

## سنتز نانوذرات نقره با استفاده از عصاره گیاه گزنه و بررسی تاثیر آن بروی کاهش

### مقاومت انتقال الکترون سیستم‌های هادی

محمد جواد کریمی، صفرعلی مهدیان\* و ولی الله بابایی زاد

گروه گیاهپزشکی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۶/۰۸

تاریخ تصحیح: ۹۵/۰۵/۱۳

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۲/۱۲

#### چکیده

در این کار پژوهشی بیوسنتز نانوذرات نقره با استفاده از گیاه گزنه مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مختلف در سنتز مانند دمای سنتز،  $pH$ ، زمان سنتز و غلظت نیترات نقره بهینه سازی شد. نانوذرات سنتزی با استفاده از روش اسپکتروسکوپی فرابنفش-مرئی، پراش پرتوی ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری شناسایی شد. نتایج نشان می‌دهد نانوذرات نقره در اندازه حدود ۱۰ نانومتر سنتز شده است. در ادامه نانوذرات سنتزی برای تهیه الکتروکد خمیر کربن اصلاح شده بکار برده شد و تاثیر آن بروی سیگنال مبادله الکترون ترکیب هگزاسیانوفرات به عنوان یک سیستم استاندارد مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات سنتزی می‌توانند هدایت الکتریکی سیستم‌های مبادله الکترون را بخوبی افزایش دهند.

**واژگان کلیدی:** نانوذرات نقره، مبادله الکترون، بیوسنتز، گزنه

#### ۱- مقدمه

در گستره‌ی مواد نانو ساختار، نانوذرات فلزی از جمله مهمترین‌ها به شمار می‌آیند. در روش‌های فیزیکی و شیمیایی که از جمله مسی‌های معمول برای سنتز نانوذرات می‌باشند، جلوگیری از کاربرد مواد سمی اجتناب ناپذیر است. از این رو نیاز ضروری به توسعه روش‌های سازگار با محیط زیست برای سنتز نانوذرات فلزی احساس می‌شود، یک رویه امید بخش برای رسیدن به این هدف، بهره برداری از پتانسیل منابع زیستی در طبیعت است. در طی سالیان گذشته قارچ‌ها، باکتری‌ها، ویروس‌ها و گیاهان برای ساخت نانو ذرات غیر سمی با صرف هزینه کمتر و مصرف انرژی کارآمدتر مورد استفاده قرار گرفته اند [۱-۵] اما استفاده از گیاهان و محصولات گیاهی به عنوان منابع پایدار و تجدیدپذیر در سنتز نانوذرات نسبت به سایر روش‌های میکروبی که به دلیل حفظ کشت‌های میکروبی گران تمام می‌شوند، مقرون به صرفه تر است [۶].

چندین گیاه به صورت مؤثر و سریع برای تولید خارج سلولی نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته‌اند. گیاهان مختلفی از جمله کافور، یونجه، شمعدانی، یولاف، زیتون تلخ، تمبر هندی، انگور فرنگی، آلوئه ورا و گشنیز برای بررسی سنتز نانو ذرات مطالعه شده‌اند. در سنتز نانوذرات فلزی توسط عصاره گیاهان حضور متابولیت‌های ثانویه مختلف، آنزیم‌ها، پروتئین‌ها و یا سایر عوامل کاهنده و ترکیبات انتقال دهنده الکترون اثبات شده است.

نانوذرات نقره از طریق تکنیک‌های مختلف سنتز می‌شوند [۷]. به محض رسیدن به سایز نانو، مشابه سایر نانومواد دیگر و در اثر خاصیت ناشی از سایز کوچک، ذرات نقره ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی و فعالیت بیولوژیکی قابل توجهی از خود بروز می‌دهد [۸]. این خصوصیات متمایز باعث کاربردی شدن نانوذرات نقره در برنامه‌های پزشکی از جمله زمینه‌های ضد باکتریایی، ضد قارچی، ضد ویروسی، اثرات ضد التهابی و از بین بردن سلول‌های سرطانی شده است [۹].

گزنه با نام علمی *Urtica* از سرده‌ای از تیره گزنه‌ایان است. از گزنه برای مداوای مجاری ادرار (پروستات)، درمان دستگاه تنفسی، کاتاره معده، ضد قند خون، افزایش دهنده گلبول‌های قرمز خون استفاده شده است. برطبق مطالعات وسیع و منابع علمی موجود خاصیت ضد التهابی گیاه گزنه ثابت شده است. ترکیبات فنولی و کافئیک اسید موجود در مواد مترشحه برگ گزنه قادر به مهار سنتز اسید آراشیدونیک و متابولیت‌هایش می‌باشد. اسید فنولیک سنتز لکوترین B<sub>4</sub> را نیز مهار می‌کند. امروزه خواص ضد آلرژی گیاه گزنه ثابت شده است. به گونه‌ای که این گیاه اثر مهاری بر آنزیم‌های لیپواکسیژناز و سیکلواکسیژناز دارد. این دو آنزیم مسئول تبدیل اسید آراشیدونیک به پروستا گلاندینها و لکوترینها می‌باشد. استفاده از این گیاه در رینیت آلرژیک بسیار مؤثر بوده است [۱۰]. بنابراین استفاده از گیاه گزنه برای بیوسنتز نانوذرات نقره می‌تواند کمکی مناسب به افزایش خصوصیات آنتی‌باکتریالی این نانوذره داشته باشد. در این کارف با توجه به حضور گروه‌های فنلی زیاد موجود در گیاه گزنه احتمال سنتز نانوذرات نقره افزایش یافته و انتظار می‌رود توزیع اندازه ذرات بهبود پیدا کند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

برای سنتز نانوذرات نقره از مواد اولیه کاملاً خالص و تهیه شده از شرکت‌های معتبر استفاده شده است. نیترات نقره، هیدروکسید سدیم، فسفریک اسید، پتاسیم هگزاآسیانوفرات از شرکت مرک تهیه شد. دستگاه‌های مورد استفاده نیز در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱: دستگاه‌های مورد استفاده در این کار

نام دستگاه	شرکت سازنده / مدل
ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۰۱ گرم	Mettler Toledo
هیتر	Heidolph/MR 3002
پراش پرتو ایکس	X'Pert Pro MPD
طیف سنجی مرئی _ فرابنفش	Carry 50/ Varian
سونیکیت	Vibronics VS 80
میکروسکوپ الکترونی عبوری	Philips
آون	Shimaz Co
دستگاه سانتریفیوژ با سرعت بالا	Herolab/Higen 21
pH meter دستگاه	Metrohm/691 Metrohm
شیکر	Wagtech

## ۲-۲- روش سنتز نانوذرات نقره با استفاده از گیاه گزنه

ابتدا ۲۰ گرم نمونه‌ی تازه‌ی برگ گیاه گزنه را از باغات اطراف شهر ساری جمع‌آوری کرده، با آب سرد شسته و قطعه قطعه می‌کنیم. سپس ۱۰۰ میلی لیتر آب به آن اضافه کرده و بمدت ۱۵ دقیقه جوشانده و بعد با کاغذ صافی ۳ لایه صاف شد. در ادامه نمونه بدست آمده را به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۱۰/۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. محلول رویی را برداشته شده و به ۱۰۰ میلی لیتر از عصاره محلول نیترات نقره اضافه شد.

## ۲-۳- تهیه الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات نقره

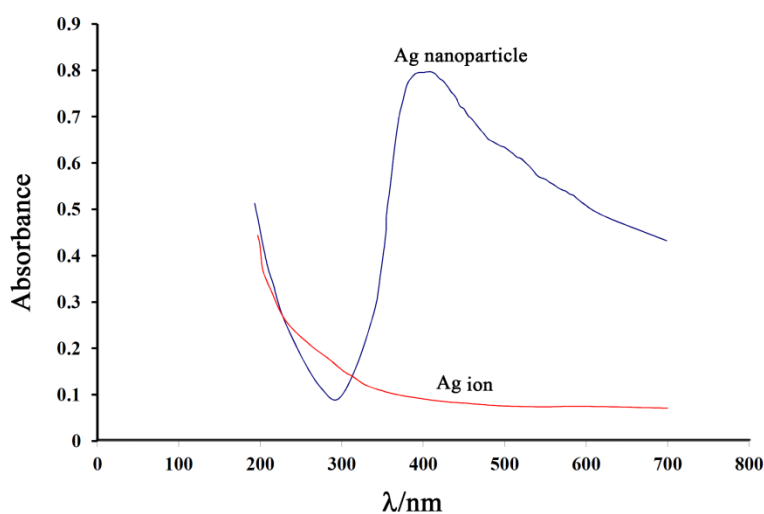
یک گرم خمیر کربن را در هاون ریخته و دو قطره پارافین به آن اضافه گردید و به کمک دسته هاون مخلوط به صورت چرخشی هم زده شد آن قدر اضافه کردن پارافین ادامه داده شد تا دیگر پودری در هاون باقی نماند آزمایش مورد نظر ما با ۱۲ قطره به نتیجه رسید. برای اتصال الکتریکی الکتروود، از یک سیم مسی استفاده شد که از یک طرف وارد لوله شیشه‌ای شده و با خمیر اتصال پیدا کرد و از طرف دیگر، توسط یک فیش به دستگاه الکتروشیمیایی مربوطه متصل گردید. ساختار الکتروودها مانند بیستون عمل کرده و به این طریق با فشار دادن سیم مسی موجود در لوله به طرف پایین، خمیر کربن موجود در انتهای لوله به راحتی از لوله خارج گردیده و سطح الکتروود تجدید خواهد شد.

برای ساخت خمیر کربن اصلاح شده ۰/۹ گرم پودر گرافیت و ۰/۱ گرم نانوذرات نقره توزین شده و سپس ۱۲ قطره پارافین به گرافیت اضافه گردید. سپس مانند دستورالعمل بالا الکتروود اصلاح شده تهیه شد. در ادامه هرکدام از الکتروودها در محلول ۱/۰ میلی مولار پتاسیم هگزا سیانوفرات قرار گرفت و طیف امپدانس آن ثبت شد.

## ۳- نتایج و بحث

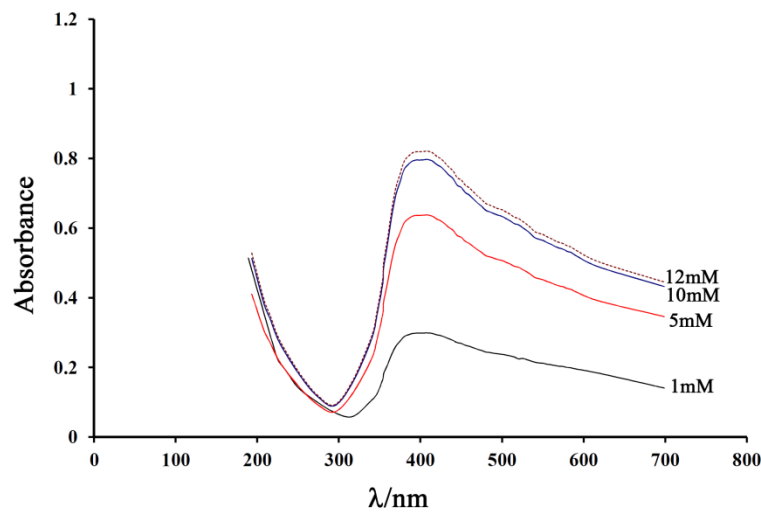
## ۳-۱- بهینه سازی شرایط سنتز

تلاش این پروژه ارائه یک روش ساده و ارزان و در عین حال زیست سازگار برای سنتز نانوذرات نقره با استفاده از فرایند احیاء نمک نقره در اثر واکنش‌های اکسایش/احیای ایجاد شده در گیاهان است. این عمل که به بیوسنتز نانوذرات نیز مشهور است یکی از روش‌های مناسب سنتز نانوذرات است. بدین منظور شرایط انجام شده بررسی و بهینه سازی شد. همانطور که در شکل ۱ مشاهده شده است طیف UV-Vis نمک نقره هیچ پیک جذبی مشخصی در محلول در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر از خود نشان نمی‌دهد. پس از مخلوط نمودن نمک نقره در محلولی از عصاره پس از ۲۴ ساعت با غلظت ۱۰/۰ میلی مولار در  $\text{pH}=10/5$  و دمای سنتز ۳۵ درجه سانتی گراد یک پیک جذبی در حدود ۳۹۰ نانومتر نشان داده شده است. همانطور که می‌دانیم پیک جذبی در ۳۹۰ نانومتر بر اساس مطالعات نشان از سنتز نانوذرات نقره است که با داده‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری همخوانی دارد.



شکل ۱: طیف جذبی مرئی-فرابنفش نمک نیترات نقره و نانوذرات سنتزی در شرایط بهینه

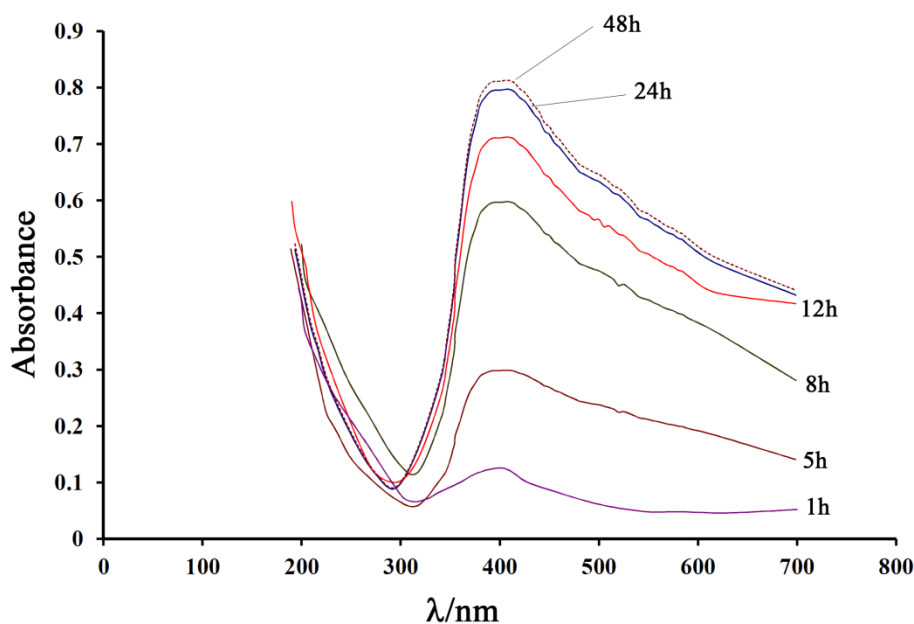
یکی از فاکتورهای مهم در سنتز نانوذرات نقره غلظت اولیه نمک نیترات نقره بکار رفته است. براین اساس غلظت‌های مختلفی از نمک نیترات نقره بکار گرفته شده و در شرایط دمایی ۳۵ دجه سانتی گراد، و  $\text{pH}=10/5$  و پس از ۲۴ ساعت طیف‌های جذبی نمونه سنتز ثبت شد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده شده است در حضور غلظت ۱۰ میلی مولار از نمک نیترات نقره و شرایط بهینه شده بیشترین پیک جذبی برای نقره مشاهده شده است.



شکل ۲: طیف جذبی نانوذرات سنتزی در شرایط دمایی ۳۵ دجه سانتی گراد، و  $\text{pH}=1.0/0.5$  و پس از ۲۴ ساعت در حضور غلظت‌های مختلف اولیه از نیترات نقره

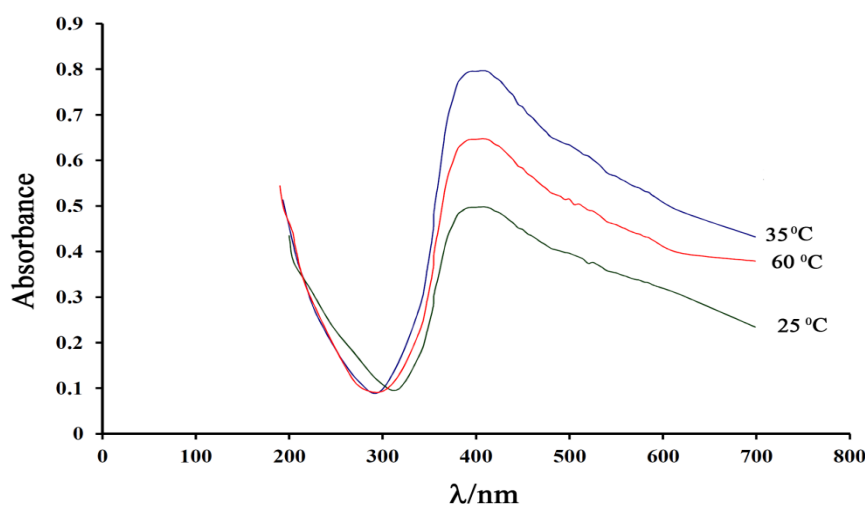
پس از این مقدار جذب مربوط به نانوذرات نقره ثابت شده که نشان از بهینه بودن مقدار ۱۰ میلی مولار از نیترات نقره می‌باشد.

یکی از فاکتورهای مهم دیگر در سنتز زمان است. همانطور که می‌دانیم فرایند اکسایش احیای ترکیبات موجود در عصاره می‌تواند باعث احیاء نمک نقره و تبدیل آن به نانوذرات نقره گردد. لذا زمان برای تکمیل این فرایند و احیاء کامل نمک نقره و تبدیل آن به نانوذرات مهم و ضروری است. زمان کم می‌تواند امکان تبدیل تمام یون‌های نقره و تبدیل آن به نانوذرات را مخدوش نماید و زمان زیاد نیز تأثیری بسزایی در این فرایند ندارد. لذا برای ایجاد سرعت در عمل سنتز از یک طرف و از طرفی سنتز کامل نانوذرات بهینه سازی زمان فاکتوری مهم و ضروری است. بدین منظور نمونه مخلوطی از نمک نیترات نقره در حضور عصاره گزنه در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد و در  $\text{pH}=1.0/0.5$  تهیه و طیف‌های جذبی آن پس از ۱/۰، ۵/۰، ۸/۰، ۱۲/۰، ۲۴/۰ و ۴۸/۰ ساعت از مخلوط شدن ثبت شد. همانطور که در شکل (۳) مشاهده شده است با افزایش زمان از ۱ تا ۲۴ ساعت میزان جذب نقره افزایش یافته که این موضوع به افزایش غلظت نانوذرات نقره سنتزی مربوط می‌باشد. اما پس از آن و در مدت ۴۸ ساعت افزایش تقریباً ثابت و به میزان کمی تغییر می‌کند. این موضوع تأیید می‌نماید که زمان ۲۴/۰ ساعت برای تبدیل تمام یونهای نقره به نانوذرات کافی بوده و زمان بیش از آن تأثیر چشمگیری ندارد.



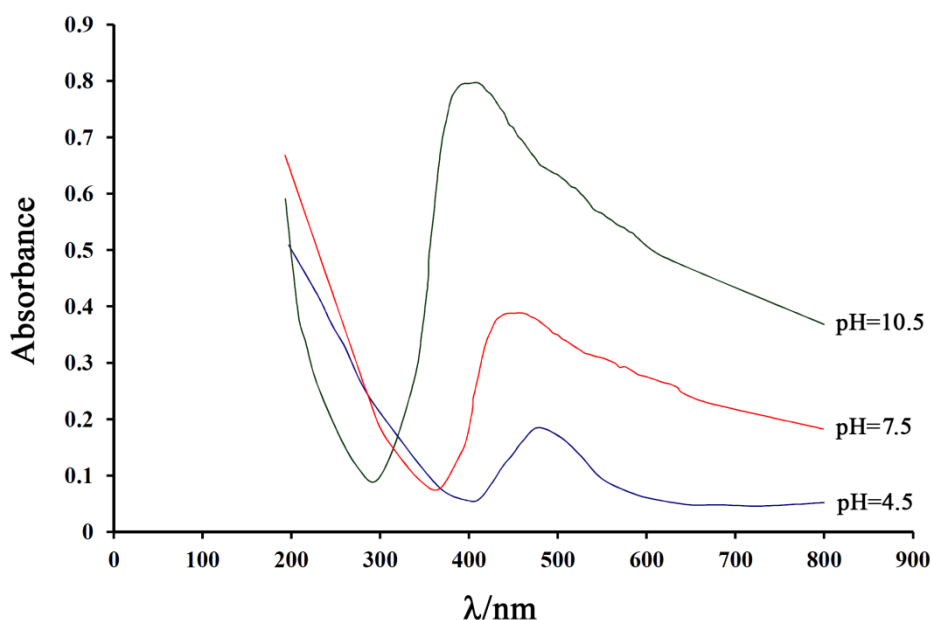
شکل ۳: طیف جذب نانوذرات سنتزی در شرایط دمایی ۳۵ درجه سانتی گراد، و  $\text{pH}=10.5$  و پس از طی زمانهای ۱/۰، ۵/۰، ۸/۰، ۱۲/۰، ۲۴/۰ و ۴۸/۰ ساعت از زمان بیوسنتز

پس از بهینه سازی زمان و غلظت نیترات نقره اثر عامل دما بر بیوسنتز نانوذرات نقره در محدوده‌ی دمایی ۲۵ (دمای محیط)، ۳۵ و ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۴). با افزایش دما از ۲۵ تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد به علت افزایش تحرک یونهای نقره و افزایش فرایند اکسایش احیای گونه‌های درگیر در عصاره سرعت سنتز نانوذرات افزایش یافته و اندازه غلظت نانوذرات سنتزی افزایش می‌یابد. اما با افزایش بیش از حد دما به علت افزایش بیش از حد جنبش مولکولی امکان تشکیل نانوذرات کاهش یافته و غلظت نانوذرات نقره کاهش پیدا خواهد کرد.



شکل ۴: طیف جذب نانوذرات سنتزی در شرایط  $\text{pH}=10.5$  و پس از طی زمان ۲۴/۰ ساعت در حضور ۱۰/۰ میلی مولار نیترات نقره اولیه در دماهای مختلف سنتز

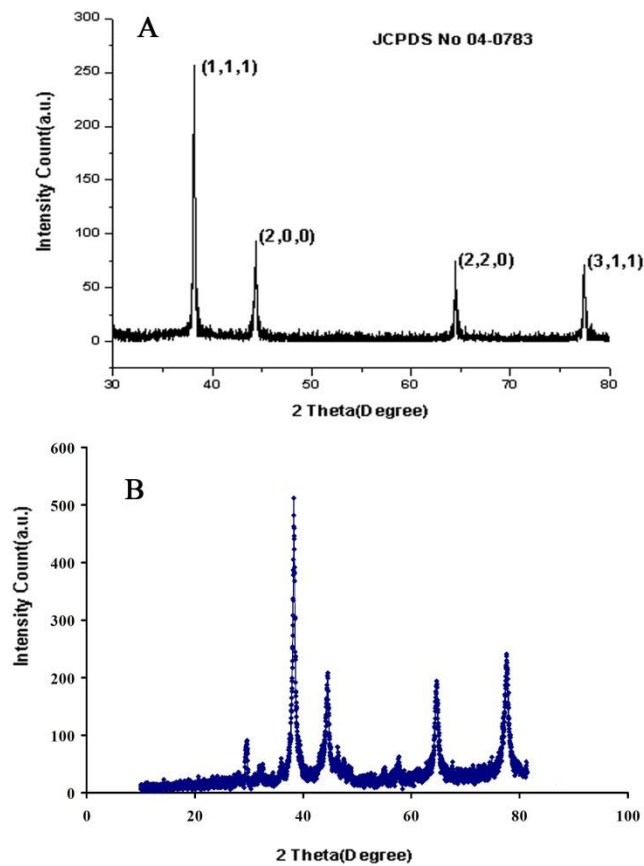
آخرین فاکتور مورد بررسی تاثیر تغییرات pH بر سنتز نانوذرات نقره است. بررسی اثر پارامتر pH در سطوح ۱۰/۵، ۷/۵، ۴/۵ مورد بررسی قرار گرفت. بدین معنی که یک شرایط اسیدی، یک شرایط خنثی و شرایط بازی برای بررسی انتخاب شد. فعالیت اکسایش احیاء مورد بررسی فرایند توتومری گروه‌های کتکولی در سیستم عصاره گیاهان است که این فرایند در شرایط بازی بهتر اتفاق می افتد. برخلاف بهینه‌سازی‌های قبلی پیکهای جذبی در با تغییرات pH تغییر می‌کند. شیف پیکهای جذبی به سمت مقادیر مثبت تر در شرایط اسیدی نشان از بزرگ شدن اندازه ذرات در این شرایط دارد. پس از  $\text{pH}=10.5$  میزان تغییرات جذبی ثابت بوده و شیفت پتانسیل نیز صورت نمی‌گیرد. این نشان از تثبیت شرایط سنتز است. نمودار شکل (۵) نتایج به دست آمده اثر pH های مختلف را محدوده‌ی طول موج ۲۰۰-۸۰۰ نشان می‌دهد.



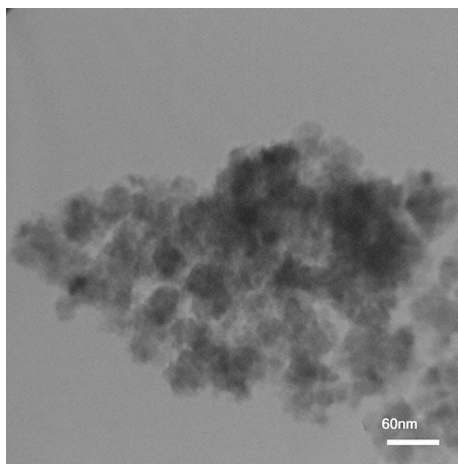
شکل ۵: طیف جذبی نانوذرات سنتزی در شرایط دمایی ۳۵ درجه سانتی گراد و پس از طی زمان ۲۴/۰ ساعت در حضور ۱۰/۰ میلی مولار نیترات نقره اولیه در شرایط مختلف pH.

پس از بهینه سازی سنتز نانوذرات، نمونه تهیه شده سانتریفیوژ شده و سپس نمونه نانوذرات سنتز شده صاف و جدا شد. نمونه‌های خشک شده برای بررسی بیشتر مورد طیف‌بینی پراش پرتوی ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری قرار گرفت. شکل ۶ طیف پراش پرتوی ایکس نمونه سنتزی را نشان می‌دهد. حضور پیکهای مربوط به اندیس میلر (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) در نمونه سنتز شده (شکل ۶-B) و مقایسه آن با طیف استاندارد (شکل ۶-A) نشان از صحت سنتز نانوذرات نقره دارد. با استفاده از رابطه دبای شرر اندازه ذرات حدود ۱۰ نانومتر بدست آمده است.

از طرفی طیف میکروسکوپ الکترونی عبوری (شکل ۷) نیز صحت سنتز نانوذرات نقره را در اندازه‌های حدود ۱۰ نانومتر تایید کرده و تاییدی بر داده‌های ارائه شده توسط پراش پرتوی ایکس و روشهای جذبی است.



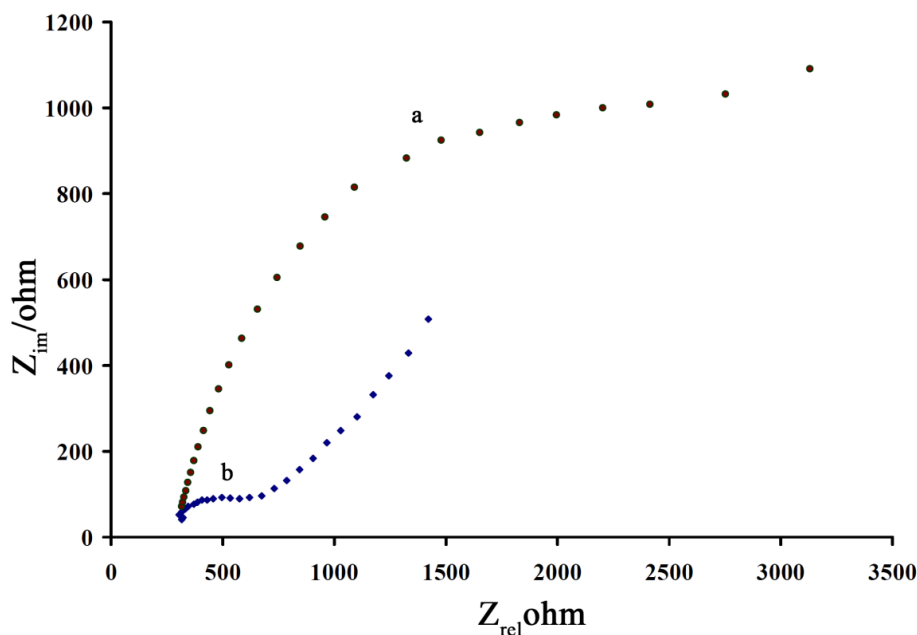
شکل ۶: طیف پراش پرتوی ایکس نمونه استاندارد نانوذرات نقره (A) و نانوذرات نقره سنتزی در این کار (B).



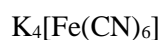
شکل ۷: طیف میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات سنتزی



استفاده از روشهای الکتروشیمیایی جهت بررسی تاثیر نانومواد بروی رسانندگی الکتریکی در سالهای اخیر رشد چشمگیری داشته است [۱۱-۱۲]. برای بررسی تأثیر ذره‌ی حاصل شده بر روی سیگنال‌های الکتریکی از روش آمپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. شکل (۸) طیف نایکوئیست ۱ میلی‌مولار ترکیب  $K_4[Fe(CN)_6]$  را در محلول ۰/۱ مولار کلرید پتاسیم در سطح الکتروود خمیر کربن ساده (a) و خمیر کربن اصلاح شده با نانو ذرات نقره (b) را نشان می‌دهد. به این منظور در محدوده‌ی فرکانسی ۱۰۰۰۰۰ تا ۰/۰۱ هرتز طیف آمپدانس به صورت جداگانه در حضور این ترکیب و با دو الکتروود مختلف ثبت و مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به قابلیت انتقال الکترون بالای نانوذرات حاصل شده به علت نسبت سطح به حجم بالای آن به عنوان اصلاح‌کننده‌ی سطوح الکتروودی برای افزایش رسانندگی الکتریکی استفاده کرد. همان‌طور که اطلاع داریم قطر نیم‌دایره در منحنی‌های نایکوئیست با میزان مقاومت انتقال بار رابطه‌ی مستقیم دارد. براین اساس مقایسه‌ی طیف به‌دست آمده برای ماده‌ی استاندارد هگزاسیانوفرات در سطح رسانایی که از نانوذره استفاده شده در مقایسه با رسانایی (الکتروود) که نانوذره استفاده نشده نشان دهنده‌ی میزان مقاومت انتقال الکترون کم‌تری است. این موضوع نشان می‌دهد که این نانوذره سنتزی می‌تواند در تهیه‌ی سنسورهای شیمیایی با رسانندگی بالا مقاومت پایین مورد استفاده قرار گیرد.



نمودار (۴-۶): منحنی نایکوئیست الکتروود خمیر کربن ساده (a) و الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات نقره (b) در محلول ۱ میلی‌مولار ترکیب



## ۴- نتیجه گیری

در این کار یک روش ساده و زیست سازگار برای سنتز نانوذره نقره با استفاده از عصاره گیاه گزنه ارائه شده است. بدین منظور فاکتورهای مهم سنتز با استفاده از روش جذب مرئی فرابنفش بهینه شده و نمونه سنتز با استفاده از روش پراش پرتوی ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد آنالیز قرار گرفت. سنتز نانوذرات نقره با اندازه حدود ۱۰ نانومتر تایید شد. در نهایت توانایی نانوذرات سنتزی در کاهش مقاومت انتقال الکترون در سیستم‌های هادی مورد بررسی قرار گرفت.

## ۵- مراجع

- [1] P. Raveendran, J. Fu, S.L. Wallen, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13940–13941.
- [2] K. Kalishwaralal, V. Deepak, S. Ram Kumar Pandian, M. Kottaisamy, K.S. Barathmani, B. Kartikeyan, S Gurunathan, *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 77 (2010) 257–262.
- [3] V. Kumar, S.K. Yadav, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2008) 151–157.
- [4] D. Philip, *Rosa sinensis. Physica E* 42 (2010) 1417–1424.
- [5] P. Rajasekharreddy, P.U. Rani, B. Sreedhar, *J. Nanopart. Res.* 12 (2010) 1711–1721.
- [6] S.P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad, M. Sastry, *Biotechnol. Progr.* 22 (2006) 577–583.
- [7] A. Baghizadeh, S. Ranjbar, V.K. Gupta, M. Asif, S. Pourseyedi, M.J. Karimi, R. Mohammadinejad, *J. Mol. Liq.*, 207 (2015) 159–163.
- [8] S. Shiv Shankar, A. Rai, A. Ahmad, M. Sastry, *J. Coll. Int. Sci.* 275 (2004) 496–502.
- [9] S. Iravani, Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Green Chem.*, 13 (2011) 2638–2650.
- [۱۰] گزنه گیاهی انرژی زا. [خبرگزاری جمهوری اسلامی (ایرنا)]
- [۱۱] حسن کریمی مله، علی پهلوان، رویا صادقی، سید کمال شیردل، مجله شیمی کاربردی (اندیشه علوم) سال هفتم، شماره ۲۲ سال ۱۳۹۱ صفحه ۴۹.
- [12] A.L. Sanati, H. Karimi-Maleh, M. Abbasghorbani, *Journal of Applied Chemistry*, 9 (2015) 35.