مقاله پژوهشی

ساخت و مشخصه یابی نوری نانوذرات گاما آلومینا و بررسی خواص آنتی باکتریال آن

مرآت کریمی[۱]، احسان صادقی[۱،۲*]، مصطفی زاهدی‌فر[۱،۲]

۱- پژوهشکده علوم فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران
۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۱/۱۰ تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۹/۱۲/۲۸

چکیده

زمینه و هدف: با افزایش مقاومت ناشی از استفاده بیش‌ازحد از آنتی‌بیوتیک‌ها، یافتن مواد جایگزین که هم دارای خواص آنتی‌باکتریالی نزدیک به آنتی‌بیوتیک‌ها باشند و هم کمترین عوارض جانبی برای انسان‌ها در بر داشته باشند ضروری به نظر می‌رسد. تحقیقات گسترده‌ای درباره استفاده از نانوذرات، با ویژگی خواص آنتی‌باکتریالی آن صورت گرفته است. هدف از این مطالعه بررسی خواص آنتی‌باکتریالی نقاط کوانتومی گاما آلومینا است.

مواد و روش‌ها: نقاط کوانتومی گاما آلومینا (γ-Al_2O_3) به روش سل-ژل تهیه شد. خواص فیزیکی و ویژگی‌های اپتیکی و ساختار نانوذرات توسط آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)، طیف‌نگاری فوتولومینسانس (PL)، طیف‌نگاری مرئی-فرابنفش (UV-vis) و طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شد. فعالیت بیولوژیکی نانوذرات گاما آلومینا در مقابل یازده نوع باکتری به روش MIC و MBC موردسنجش قرار گرفت.

نتایج: نتایج نشان داد که نانوذرات ساخته‌شده دارای اندازه‌ی کمتر از ده نانومتر هستند. قدرت بازدارندگی و کشندگی در رشد باکتری‌ها با اندازه‌ای ذرات در ارتباط است که با کاهش اندازه، نانوذرات راحت‌تر به دیواره باکتری‌ها نفوذ کرده و آن را تخریب می‌کنند. از این نظر نقاط کوانتومی گاما آلومینا در برابر رشد باکتری‌ها فعالیت خوبی نشان دادند.

نتیجه‌گیری: فعالیت ضد باکتریایی نقاط کوانتومی آلومینا برای انواع باکتری‌های گرم مثبت و منفی، قارچ‌ها و مخمر در کمترین غلظت مهارکنندگی اثرات مطلوبی از خود نشان دادند. این نانوذرات می‌تواند جایگزین بسیار خوبی برای آنتی‌بیوتیک‌ها باشند. ساخت این نانوذرات ازلحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه بوده و در زمان بسیار کوتاهی انجام می‌گیرد.

کلمات کلیدی: نانوذرات، نقاط کوانتومی، گاما آلومینا، سل-ژل، آنتی باکتریال

مقدمه

نقاط کوانتومی، نانوذراتی با خصوصیات نوری منحصربه‌فرد هستند که توانایی نشر نور با طول‌موج‌های مختلف را دارا می‌باشند. نقاط کوانتومی یا نانوبلورها در دسته‌ی نانوذرات نیمه‌رسانا جای می‌گیرند. طیف گسیلی نقاط کوانتومی تابعی از اندازه ذرات است و ازاین‌رو با تغییر اندازه ذرات، نقاط کوانتومی می‌توانند طیفی را از طول‌موج مرئی تا فروسرخ گسیل کنند (۱، ۲). نانوتکنولوژی بسیاری از مشکلات زیست پزشکی را حل کرده و سبب تحول در زمینه‌های سلامت، داروسازی، تصفیه آب، لوازم بهداشتی و تحول در زیرساخت‌های دیگر شده است. ازآنجایی‌که در نانوساختارها تعداد اتم‌های سطحی از اتم‌های حجمی بیشتر می‌باشند، خواص ضد میکروبی بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند (۳). آلومینا یکی از مهم‌ترین موادی است که به‌طور گسترده در زمینه‌های مختلف علوم و فناوری مورداستفاده قرار می‌گیرد (۴). آلومینا جزء مواد سرامیکی است که به علت پتانسیل بالا، شفافیت نوری در طیف گسترده، خواص مکانیکی و

*نویسنده مسئول: احسان صادقی، پژوهشکده علوم فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران
Email: sdgh@kashanu.ac.ir
https://orcid.org/0000-0002-8216-9146

پایداری شیمیایی خوب در برنامه‌های کاربردی مانند مواد با مقاومت بالا، کاتالیزورها، مواد نوری و هادی‌های یونی مورداستفاده قرار می‌گیرد (۵). آلومینا دارای یک سری از فازهای مختلف است که با تغییر دما فازهای γ، δ، θ، α به وجود می‌آید؛ که از این میان، فاز α-Al_2O_3 پایدارترین حالت و فاز γ-Al_2O_3 کاربردی‌ترین حالت است (۶).

محققان با توجه به ساختارهای آلومینا و خواص نوری آن دریافتند که عمده رسانندگی در آلومینا در دماهای کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به نواقص ذاتی و بی‌نظمی اتم‌ها و یون‌ها در شبکه بلوری در این ماده است. آلومینا در حالت توده‌ای عایق الکتریکی است؛ و دارای پهنای گاف نواری حدوداً ۹ الکترون‌ولت است اما در مقیاس نانو، آلومینا با به وجود آمدن تهی‌جای آنیون و جای‌گزیدگی تعداد ترازها در گاف نواری که در اثر نقص ایجادشده‌اند، گاف نواری از ۹ الکترون‌ولت به حدود ۳/۸ الکترون‌ولت تغییر می‌کند (۷). با بررسی طیف‌نگاری فاز گاما آلومینا باندهای نشری در محدوده‌ی ۳۵۰ تا ۴۲۰ نانومتر مشاهده‌شده است که آن‌ها را به مراکز F و F^+ تهی‌جای آنیون نسبت داده‌اند (۸). در نانوذرات آلومینا به دلیل اینکه تعداد اتم‌های روی سطح افزایش می‌یابد تعداد زیادی تراز براثر نواقص سطحی و ذاتی در آلومینا ایجاد می‌شود که با استفاده از ترازهای ایجادشده می‌توان خواص نوری نانوذرات را در مقاصد مختلف کاربردی بررسی کرد (۹، ۱۰).

نانوذرات می‌توانند روی آدنوزین تری فسفات (ATP) درون‌سلولی اثر بگذارند و به داخل سلول باکتری نفوذ کرده و باعث اختلال در عمل کپی‌برداری DNA شوند علاوه بر این نانوذرات در غشای سلول باکتری جمع شده و باعث ایجاد تغییراتی در نفوذپذیری آن می‌شوند و از انتقال پروتئین‌ها جلوگیری می‌کنند درنتیجه غشای سلولی از بین رفته و باعث مرگ سلول باکتری می‌شود. همچنین نانوذرات باعث تولید گونه‌های فعال اکسیژن می‌شوند که این گونه‌های فعال با اجزاء غشا و دیواره سلول باکتری واکنش می‌دهد و منجر به مرگ باکتری می‌شوند (۱۱). نقاط کوانتومی گاما آلومینا به دلیل اندازه بسیار پایینی که دارند به سطح خارجی باکتری چسبیده و به سلول باکتری نفوذ کرده و مولکول زیستی آن‌ها مانند DNA و میتوکندری را از بین می‌برند و با افزایش سمیت سلولی گونه‌های فعال اکسیژن موجب مهارکنندگی و کشندگی میکروارگانیسم‌ها می‌شوند. ساخت نانوذرات آلومینا با استفاده از برگ گیاه گوجه‌فرنگی انجام‌گرفته است و اثرات آنتی‌باکتریالی نانوذرات بروی دو میکروارگانیسم گرم مثبت و گرم منفی بررسی‌شده است (۱۲). یک گروه پژوهشی خواص نوری نانوذرات آلفا آلومینا و همچنین خواص آنتی باکتریالی نانوذرات بروی باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی با روش انتشار در آگار موردبررسی قراردادند و نتایج مطلوبی به دست آوردند (۳). نانومواد اکسیدی به‌طور گسترده موردبررسی قرارگرفته‌اند و نتایج بسیار خوبی در برابر فعالیت میکروارگانیسم‌ها نشان داده‌اند (۳). نانوذرات گاما آلومینا به روش‌های مختلفی ساخته می‌شود. ازجمله این روش‌ها می‌توان به روش سل-ژل، روش هیدروترمال، احتراقی و هم رسوبی اشاره کرد؛ که در این پژوهش از روش سل-ژل برای ساخت این نانوذره استفاده شد (۱۳). نانوکامپوزیت Al_2O_3/MgO با اندازه‌ی حدود ۵۰ نانومتر و به روش سل-ژل، برای بررسی خواص کامپوزیت آنتی‌باکتریایی ساخته‌شده‌اند. پودر حاصل به علت اثر قلیایی MgO، تأثیر بسزایی در مرگ باکتری‌های اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس داشته است و محققان متوجه شدند که افزایش سطح پودر منیزیم تأثیر زیادی در مهار باکتری دارد ولی نقاط کوانتومی گاما آلومینا به دلیل افزایش سطح و اندازه کوچک، خواص آنتی‌باکتریالی را بهبود بخشیده است (۱۴). همچنین تحقیقات انجام‌شده در ساخت نانوکامپوزیت Al_2O_3/Ag با اندازه ذرات ۵۵ نانومتر نشان می‌دهد که اثر ضد باکتریایی این نانوکامپوزیت به علت وجود نقره بوده و پوشش آلومینای خالص هیچ اثری بر روی باکتری ندارد و هرچه مقدار نقره افزایش یابد، فعالیت ضد باکتریایی بیشتر می‌شود. در این پژوهش تأثیر نقاط کوانتومی گاما آلومینا علاوه بر باکتری گرم منفی باسیلوس بر ده نوع باکتری گرم مثبت و منفی دیگر نیز آزمایش شد. این نانوذرات می‌توانند با توجه به عوارض جانبی پایین و همچنین مقرون‌به‌صرفه بودن جایگزین مناسبی برای آنتی‌بیوتیک‌ها باشند.

مواد و روش‌ها

برای انجام ساختارشناسی و بررسی شرایط فازی، از دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD) مدل Philips x'pert pro MPP و با استفاده از پرتونگاری CuKα فیلتر شده با نیکل اندازه‌گیری شد. برای تعیین اندازه‌ی نانوذرات و بررسی ریزساختارها میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) مدل زایس EM900 و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) مدل Mira 3-XMU TESCAN-SEM

مورداستفاده قرار گرفتند. جهت بررسی گروه‌های عاملی از طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل MagnaIR550 استفاده گردید. با استفاده از طیف‌سنج فوتولومینسانس مدل PerkinElmer LS55 و قوس زنون به‌عنوان منبع تحریک در دمای اتاق برای بررسی خواص نوری نانوذرات انجام شد.

درروش سل-ژل جهت ساخت نقاط کوانتومی گاما آلومینا از آلومینیوم نیترات ($Al(NO_3)_3.9H_2O$) و اسیداولئیک ($C_{18}H_{34}O_2$) با درجه خلوص بالا استفاده شد. ابتدا آلومینیوم نیترات یک مولار تهیه‌شده و با مقدار نسبت حجمی ۱:۱ (مقدار ۱۵ سی‌سی محلول آلومینیوم نیترات با ۱۵ سی‌سی اسید اولئیک) مخلوط گردید. سپس به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلولی شیری‌رنگ به دست آید. در ادامه دمای محلول تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد بالابرده شد تا محلول حالت ژل‌مانند پیدا کند. ژل به‌دست‌آمده در بوته ریخته شده و در کوره تحت دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت قرار گرفت. بعد از سرد شدن پودر تقریباً سفیدرنگی به دست آمد.

تعیین حداقل غلظت مهارکنندگی رشد[1](MIC) و حداقل غلظت کشندگی باکتریایی[2](MBC)

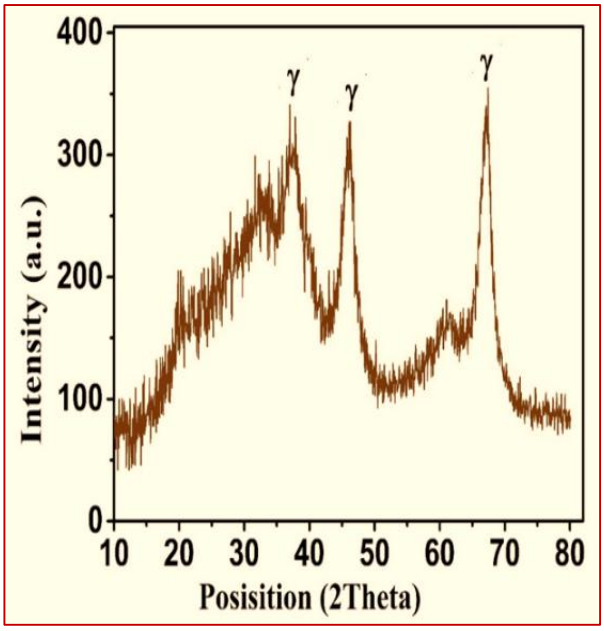
در این روش حداقل غلظت مهارکنندگی و رشد برای میکروارگانیسم‌های حساس به نانوذرات با روش میکرودیلوشن (Micro-well dilution assay) محاسبه گردید. برای این منظور میکروصفحه‌های ۹۶ خانه‌ای استریل تهیه شد. به هر یک از صفحه‌ها ۹۵ میکرولیتر محیط کشت، ۵ میکرولیتر سوسپانسیون باکتریایی با رقت ۰/۵ مک فارلند و ۱۰۰۰ میکرولیتر از غلظت‌های ۱۰۰۰، ۵۰۰، ۲۵۰، ۱۲۵، ۶۲/۵، ۳۱/۲۵ و ۱۵/۶۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر نانوذره افزوده شد و پس از مدتی محیط‌های کشت در انکوباتور با دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد. سپس نتایج آن موردبررسی قرار گرفت.

برای تعیین آزمایش حداقل غلظت کشندگی باکتریایی، بعد از ۲۴ ساعت گرما گذاری، ۵ میکرولیتر از هر یک از چاهک‌های میکروصفحه که رشدی در آن‌ها وجود نداشت به محیط نوترینت آگار تلقیح و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد گرما گذاری شده نتایج آن موردبررسی و تحلیل قرار گرفت.

نتایج

الگوی تفرق اشعه ایکس[3] (XRD)

جهت اطلاع از مشخصات ساختاری نمونه ساخته‌شده و یافتن اندازه تقریبی نانو بلورک‌ها آنالیز XRD گرفته شد. شکل ۱ بدین منظور از نمونه‌ای که در دمای ۸۰۰ درجه ساخته‌شده بود استفاده شد. طیف به‌دست‌آمده شامل قله‌های (۲Θ) واقع در محدوده‌ی ۱۰ تا ۹۰ درجه است که با شماره کارت استاندارد ۰۰-۰۰۱-۱۳۰۳ مطابقت دارد تجزیه‌وتحلیل تصاویر و اطلاعات حاصل از نانوذرات گاما آلومینا حاکی از این است سه قله با شدت‌های مختلف در مقیاس ۲Θ به ترتیب در ۳۵/۲۲، ۴۵/۱۴ و ۶۸/۳۲ واقع‌شده‌اند که به ترتیب بازتاب‌های صفحات (۱۱۰)، (۱۱۱) و (۲۱۱) مربوط به نانوذرات گاماآلومینا می‌باشند. طبق این طیف تشکیل فاز گاما از بلور آلومینا با ساختار مکعبی تأیید می‌شود. اندازه بلورک‌ها را می‌توان از قله بیشینه طیف XRD تخمین زد. با استفاده از رابطه شرر (۱۵) اندازه‌ی اندازه نانوذرات گاما آلومینا کمتر از ۱۰ نانومتر به‌دست آمد.

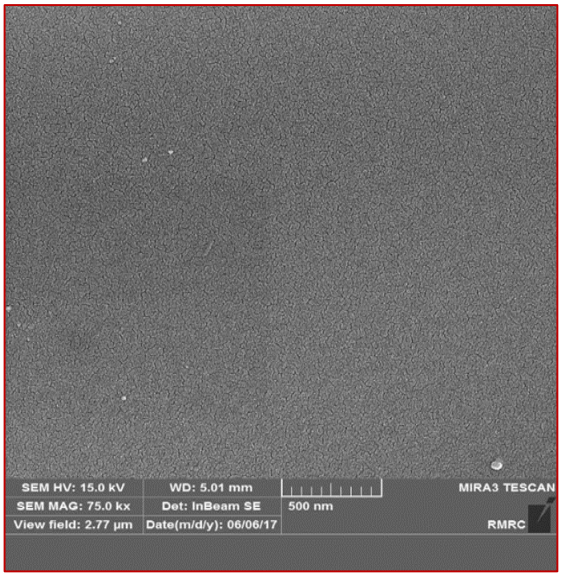


شکل ۱- طیف XRD نانوذرات گاما آلومینا ساخته‌شده به روش سل-ژل

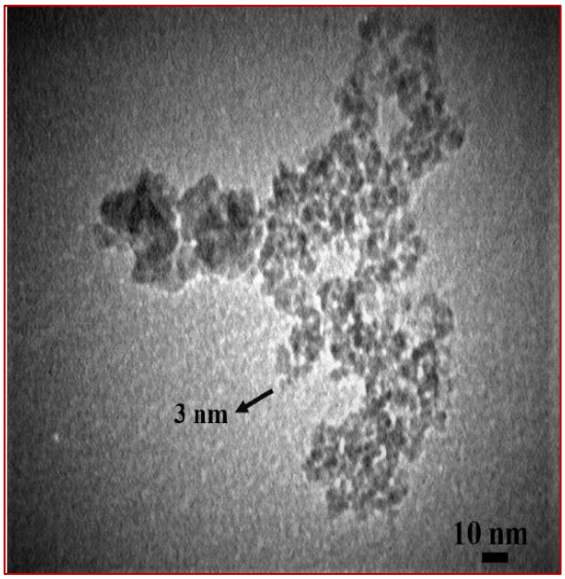
[1] Minimuminh ihbitory concentration
[2] Minimum bactericide concentration
[3] X-Ray Diffraction Pattern

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی[4] (SEM)

تصویر الکترون روبشی نقاط کوانتومی $\gamma-Al_2O_3$ در شکل ۲ با مقیاس ۵۰۰nm نشان داده‌شده است. این تصویر نشان می‌دهد که توزیع نانوذرات ساخته‌شده بسیار یکنواخت و همگن است. با توجه به این تصویر اندازه ذرات ساخته‌شده قابل نتیجه‌گیری نیست و فقط می‌توان به یکنواختی و همگنی ساختار به‌دست‌آمده پی برد.



شکل ۲- تصویر SEM نانوذرات گاما آلومینا ساخته‌شده به روش سل-ژل

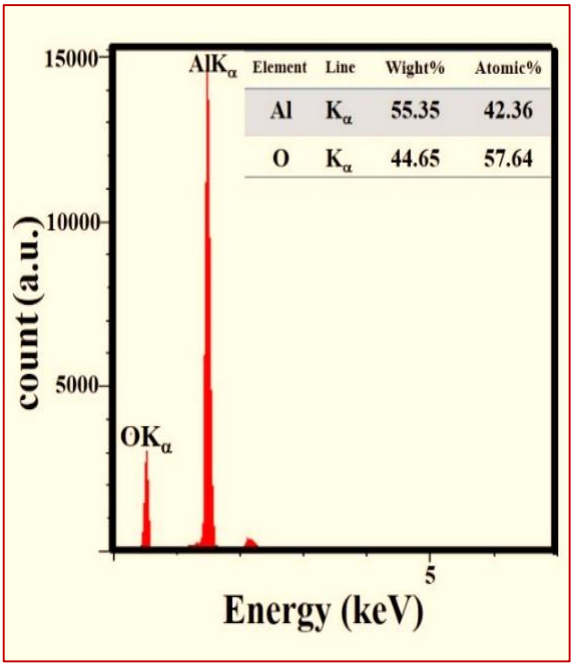


شکل ۳- تصویر TEM نانوذرات ساخته‌شده گاما آلومینا

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری[5]

هرچند تصویر SEM تهیه‌شده از نانوذرات نشان‌دهنده تشکیل ذرات گاما آلومینا در مقیاس نانو است، ولی به دلیل ریز بودن ذرات تخمین اندازه ذرات ساخته‌شده از این تصویر چندان امکان‌پذیر نیست. به همین دلیل علاوه بر آنالیز فوق، از نمونه‌ها آنالیز میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) نیز به عمل آمد. شکل ۳ تصویر TEM نانوذرات گاما آلومینا با مقیاس ۱۰nm را نشان می‌دهد. اندازه نانوذرات به‌دست‌آمده بر طبق این تصویر کمتر از ۵ نانومتر است و کوانتومی بودن نانوذرات تأیید شد. این نتیجه در توافق با نتایج آنالیزهای XRD و SEM ازنظر اندازه است.

برای اطمینان از حضور ماده Al، O و اینکه هیچ‌گونه ناخالصی در این ماده وجود ندارد علاوه بر طیف گیری XRD، از آنالیز انرژی پراش اشعه ایکس[6] EDX نیز استفاده شد. طیف انرژی پراش اشعه ایکس (EDX) مربوط به این نانوذرات در شکل (۴)



شکل ۴- طیف EDX نانوذرات گاما آلومینا ساخته‌شده به روش سل-ژل

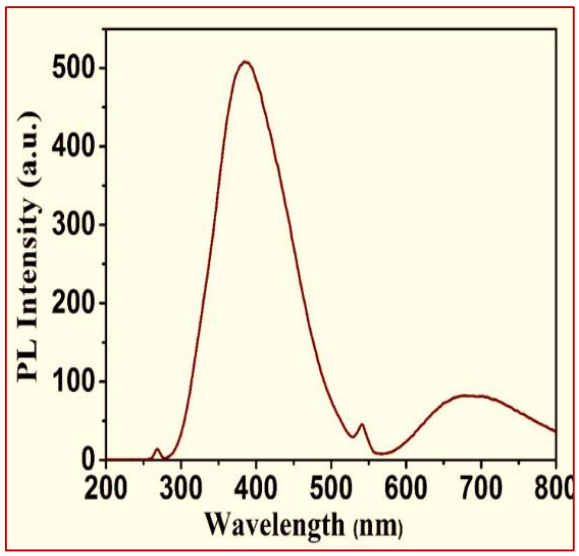
آمده است. آنالیز EDX یک ارزیابی نقطه‌ای است و در صورت یکنواخت بودن نمونه نتایج مطلوبی در بر خواهد داشت. با توجه به آنالیز SEM نمونه از یکنواختی مطلوبی برخوردار است و نتایج

[4] Scanning Electron Microscope
[5] Transmission electron microscope
[6] Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

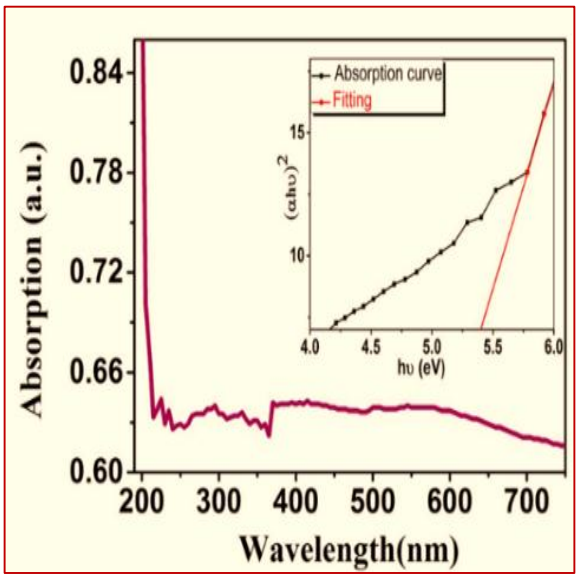
قابل قبولی در بر خواهد داشت. انرژی پراش اشعه ایکس محدوده قرارگیری انرژی اتم‌ها را به‌صورت منحصربه‌فرد مشخص می‌کند و یک آنالیز اثرانگشتی است. اکسیژن در محدوده‌ی انرژی ۰/۵ و آلومینیوم در محدوده‌ی ۱/۵ keV قرار دارد که با توجه به شکل (۴) برای نانوذرات ساخته‌شده مورد تأیید قرار گرفت. ازآنجاکه آنالیز به‌صورت کیفی و کمی بررسی می‌شود می‌توان درصد وزنی و درصد اتمی نمونه مورد تحلیل را بررسی کرد. میزان استفاده آلومینیوم در ساخت نانوذرات بیشتر از اکسیژن است که درصد وزنی این مقدار را به‌خوبی تأیید کرد. در طیف حاصل به‌جز اکسیژن و آلومینیوم عنصر اضافه دیگری تشخیص داده نشده است که این نیز صحت روش و مواد به‌کاررفته را نشان می‌دهد.

طیف فوتولومینسانس[7] (PL)

یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی سطوح جامد کدر، استفاده از پدیده فوتولومینسانس (PL) است. پدیده‌ی فوتولومینسانس، انتشار نور از مواد را موردبررسی قرار می‌دهد که بر اساس برانگیختگی اپتیکی ایجادشده‌اند (۱۶). طیف نشری فوتولومینسانس (PL) نانوذرات گاما آلومینا نشان داده‌شده در شکل (۵) تحت برانگیختگی با طول‌موج ۲۶۰ نانومتر در دمای اتاق نشان داده‌شده است. این طیف شامل یک قله نشری پر شدت در طول‌موج ۳۹۳ نانومتر و یک قله پهن در محدوده ۶۸۰ نانومتر است. این طیف نشری در محدوده‌ی طول‌موج آبی‌رنگ می‌تواند وابسته به دمای کلسینه و شرایط محیطی باشد. بر اساس گزارش‌های ارائه‌شده برای نانوذرات آلومینا مراکز F، F^+ طیف نشری در حدود ۴۰۰ نانومتر را سبب می‌شوند و طیف نشری دیگر در طول‌موج ۶۷۰ نانومتر به پیوند Al-OH و مراکز F^{2+} مرتبط شده است (۱۷).



شکل ۵- طیف فوتولومینسانس (PL) نانوذرات گاما آلومینا که در طول‌موج ۲۶۰ نانومتر تحریک‌شده‌اند.



شکل ۶- طیف جذب و گاف نوار انرژی نانوذرات گاما آلومینا خالص

طیف جذب مرئی-فرابنفش[8] (UV-vis)

شدت باندهای جذبی به میزان حضور نواقص در ساختار بستگی دارد. در ساختارهای نانوذرات گاما آلومینا حضور بسیار زیاد نواقص باعث تولید تعداد زیادی از این ترازها در گاف نواری می‌شود. در این حالت نانوذرات آلومینا دارای گاف نواری جدید و خواص جدید می‌شود که باحالت توده‌ای تفاوت زیادی دارد (۱۸).

بررسی طیف جذبی نمونه در شکل (۶) نشان می‌دهد که طول‌موج قله‌های اصلی در ۲۲۵ نانومتر و ۲۳۵ نانومتر است. جذب در ناحیه فرابنفش به دلیل حضور نواقص سطحی است. گاف نوار انرژی با استفاده از معادله تائوک محاسبه می‌شود (۱۹). گاف نوار انرژی مربوط به نانوذرات گاما آلومینا نشان می‌دهد که در دماهای بالاتر سرعت حرکت ذرات بیشتر می‌شود و امکان برخورد ذرات بالا می‌رود که این باعث به هم پیوستن آسان‌تر بلورک‌ها و افزایش هسته‌زایی می‌شود که افزایش اندازه ذرات و درنتیجه کم شدن پهنای گاف انرژی در پی دارد. شکاف انرژی

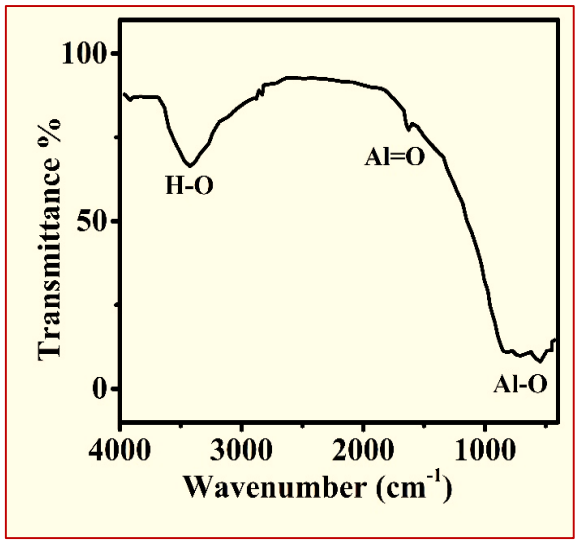
[7] Photoluminescence

[8] UltraViolet-Visible

برای نانوذرات گاما آلومینا در حدود ۵/۳ الکترون‌ولت به دست آمد. با توجه به تغییرات دمای ساخت و تغییرات pH باعث تغییر در اندازه‌ی نانوذرات می‌شود و این تغییرات در اندازه گاف انرژی تأثیر دارد. قله‌های ایجادشده در طیف به‌دست‌آمده از نانوذرات گاما آلومینا به دلیل انتقال بار و نواقص سطحی است که با مقالات مطابقت دارد. آلومینا در حالت حجیم دارای گاف نواری حدود ۹ الکترون‌ولت است درصورتی‌که در نانوبلورهای آلومینا، گاف نواری تا حدود ۲/۵ الکترون‌ولت نیز کاهش می‌یابد. افزایش نسبت سطح به حجم موجب می‌شود تعدادی ترازهای انرژی براثر ناکامل بودن پیوندها و حضور نواقص سطحی در گاف ممنوعه و بین بالاترین تراز انرژی در نوار والانس و پایین‌ترین تراز انرژی در نوار رسانش به وجود آید که در انرژی‌های کمتر از گاف نواری نیز برانگیختگی ایجاد شود در حالت نانو چگالی این ترازها آن‌قدر افزایش می‌یابد که می‌توان تصور کرد که ماده‌ای جدید با گاف نواری جدید و خواص جدید شکل‌گرفته است؛ بنابراین شدت باندهای جذبی به میزان حضور نواقص در ساختار بستگی دارد در ساختارهای نانوآلومینا حضور بسیار زیاد نواقص باعث تولید زیاد این ترازها در گاف نواری شده و این باعث کاهش گاف نواری می‌شود (۲۰).

طیف جذبی مادون‌قرمز[9] (FTIR)

طیف تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR) بر اساس اندازه‌گیری فرکانس ارتعاشی باندهای شیمیایی بین اتم‌ها است. در شکل (۷)



شکل ۷– طیف FTIR نانوذرات گاما آلومینا خالص ساخته‌شده به روش سل-ژل

طیف FTIR به‌دست‌آمده از نانوذرات گاما آلومینا مشاهده می‌شود. با توجه به شکل یک باند جذب پهن در $3446cm^{-1}$ نشان‌دهنده پیوند گروه هیدروکسیلی (H-O) است. قله‌های ضعیف در فواصل ۱۲۰۰ تا cm^{-1} ۱۶۰۰ ناشی از ترکیبات اسیداولئیک (Al=O) وجود دارد. از محدوده cm^{-1} ۴۰۰ تا cm^{-1} ۱۰۰۰ پیوند (Al-O) مشخص‌شده است. حضور این گروه‌های عاملی می‌تواند به‌عنوان مراکز نورتابی در سطح نانوذرات عمل کنند.

بررسی نتایج MIC و MBC نانوذرات گاما آلومینا

نانوذرات اکسیدی می‌توانند باعث ایجاد اکسیداسیو در میکروب‌های بیماری‌زا شوند درنتیجه سطح گونه‌های فعال اکسیژنی در سلول افزایش می‌یابد درنتیجه غشای سلولی آن‌ها به‌سرعت تخریب می‌شوند. با توجه به نقاط کوانتومی بودن نانوذرات گاما آلومینا می‌تواند به‌راحتی وارد غشای سلولی شود و گونه‌های فعال اکسیژنی تولید کند و باعث مرگ باکتری شود. فهرست نتایج میکروارگانیسم‌های استفاده‌شده برای ارزیابی فعالیت ضد میکروبی در جدول ۱ مشاهده می‌شود. همان‌طور که در جدول ۱ نمایش داده‌شده است مقادیر MIC نانوذرات آلومینا در برابر پاتوژن‌های آزمایشی در محدوده ۱۲۵-۱۵/۶۳ میکروگرم بر میلی‌لیتر بود. پاتوژن *Pseudomonas aeruginosa* کمترین میزان MIC دارد بنابراین بیشترین حساسیت را در بین باکتری‌های مورد آزمایش، نسبت به نانوذرات گاما آلومینا نشان داد. نانوذرات گاما آلومینا بر روی قارچ‌ها هیچ تأثیری ندارد و بر روی مخمر *Candida albicans* اثر خوبی برجای گذاشت. میزان حداقل غلظت کشندگی برای غلظت‌های بالا بر روی پاتوژن‌ها تأثیرگذار بود که در جدول ۱ نشان داده‌شده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده نانوذرات گاما آلومینا می‌تواند جایگزین مناسبی برای آنتی‌بیوتیک‌ها باشد.

بحث و نتیجه‌گیری

نقاط کوانتومی گاما آلومینا به روش سل-ژل ساخته شد. نانوذرات با استفاده از روش‌های TEM، SEM، XRD، PL، FTIR موردبررسی و تجزیه تحلیل قرار گرفتند. نتایج میکروسکوپ الکترون عبوری نشان می‌دهد که نانوذرات بسیار همگن که ازنظر اندازه با مقدار محاسبه‌شده از نتایج میکروسکوپ الکترون روبشی و پراش اشعه ایکس در توافق است. با توجه به طیف‌های PL این

[9] Fourier Transform Infrared Sectroscopy

جدول ۱- فهرست میکروارگانیسم‌های استفاده‌شده برای ارزیابی فعالیت ضدمیکروبی نتایج برحسب (µg/ml) است.

میکروارگانیسم	نانوذره آلومینا		آنتی‌بیوتیک (نمونه‌های شاهد)					
			ریفامپین		جنتامایسین		نیستاتین	
	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC
باکتری‌های گرم مثبت								
Bacillus subtilis(ATCC 6633)	۱/۵۶±۳۱/۲۵	۵۰±۱۰۰۰	۱/۵۶±۳۱/۲۵		۰/۱۰±۳/۹۰		NA	
Staphylococcus epidermidis(CIP 81.55)	۶/۱۲±۱۲۵/۰۰	۲۵±۵۰۰	۰/۰۳±۱/۹۵		۰/۰۳±۱/۹۵		NA	
Staphylococcus aureus(ATCC 29737)	۱۲/۵۱±۲۵۰/۰۰	۵۰±۱۰۰۰	۰/۰۳±۱/۹۵		۰/۰۳±۱/۹۵		NA	
باکتری‌های گرم منفی								
Escherichia coli (ATCC 25922)	۰/۷۸±۱۵/۶۳	۳/۱۲±۶۲/۵۰	۰/۱۰±۳/۹۰		۰/۱۰±۳/۹۰		NA	
Klebsiella pneumonia(ATCC 10031)	۳/۱۲±۶۲/۵۰	۵۰±۱۰۰۰	۰/۷۸±۱۵/۶۳		۰/۱۰±۳/۹۰		NA	
Shigella dysenteriae (PTCC 1188)	۳/۱۲±۶۲/۵۰	۱۲/۵۱±۲۵۰/۰۰	۰/۷۸±۱۵/۶۳		۰/۱۰±۳/۹۰		NA	
Salmonella paratyphi-A serotype (ATCC 5702)	۳/۱۲±۶۲/۵۰	۱۲/۵۱±۲۵۰/۰۰	۰/۷۸±۱۵/۶۳		۰/۱۰±۳/۹۰		NA	
pseudomonas aeruginosa (ATCC 27853)	۰/۷۸±۱۵/۶۳	۵۰±۱۰۰۰	۱/۵۶±۳۱/۲۵		۷/۸±۰/۰۱		NA	
Streptococcus pyogenes(ATCC 1961)	۶/۱۲±۱۲۵/۰۰	۶/۱۲±۱۲۵/۰۰	۰/۹۷±۰/۰۱		۰/۹۷±۰/۰۱		NA	
قارچ‌ها								
Aspergillus niger (ATCC 9029)	-	-	-	-	-	-	۳۱/۲	
مخمرها								
Candida albicans (ATCC 10231)	۶/۱۲±۱۲۵/۰۰	۶/۱۲±۱۲۵/۰۰	NA		NA		۱۲۵	

نانوذرات دو قله نشر در طول‌موج‌های ۳۹۳ nm و ۶۸۰ nm دارند. طیف جذب نانوذرات داری دو قله جذب در ۲۲۵ nm و ۲۳۵ nm است که با استفاده از طیف جذبی باند گپ نانوذرات باانرژی ۵/۳ eV به دست آمد. طیف FTIR نشان‌دهنده تشکیل پیوند Al و O در نمونه ساخته‌شده است. فعالیت ضد باکتریایی نقاط کوانتومی آلومینا برای انواع باکتری‌های گرم مثبت و منفی، قارچ‌ها و مخمر در کمترین غلظت مهارکنندگی اثرات مطلوبی از خود نشان دادند. نقاط کوانتومی گاما آلومینا با توجه به مقرون‌به‌صرفه بودن و آسان بودن ساخت آن و همچنین عوارض جانبی کم برای انسان‌ها می‌تواند جایگزین مناسبی برای آنتی‌بیوتیک‌ها باشد؛ زیرا به‌راحتی می‌توانند به درون سلول‌ها نفوذ کرده و موجب مرگ باکتری شوند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان کمال تشکر و قدردانی را از دانشگاه کاشان به خاطر حمایت‌های صورت گرفته در انجام این پژوهش دارند. کد ثبت پایان‌نامه در دانشگاه کاشان ۲۴۲۹۴۶۹ است.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان‌نشده است.

References

1. Michalet X, Pinaud F, Bentolila L, Tsay J, Doose S, Li J, et al. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. science. 2005;307(5709):538-44.
2. Frigerio C, Ribeiro DS, Rodrigues SSM, Abreu VL, Barbosa JA, Prior JA, et al. Application of quantum dots as analytical tools in automated chemical analysis: a review. Analytica chimica acta. 2012;735:9-22.
3. Prashanth PA, Raveendra RS, Hari Krishna R, Ananda S, Bhagya NP, Nagabhushana BM, et al. Synthesis, characterizations, antibacterial and photoluminescence studies of solution combustion-derived α-Al2O3 nanoparticles. Journal of Asian Ceramic Societies. 2015;3(3):345-51.
4. Kostyukov A, Baronskiy M, Rastorguev A, Snytnikov V, Snytnikov V, Zhuzhgov A, et al. Photoluminescence of Cr 3+ in nanostructured Al 2 O 3 synthesized by evaporation using a continuous wave CO 2 laser. RSC Advances. 2016;6(3):2072-8.
5. Jusza A, Anders K, Jastrzębska A, Polis P, Olszyna A, Kuś M, et al. Luminescent and structural properties of Yb 3+-doped Al 2 O 3 nanopowders. Optical Materials. 2011;33(10):1487-91.
6. Van Zyl A, Thackeray M, Duncan G, Kingon A, Heckroodt R. The synthesis of beta alumina from aluminium hydroxide and oxyhydroxide precursors. Materials research bulletin. 1993;28(2):145-57.
7. Evans BD. A review of the optical properties of anion lattice vacancies, and electrical conduction in α-Al 2 O 3: their relation to radiation-induced electrical degradation. Journal of nuclear materials. 1995;219:202-23.
8. Evans BD, Pogatshnik GJ, Chen Y. Optical properties of lattice defects in α-Al2O3. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1994;91(1-4):258-62.
9. Kortov V, Zvonarev S, Medvedev A. Pulsed cathodoluminescence of nanoscale aluminum oxide with different phase compositions. Journal of Luminescence. 2011;131(9):1904-7.
10. Lv W, Qiu Q, Wang F, Wei S, Liu B, Luo Z. Sonochemical synthesis of cobalt aluminate nanoparticles under various preparation parameters. Ultrasonics Sonochemistry. 2010;17(5):793-801.
11. Kolmas J, Groszyk E, Kwiatkowska-Różycka D. Substituted hydroxyapatites with antibacterial properties. BioMed research international. 2014;2014.
12. Manikandan V, Jayanthi P, Priyadharsan A, Vijayaprathap E, Anbarasan PM, Velmurugan P. Green synthesis of pH-responsive Al2O3 nanoparticles: Application to rapid removal of nitrate ions with enhanced antibacterial activity. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2019;371:205-15.
13. Isfahani TD, Javadpour J, Khavandi A, Dinnebier R, Goodarzi M, Rezaie HR. Mechanochemical synthesis of alumina nanoparticles: formation mechanism and phase transformation. Powder technology. 2012;229:17-23.
14. Sallal HA, Hamead AAA, Othman FM. Preparation of Al2O3/MgO Nano-Composite Particles for Bio-Applications: Preparation of Al2O3/MgO Nano Composite Particles for Bio Applications. Engineering and Technology Journal. 2020;38(4A):586-93.
15. Jones FW. The measurement of particle size by the X-ray method. Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences. 1938;166(924):16-43.
16. Deye JR, Walters KA. Photoluminescence and Electroluminescence, Solid State. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. 2007.
17. Liu S, Zhang L, Fan Y, Luo J, Zhang P, An L. Ultraviolet irradiation-induced photoluminescence degradation in γ-alumina nanoparticles. Applied physics letters. 2006;89(5):051911.
18. Amirsalari A, Shayesteh SF, Ghahrizjani RT. Intrinsic luminescence centers in γ-and θ-alumina nanoparticles. Chinese Physics B. 2017;26(3):036101.

19. Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. physica status solidi (b). 1966;15(2):627-37.

20. Amirsalari A, Farjami Shayesteh S. Effects of pH and calcination temperature on structural and optical properties of alumina nanoparticles. Superlattices and Microstructures. 2015;82:507-24.

Original Article

Synthesis and Optical Properties of Gamma-Alumina Nanoparticles and its Antibacterial Properties

Karimi M[1], Sadeghi E[1, 2*], Zahedifar M[1, 2]

1. Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Iran
2. Department of Physics, University of Kashan, Kashan, Iran

Received: 29 Jan 2021 Accepted: 18 Mar 2021

Abstract

Background & Objective: By increasing resistance due to overuse of antibiotics, it seems necessary to find alternative materials that have both antibacterial properties close to antibiotics and have minimal side effects for humans. Abundant research has been done on the use of nanoparticles with antibacterial properties. The aim of this study is to investigate the antibacterial properties of gamma alumina quantum dots.

Materials & Methods: Gamma alumina quantum dots (Al_2O_3–γ) were prepared by sol-gel method. Structural, physical and optical properties and of this nanoparticles were appraised by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), photoluminescence spectroscopy (PL), visible-ultraviolet spectroscopy (UV-Vis) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Biological activity of gamma alumina nanoparticles against 11 types of bacteria was measured by MIC and MBC methods.

Results: Results show the size of the synthesized nanoparticles is less than ten nanometers. The power of minimal bactericidal concentration (MBC) and minimal inhibitory concentration (MIC) by gamma alumina quantum dots is related to its particle size, which interpenetrates and destroys the bacterial wall more easily. Gamma alumina quantum dots show good activity against bacterial growth.

Conclusion: The antibacterial activity of alumina quantum nanoparticles showed desirable effects for a variety of gram-positive and gram-negative bacteria, fungi and yeasts at the lowest inhibitory concentrations. These nanoparticles can be a great alternative to antibiotics and making these nanoparticles is economical, cost-effective and is less time-consuming.

Keywords: Nanoparticles, Quantum dots, γ-Alumina, Sol-Gel, Antibacterial

***Corresponding Author: Sadeghi Ehsan,** Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Iran
Email: sdgh@kashanu.ac.ir
https://orcid.org/0000--0002-8216-9146

Journal of Advanced Biomedical Sciences; 10 (2020): 2986-2995