



مقاله پژوهشی

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

مرآت کریمی^۱، احسان صادقی^{۲*}، مصطفی زاهدی^۳

۱- پژوهشکده علوم فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۲- دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۹/۱۲/۲۸

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۱/۱۰

چکیده

زمینه و هدف: با افزایش مقاومت ناشی از استفاده بیش از حد از آنتی بیوتیک ها، یافتن مواد جایگزین که هم دارای خواص آنتی باکتریالی نزدیک به آنتی بیوتیک ها باشند و هم کمترین عوارض جانبی برای انسان ها در بر داشته باشند ضروری به نظر می رسد. تحقیقات گسترده ای درباره استفاده از نانوذرات، با ویژگی خواص آنتی باکتریالی آن صورت گرفته است. هدف از این مطالعه بررسی خواص آنتی باکتریالی نقاط کوانتومی گاما آلومینا است.

مواد و روش ها: نقاط کوانتومی گاما آلومینا ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) به روش سل-ژل تهیه شد. خواص فیزیکی و ویژگی های اپتیکی و ساختار نانوذرات توسط آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)، طیف نگاری فوتولومینسانس (PL)، طیف نگاری مرئی-فرابنفش (UV-vis) و طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شد. فعالیت بیولوژیکی نانوذرات گاما آلومینا در مقابل بازده نوع باکتری به روش MIC و MBC موردسنجش قرار گرفت.

نتایج: نتایج نشان داد که نانوذرات ساخته شده دارای اندازه ی کمتر از ده نانومتر هستند. قدرت بازدارندگی و کشندگی در رشد باکتری ها با اندازه ای ذرات در ارتباط است که با کاهش اندازه، نانوذرات راحت تر به دیواره باکتری ها نفوذ کرده و آن را تخریب می کنند. از این نظر نقاط کوانتومی گاما آلومینا در برابر رشد باکتری ها فعالیت خوبی نشان دادند.

نتیجه گیری: فعالیت ضد باکتریایی نقاط کوانتومی آلومینا برای انواع باکتری های گرم مثبت و منفی، قارچ ها و مخمر در کمترین غلظت مهارکنندگی اثرات مطلوبی از خود نشان دادند. این نانوذرات می تواند جایگزین بسیار خوبی برای آنتی بیوتیک ها باشند. ساخت این نانوذرات از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بوده و در زمان بسیار کوتاهی انجام می گیرد.

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

مقدمه

(۲). نانوتکنولوژی بسیاری از مشکلات زیست پزشکی را حل کرده و سبب تحول در زمینه های سلامت، داروسازی، تصفیه آب، لوازم بهداشتی و تحول در زیرساخت های دیگر شده است. از آنجایی که در نانوساختارها تعداد اتم های سطحی از اتم های حجمی بیشتر می باشند، خواص ضد میکروبی بسیار خوبی از خود نشان می دهند (۳). آلومینا یکی از مهم ترین موادی است که به طور گسترده در زمینه های مختلف علوم و فناوری مورد استفاده قرار می گیرد (۴). آلومینا جزء مواد سرامیکی است که به علت پتانسیل بالا، شفافیت نوری در طیف گسترده، خواص مکانیکی و

نقاط کوانتومی، نانوذراتی با خصوصیات نوری منحصربه فرد هستند که توانایی نشر نور با طول موج های مختلف را دارا می باشند. نقاط کوانتومی یا نانوبلورها در دسته ی نانوذرات نیمه رسانا جای می گیرند. طیف گسیلی نقاط کوانتومی تابعی از اندازه ذرات است و از این رو با تغییر اندازه ذرات، نقاط کوانتومی می توانند طیفی را از طول موج مرئی تا فروسرخ گسیل کنند (۱)،

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

گوجه‌فرنگی انجام گرفته است و اثرات آنتی‌باکتریالی نانوذرات بروی دو میکروارگانیزم گرم مثبت و گرم منفی بررسی شده 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 مورد بررسی قرار دادند و نتایج مطلوبی به دست آوردند (۳). نانومواد اکسیدی به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند و نتایج بسیار خوبی در برابر فعالیت میکروارگانیزم‌ها نشان داده‌اند (۳). نانوذرات گاما آلومینا به روش‌های مختلفی ساخته می‌شود. از جمله 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 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ با اندازه‌ی حدود ۵۰ نانومتر و به روش سل-ژل، برای بررسی خواص کامپوزیت آنتی‌باکتریالی ساخته شده‌اند. 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 انجام شده در ساخت نانوکامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 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 مقرون به صرفه 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 $\text{CuK}\alpha$ 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

پایداری شیمیایی خوب در برنامه‌های کاربردی مانند مواد با مقاومت بالا، کاتالیزورها، مواد نوری و هادی‌های یونی مورد استفاده 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ پایدارترین حالت و فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 نوری حدوداً ۹ الکترون‌ولت است اما در مقیاس نانو، آلومینا با به وجود آمدن تهی‌جای آنیون و جای‌گزینی تعداد ترازها در گاف نوری که در اثر نقص ایجاد شده‌اند، گاف نوری 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 مشاهده شده 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 بر اثر نواقص سطحی و ذاتی در آلومینا ایجاد می‌شود که با استفاده از ترازهای ایجاد شده می‌توان خواص نوری نانوذرات را در مقاصد مختلف کاربردی بررسی کرد (۹، ۱۰).

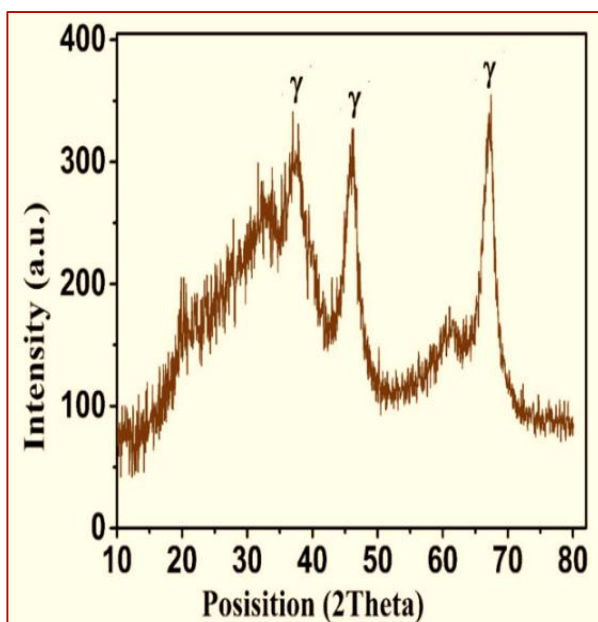
نانوذرات می‌توانند روی آدنوزین تری فسفات (ATP) درون سلولی اثر بگذارند و به داخل سلول باکتری نفوذ کرده و باعث اختلال در عمل کپی‌برداری DNA شوند علاوه بر این نانوذرات در غشای سلول باکتری جمع شده و باعث ایجاد تغییراتی در نفوذپذیری آن می‌شوند و از انتقال پروتئین‌ها جلوگیری می‌کنند در نتیجه غشای سلولی از 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 میکروارگانیزم‌ها می‌شوند. ساخت نانوذرات آلومینا با استفاده از برگ گیاه

آگار تلقیح و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد گرما گذاری شده نتایج آن مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت.

نتایج

الگوی تفرق اشعه ایکس^۳ (XRD)

جهت اطلاع از مشخصات ساختاری نمونه ساخته شده و یافتن اندازه تقریبی نانو بلورکها آنالیز XRD گرفته شد. شکل ۱ بدین منظور از نمونه‌ای که در دمای ۸۰۰ درجه ساخته شده بود استفاده شد. طیف به دست آمده شامل قله‌های (2θ) واقع در محدوده‌ی ۱۰ تا ۹۰ درجه است که با شماره کارت استاندارد ۰۰-۰۰۱-۱۳۰۳ مطابقت دارد تجزیه و تحلیل تصاویر و اطلاعات حاصل از نانوذرات گاما آلومینا حاکی از این است سه قله با شدت‌های مختلف در مقیاس 2θ به ترتیب در ۳۵/۲۲، ۴۵/۱۴ و ۶۸/۳۲ واقع شده‌اند که به ترتیب بازتاب‌های صفحات (۱۱۰)، (۱۱۱) و (۲۱۱) مربوط به نانوذرات گاما آلومینا 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 نانوذرات گاما آلومینا کمتر از ۱۰ نانومتر به دست آمد.



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

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

در روش سل-ژل جهت ساخت نقاط کوانتومی گاما آلومینا از آلومینیوم نیترات $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ و اسید اولئیک $(C_{18}H_{34}O_2)$ با درجه خلوص بالا استفاده شد. ابتدا آلومینیوم نیترات یک مولار تهیه شده و با مقدار نسبت حجمی ۱:۱ (مقدار ۱۵ سی سی محلول آلومینیوم نیترات با ۱۵ سی سی اسید اولئیک) مخلوط گردید. سپس به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلولی شیری رنگ به دست آید. در ادامه دمای محلول تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد بالا برده شد تا محلول حالت ژل مانند پیدا کند. ژل به دست آمده در بوتله ریخته شده و در کوره تحت دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت قرار گرفت. بعد از سرد شدن پودر تقریباً سفید رنگی به دست آمد.

تعیین حداقل غلظت مهارکنندگی رشد^۱ (MIC) و حداقل غلظت کشندگی باکتریایی^۲ (MBC)

در این روش حداقل غلظت مهارکنندگی و رشد برای میکروارگانیسم‌های حساس به نانوذرات با روش میکرو دیلوشن (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 مورد بررسی 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

^۳ X-Ray Diffraction Pattern

^۱ Minimum inhibitory concentration

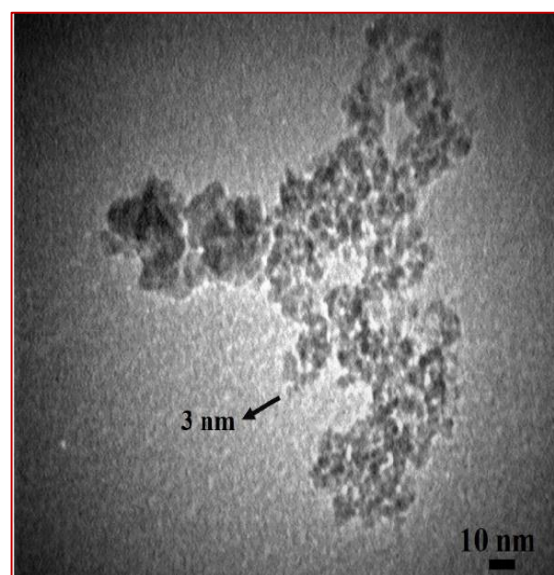
^۲ Minimum bactericide concentration

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ (SEM)

تصویر الکترون روبشی نقاط کوانتومی γ - Al_2O_3 در شکل ۲ با مقیاس ۵۰۰ nm نشان داده شده است. این تصویر نشان می‌دهد که توزیع نانوذرات ساخته شده بسیار یکنواخت و همگن است. با توجه به این تصویر اندازه ذرات ساخته شده قابل نتیجه‌گیری نیست و فقط می‌توان به یکنواختی و همگنی ساختار به دست آمده پی برد.



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

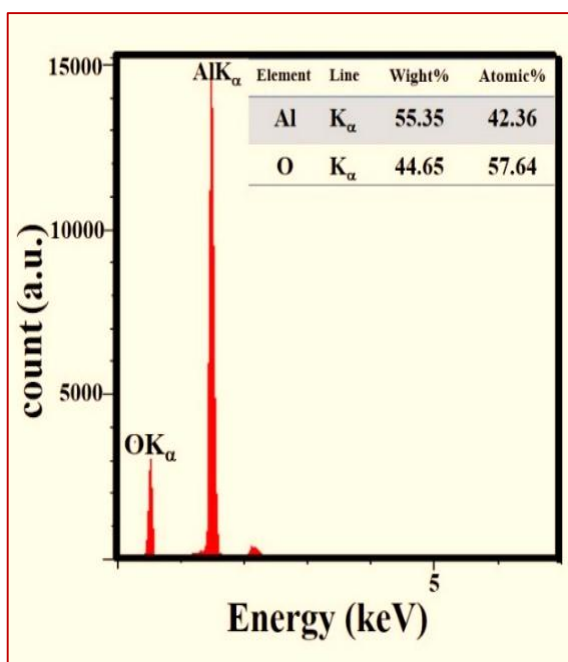


شکل ۳- تصویر TEM نانوذرات ساخته شده گاما آلومینا

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^۵

هرچند تصویر SEM تهیه شده از نانوذرات نشان دهنده تشکیل ذرات گاما آلومینا در مقیاس نانو است، ولی به دلیل ریز بودن ذرات تخمین اندازه ذرات ساخته شده از این تصویر چندان امکان پذیر 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 ۱۰ nm را نشان می‌دهد. اندازه نانوذرات به دست آمده 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 از نظر اندازه است.

برای اطمینان از حضور ماده Al، O و اینکه هیچ گونه ناخالصی در این ماده وجود ندارد علاوه بر طیف گیری XRD، از آنالیز انرژی پراش اشعه ایکس^۶ EDX نیز استفاده شد. طیف انرژی پراش اشعه ایکس (EDX) مربوط به این نانوذرات در شکل (۴)



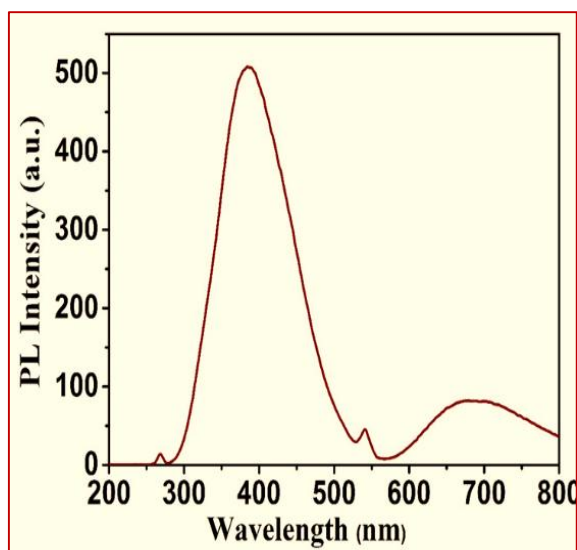
شکل ۴- طیف EDX نانوذرات گاما آلومینا ساخته شده به روش سل-ژل

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

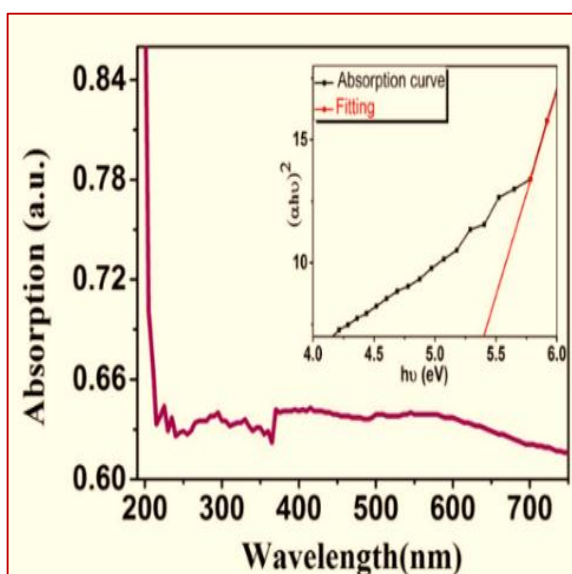
^۶ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

^۴ Scanning Electron Microscope

^۵ Transmission electron microscope



شکل ۵- طیف فوتولومینسانس (PL) نانوذرات گاما آلومینا که در طول موج ۲۶۰ نانومتر تحریک شده‌اند.



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

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 در نتیجه کم شدن پهنای گاف انرژی در پی دارد. شکاف انرژی

قابل قبولی در بر خواهد داشت. انرژی پراش اشعه ایکس محدوده قرارگیری انرژی اتم‌ها را به صورت منحصر به فرد مشخص می‌کند و یک آنالیز اثرانگشتی است. اکسیژن در محدوده انرژی ۰/۵ و آلومینیوم در محدوده ۱/۵ keV قرار دارد که با توجه به شکل (۴) برای نانوذرات ساخته شده مورد تأیید قرار گرفت. از آنجاکه آنالیز به صورت 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 به خوبی تأیید کرد. در طیف حاصل به جز اکسیژن و آلومینیوم عنصر اضافه دیگری تشخیص داده نشده است که این نیز صحت روش و مواد به کاررفته را نشان می‌دهد.

طیف فوتولومینسانس^۷ (PL)

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

طیف جذب مرئی-فرابنفش^۸ (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 با حالت توده‌ای تفاوت زیادی دارد (۱۸).

بررسی طیف جذبی نمونه در شکل (۶) نشان می‌دهد که طول موج قله‌های اصلی در ۲۲۵ نانومتر و ۲۳۵ نانومتر است.

^۸ UltraViolet-Visible

^۷ Photoluminescence

طیف FTIR به دست آمده از نانوذرات گاما آلومینا مشاهده می شود. با توجه به شکل یک باند جذب پهن در 3446 cm^{-1} نشان دهنده پیوند گروه هیدروکسیلی (H-O) است. قله های ضعیف در فواصل 1200 تا 1600 cm^{-1} ناشی از ترکیبات اسیداولئیک (Al=O) وجود دارد. از محدوده 400 تا 1000 cm^{-1} پیوند (Al-O) مشخص شده است. حضور این گروه های عاملی می تواند به عنوان مراکز نورتابی در سطح نانوذرات عمل کنند.

بررسی نتایج MIC و MBC نانوذرات گاما آلومینا

نانوذرات اکسیدی می توانند باعث ایجاد اکسیداسیو در میکروب های بیماری زا شوند در نتیجه سطح گونه های فعال اکسیژنی در سلول افزایش می یابد در نتیجه غشای سلولی آن ها به سرعت تخریب می شوند. با توجه به نقاط کوانتومی بودن نانوذرات گاما آلومینا می تواند به راحتی وارد غشای سلولی شود و گونه های فعال اکسیژنی تولید کند و باعث مرگ باکتری شود. فهرست نتایج میکروارگانیسم های استفاده شده برای ارزیابی فعالیت ضد میکروبی در جدول ۱ مشاهده می شود. همان طور که در جدول ۱ نمایش داده شده است مقادیر MIC نانوذرات آلومینا در برابر پاتوژن های آزمایشی در محدوده $125-15/63$ میکروگرم بر میلی لیتر بود. پاتوژن *Pseudomonas aeruginosa* کمترین میزان MIC دارد بنابراین بیشترین حساسیت را در بین باکتری های مورد آزمایش، نسبت به نانوذرات گاما آلومینا نشان داد. نانوذرات گاما آلومینا بر روی قارچ ها هیچ تأثیری ندارد و بر روی مخمر *Candida albicans* اثر خوبی بر جای گذاشت. میزان حداقل غلظت کشندگی برای غلظت های بالا بر روی پاتوژن ها تأثیرگذار بود که در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده نانوذرات گاما آلومینا می تواند جایگزین مناسبی برای آنتی بیوتیک ها باشد.

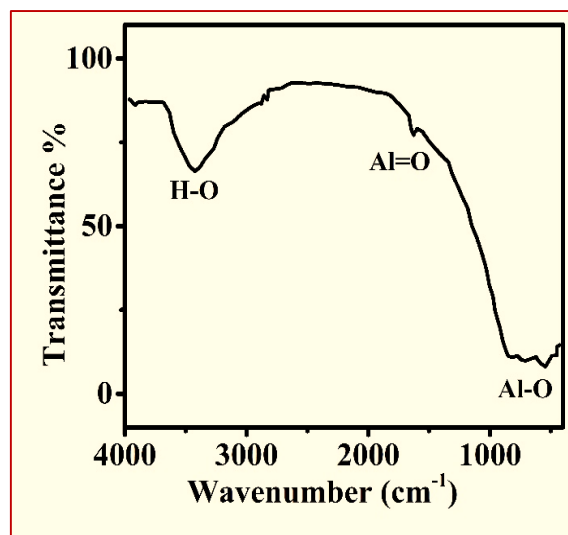
بحث و نتیجه گیری

نقاط کوانتومی گاما آلومینا به روش سل-ژل ساخته شد. نانوذرات با استفاده از روش های TEM, SEM, XRD, PL, FTIR مورد بررسی و تجزیه تحلیل قرار گرفتند. نتایج میکروسکوپ الکترون عبوری نشان می دهد که نانوذرات بسیار همگن که از نظر اندازه با مقدار محاسبه شده از نتایج میکروسکوپ الکترون روبشی و پراش اشعه ایکس در توافق است. با توجه به طیف های PL این

برای نانوذرات گاما آلومینا در حدود $5/3$ الکترون ولت به دست آمد. با توجه به تغییرات دمای ساخت و تغییرات pH باعث تغییر در اندازه ی نانوذرات می شود و این تغییرات در اندازه گاف انرژی تأثیر دارد. قله های ایجاد شده در طیف به دست آمده 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 الکترون ولت است در صورتی که در نانوبلورهای آلومینا، گاف نواری تا حدود $2/5$ الکترون ولت نیز کاهش می یابد. افزایش نسبت سطح به حجم موجب می شود تعدادی ترازهای انرژی بر اثر ناکامل بودن پیوندها و حضور نواقص سطحی در گاف ممنوعه و بین بالاترین تراز انرژی در نوار والانس و پایین ترین تراز انرژی در نوار رسانش به وجود آید که در انرژی های کمتر از گاف نواری نیز برانگیختگی ایجاد شود در حالت نانو چگالی این ترازها آن قدر افزایش می یابد که می توان تصور کرد که ماده ای جدید با گاف نواری جدید و خواص جدید شکل گرفته است؛ بنابراین شدت باندهای جذبی به میزان حضور نواقص در ساختار بستگی دارد در ساختارهای نانوالومینا حضور بسیار زیاد نواقص باعث تولید زیاد این ترازها در گاف نواری شده و این باعث کاهش گاف نواری می شود (۲۰).

طیف جذبی مادون قرمز^۹ (FTIR)

طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) بر اساس اندازه گیری فرکانس ارتعاشی باندهای شیمیایی بین اتم ها است. در شکل (۷)



شکل ۷- طیف FTIR نانوذرات گاما آلومینا خالص ساخته شده به روش سل-ژل

⁹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy



جدول ۱- فهرست میکروارگانیسم‌های استفاده‌شده برای ارزیابی فعالیت ضد میکروبی نتایج برحسب ($\mu\text{g/ml}$) است.

میکروارگانیسم	آنتی‌بیوتیک (نمونه‌های شاهد)							
	نانوذره آلومینا		ریفامپین		جنتامایسین		نیستاتین	
	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC	MIC	MBC
باکتری‌های گرم مثبت								
<i>Bacillus subtilis</i> (ATCC 6633)	$1/56 \pm 31/25$	50 ± 1000	$1/56 \pm 31/25$		$0/10 \pm 3/90$		NA	
<i>Staphylococcus epidermidis</i> (CIP 81.55)	$6/12 \pm 125/00$	25 ± 500	$0/03 \pm 1/95$		$0/03 \pm 1/95$		NA	
<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 29737)	$12/51 \pm 250/00$	50 ± 1000	$0/03 \pm 1/95$		$0/03 \pm 1/95$		NA	
باکتری‌های گرم منفی								
<i>Escherichia coli</i> (ATCC 25922)	$0/78 \pm 15/63$	$3/12 \pm 62/50$	$0/10 \pm 3/90$		$0/10 \pm 3/90$		NA	
<i>Klebsiella pneumonia</i> (ATCC 10031)	$3/12 \pm 62/50$	50 ± 1000	$0/78 \pm 15/63$		$0/10 \pm 3/90$		NA	
<i>Shigella dysenteriae</i> (PTCC 1188)	$3/12 \pm 62/50$	$12/51 \pm 250/00$	$0/78 \pm 15/63$		$0/10 \pm 3/90$		NA	
<i>Salmonella paratyphi-A</i> serotype (ATCC 5702)	$3/12 \pm 62/50$	$12/51 \pm 250/00$	$0/78 \pm 15/63$		$0/10 \pm 3/90$		NA	
<i>pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 27853)	$0/78 \pm 15/63$	50 ± 1000	$1/56 \pm 31/25$		$7/8 \pm 0/01$		NA	
<i>Streptococcus pyogenes</i> (ATCC 1961)	$6/12 \pm 125/00$	$6/12 \pm 125/00$	$0/97 \pm 0/01$		$0/97 \pm 0/01$		NA	
قارچ‌ها								
<i>Aspergillus niger</i> (ATCC 9029)	-	-	-	-	-	-	$31/2$	
مخمرها								
<i>Candida albicans</i> (ATCC 10231)	$6/12 \pm 125/00$	$6/12 \pm 125/00$	NA		NA		125	

قارچ‌ها و مخمر در کمترین غلظت مهارکنندگی اثرات مطلوبی از خود نشان دادند. نقاط کوانتومی گاما آلومینا با توجه به مقرون به صرفه بودن و آسان بودن ساخت آن و همچنین عوارض جانبی کم برای انسان‌ها می‌تواند جایگزین مناسبی برای آنتی‌بیوتیک‌ها باشد؛ زیرا به راحتی می‌توانند به درون سلول‌ها نفوذ کرده و موجب مرگ باکتری شوند.

نانوذرات دو قله نشر در طول موج‌های 393 nm و 680 nm دارند. طیف جذب نانوذرات داری دو قله جذب در 225 nm و 235 nm است که با استفاده از طیف جذبی باند گپ نانوذرات با انرژی eV $5/3$ به دست آمد. طیف FTIR نشان‌دهنده تشکیل پیوند Al و O در نمونه ساخته شده است. فعالیت ضد باکتریایی نقاط کوانتومی آلومینا برای انواع باکتری‌های گرم مثبت و منفی،

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 بیان نشده است.

References

1. Michalet X, Pinaud F, Bentolila L, Tsay J, Dooze 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 Cr³⁺ in nanostructured Al₂O₃ synthesized by evaporation using a continuous wave CO₂ 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 Yb³⁺-doped Al₂O₃ nanopowders. *Optical Materials*. 2011;33(10):1487-91.
6. Van Zyl A, Thackeray M, Duncan G, Kingon A, Heckrodt 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 -Al₂O₃: 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 M¹, 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 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$) 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>