بیوسنتز نانوذرات هستند. نانوذرات تولید شده توسط گیاهان در مقایسه با دیگر عوامل با ثبات تر و متنوع تر در شکل و اندازه هستند. سنتز سبز ساده، کم هزینه، غیرسمی، سازگار با محیط زیست و کارآمد برای بهره برداری هستند (۱۰). اغلب روش‌های سنتز شیمیایی مانند فرآیند سل-ژل، میسل، روش هیدروترمال، تولید کننده گاز، رسوب بخار شیمیایی و غیره منجر به حضور برخی از گونه‌های شیمیایی سمی جاذب در سطح می‌شوند که ممکن است عوارض جانبی در کاربردهای پزشکی داشته باشد (۱۱). اکسید روی یکی از ترکیبات روی می باشد که توسط وزارت غذا و داروی آمریکا بعنوان یک ماده بی خطر شناخته شده است. هم چنین از نمک‌های روی در درمان کمبود روی در بدن استفاده می‌شود. برخی عوامل ضد باکتریایی، سمی و در ارگانهای طبیعی باعث التهاب می‌شوند بنابراین تحقیقات جهت تولید و معرفی انواع عوامل جدید ضد میکروبی که استفاده از آنها ایمن و مقرون به صرفه باشد جزو اهداف اولویت‌های تحقیقاتی بسیاری از سازمان‌ها و گروه‌های تحقیقاتی می باشد. نانوذرات اکسید روی خاصیت ضدباکتریایی موثری را نسبت به طیف گسترده‌تری از باکتری‌ها از خود نشان داده است.

در این تحقیق نانو ذرات اکسید روی به روش سبز با استفاده از عصاره سیب با موفقیت سنتز شد. با استفاده از این روش نانو ذراتی تهیه شد که بدون نیاز به حلال‌های شیمیایی و روش‌های پیچیده کارایی بالایی دارند. علاوه بر این فعالیت ضد میکروبی نانو ذرات اسید روی سنتز شده بررسی شد.



روش کار

نانو ذرات اکسید روی به روش شیمی سبز با استفاده از سولفات روی ($ZnSO_4$)، آب مقطر، هیدروکسید سدیم (NaOH) و عصاره سیب به عنوان مواد پیش ماده، سنتز شدند. در ابتدا، ۱۰ میلی لیتر از عصاره سیب را به ۳۰۰ میلی لیتر سولفات روی ۴ میلی مولار اضافه کرده و به مدت ۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی با سرعت متوسط در دمای محیط قرار داده، سپس سود ۱ مولار را قطره قطره به آن اضافه کرده تا زمانی که رنگ محلول به زرد مایل به سفید تغییر کند و محیط اسیدی به قلیایی تغییر پیدا کند (PH=5 به PH=12) ذرات کلئیدی حاصل شده را با دور 5000rpm سانتریفیوژ کرده، رسوبات در دمای محیط به مدت 24 ساعت خشک می‌شوند. در نهایت رسوبات با استفاده از SEM, IR, UV/Vis و XRD آنالیز می‌شوند. سپس با استفاده از تکنیک‌های زیر ساختار شیمیایی و فیزیکی نانو ذرات اکسید روی سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. دستگاه پراش اشعه X از نوع X'Pert PRO ساخت شرکت Philips با استفاده از پرتونگاری $Cu K\alpha$ فیلتر شده با Ni. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، مدل S4160 ساخت شرکت Hitachi ژاپن. طیف‌سنج زیر قرمز با تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Magna 550 Nicolet با استفاده از روش قرص KBr. طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) دو پرتویی PGInstrument و سل چهار گوش کوارتز با ضخامت یک سانتی‌متر.

بررسی خاصیت ضد میکروبی

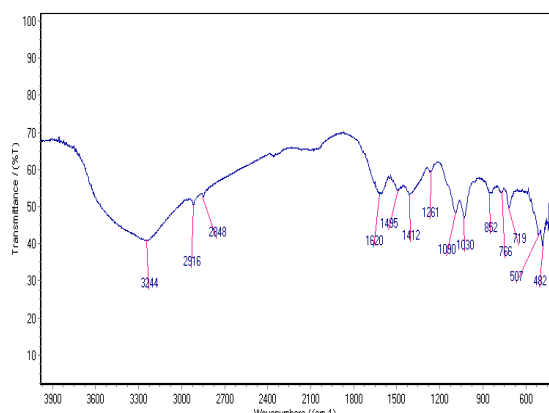
جهت انجام این تست از قارچ *Candida albicans* استفاده گردید.

ابتدا از میکرو ارگانیسم مورد نظر رقتی معادل نیم مک فارلند تهیه و در پلیت حاوی محیط کشت مولر هینتون آگار (MERK) کشت داده شد. سپس در

این محیط چاهک‌هایی به قطر 5 mm حفر گردید. از نمونه مورد نظر جهت سنجش خاصیت آنتی میکروبی به میزان ۵۰ μl در هر چاهک تلقیح گردید. پلیت جهت رشد میکروارگانیسم در انکوباتور در دمای ۳۷ درجه قرار داده و نتایج بعد از ۲۴ ساعت اندازه گیری شد.

یافته‌ها

در طیف FT-IR نانوذرات اکسید روی (شکل ۱) ارتعاشات کششی پیوند Zn-O به صورت نوار جذبی قوی و تیزی در حدود 482 cm^{-1} دیده می‌شود. نوار جذبی در محدوده 1620 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات خمشی مولکول‌های آب جذب شده روی سطح نانو ذرات اکسید روی است. همچنین نوار جذبی در 3244 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی مولکول‌های آب است.



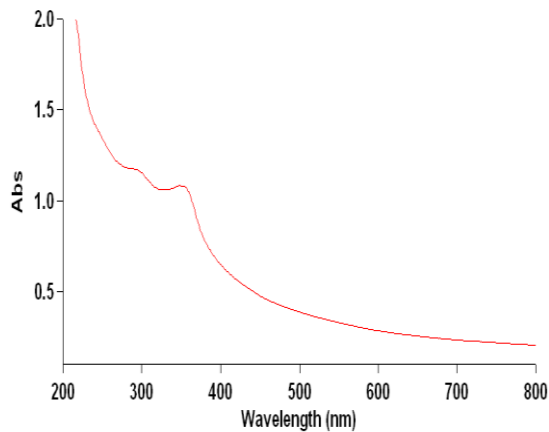
شکل ۱- طیف FT-IR نانو ذرات سنتز شده

الگوی پراش اشعه‌ی X نمونه‌ی سنتز شده با استفاده از عصاره سیب در شکل ۲ آورده شده است. پیک‌ها در تطابق کامل با مرجع، دارای فاز کریستالی هگزاگونال ($a=b\neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$) و گروه فضایی P63mc با شماره کد ۰۰۷۵-۸۰ از کتابخانه‌ی XRD برای این ساختار است.

پیک اضافی مشاهده نشد که دلیل بر خالص بودن فاز می‌باشد. پیک‌های موجود به دلیل کریستالی بودن



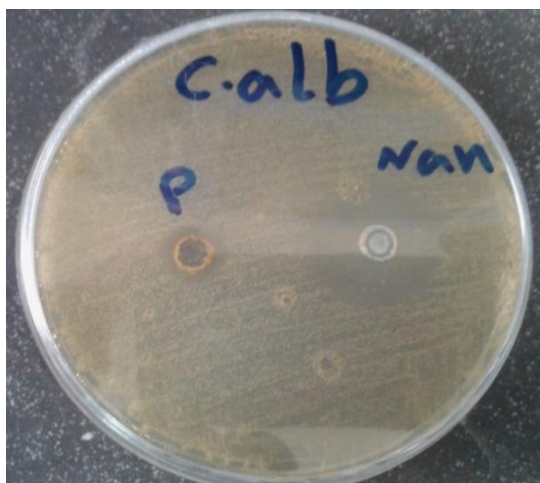
طیف جذبی UV-Vis نانو ذرات اکسید روی در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴ میتوان گفت که باند گپ نانو ذرات اکسید روی سنتز شده توسط عصاره سیب ۳,۳۵ eV می باشد.



شکل ۴- طیف uv/vis نانو ذرات ZnO

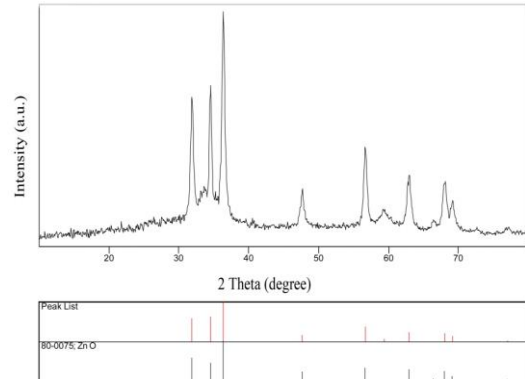
آنالیز EDS نانو ذرات اکسید روی در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به نتایج EDS، اکسید روی سنتز شده حاوی عناصر Zn, P, O, C, S هست که نشان دهنده حضور عصاره سیب روی نانو ذرات سنتز شده می باشد.

شکل ۵ نشان دهنده تست میکروبی نانو ذرات اکسید روی سنتز شده می باشد. مشاهده قطر هاله ۲۶ میلی متری قارچ *Candida albicans* خاصیت ضد میکروبی نانو ذرات اکسید روی را اثبات می کند.



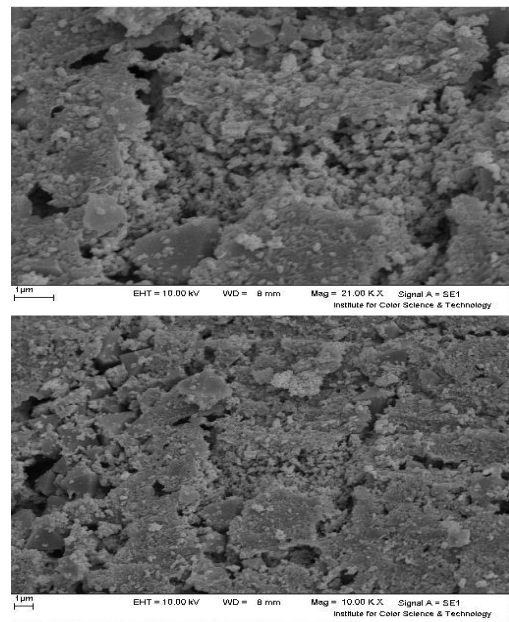
شکل ۵- مشاهده قطر هاله *Candida albicans*

نانوذرات سنتزی، تیز بوده و جدایی پیکها بسیار خوب است که نشان دهنده تک فاز بودن ساختار کریستالی است.



شکل ۲- XRD نانو ذرات ZnO

با استفاده از داده های XRD استخراج شده از شکل ۲ می توان متوسط قطر اندازه ذرات (D_c) را به کمک معادله دبای شرر به دست آورد که ۱۰ نانومتر می باشد. مورفولوژی و اندازه نانو ذرات اکسید روی سنتز شده با استفاده از میکروسکوب الکترونی روبشی بررسی شد (شکل ۳). همانطور که در تصویر میکروسکوب الکترونی نانو ذرات اکسید روی مشخص است، اکسید روی از ذرات یکنواخت و کروی شکل تشکیل شده است.



شکل ۳- تصویر SEM نانو ذرات ZnO



بحث

در این تحقیق نانو ذرات اکسید روی به روش سبز با استفاده از عصاره سیب با موفقیت سنتز شد. با استفاده از این روش نانو ذراتی تهیه شد که بدون نیاز به حلال‌های شیمیایی و روش‌های پیچیده کارایی بالایی دارند. با مقایسه نتایج حاصل از این تحقیق با تحقیقات حاضر نتایج زیر به دست می‌آید:

در روش‌های شیمیایی سنتز نانو ذرات ZnO از کاهنده‌ها و حلال‌های سمی استفاده می‌شود که با محیط زیست سازگار نیستند، اما روش سنتز ZnO استفاده شده در این تحقیق کاملاً سازگار با محیط زیست می‌باشد زیرا هیچ حلال و کاهنده‌ی شیمیایی استفاده نشده است.

سنتز نانو ذرات ZnO به روش سبز (استفاده از عصاره سیب)، روشی آسان تر و مقرون به صرفه تر از روش‌های دیگر می‌باشد.

در این تحقیق انجام شده تمام مراحل سنتز نانوذرات در دمای محیط انجام شده است و نیازی به دمای بالا نمی‌باشد که باعث صرفه جویی در مصرف انرژی و مانع از تغییر در ماهیت مواد می‌شود.

نانو ذرات سنتز شده با این روش (استفاده از عصاره سیب) خاصیت ضد میکروبی خوبی در برابر قارچ *Candida albicans* از خود نشان دادند که قطر هاله ایجاد شده توسط نمونه مورد نظر در این قارچ ۲۶ میلی متر مشاهده شد. با توجه به نتایج بدست آمده از تست EDS حضور Zn در نانوذرات سنتز شده با استفاده از عصاره سیب تایید شده است.

نتیجه گیری

در این پروژه نانو ذرات اکسید روی با موفقیت در حضور عصاره سیب ساخته شد. طیف XRD بیانگر ساخته شدن نانو ذرات اکسید روی می‌باشد و با گزارشات قبلی مطابقت دارد. بر اساس طیف SEM میتوان گفت که اکسید روی ساخته شده از ذرات یکنواخت تشکیل شده است. برای بررسی خاصیت ضد میکروبی نانو ذرات سنتز شده از *Candida albicans* استفاده شد که قطر هاله ایجاد شده توسط نمونه مورد نظر در این قارچ ۲۶ میلی متر مشاهده شد.



منابع و مأخذ

1. Yamamoto O. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. *Int J Inorg Mater*; (2001). 3(7):643-6.
2. Li LH, Deng JC, Deng HR, Liu ZL, Li XL. Preparation, characterization and antimicrobial activities of chitosan/Ag/ZnO blend films. *Chem Eng J*; (2010). 160(1):378-82.
3. Zhang L, Jiang Y, Ding Y, Povey M, York D. Investigation into the antibacterial behavior of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). *J Nanopart Res*; (2007). 9(3):479-89.
4. Sawai J, Yoshikawa T. Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powders (MgO, CaO and ZnO) by an indirect conductimetric assay. *J Appl Microbiol*; (2004). 96(4):803-9.
5. Brayner R, Ferrari-Iliou R, Brivois N, Djediat S, Benedetti MF, Fievet F. Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. *Nano Letters*; (2006). 6(4):866-70.
6. Wilczynski M. Anti-microbial porcelain enamels. *Ceram Eng Sci Proc*; (2000). 21(5):81-3.
7. Sandstead HH. Understanding zinc—recent observations and interpretations. *J Lab Clin Med*; (1994). 124(3):322-7.
8. Jin T, Sun D, Su JY, Zhang H, Sue HJ. Antimicrobial efficacy of Zinc Oxide Quantum Dots against *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enteritidis* and *Escherichia coli* O157:H7. *J Food Sci*; (2009). 74(1):46-52.
9. Cavalli R, Francesco T, Carlotti M. Nanoparticles derived from amphiphilic cyclodextrins. *J Incl Phenom Macro*; (2007). 57(1-4):657-61.
10. Choi, O., Deng, K.K., Kim, N.J., Ross, N.J., Jr, L., Surampalli, R.Y., Hu, Z. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth, *Water Res.* (2008) 42, 3066–3074.
11. Hudlikar M, Joglekar SH, Dhaygude M and Kodam K. Latex-mediated synthesis of ZnS nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, (2012), Vol.14, pp. 865.

