Nanomeghyas
www.nanomeghyas.ir
نانومقیاس

سنتز سبز نانو ذرات نقره از سه گونه ماکروجلبک *Ulva lactuca*، *Ulva Flexuosa* و *Padina australis*

محدثه میری*

گروه مدیریت اکوسیستم‌های طبیعی، پژوهشکده تالاب بین المللی هامون، پژوهشگاه زابل، شهر زابل، استان سیستان و بلوچستان

چکیده: استفاده از فناوری‌های سبز و سازگار با محیط زیست برای سنتز نانوذرات به صورت گسترده‌ای در حال توسعه هستند. هدف از مطالعه حاضر سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از سه گونه جلبک *Ulva lactuca*، *Ulva Flexuosa* و *Padina australis* است که توسط طیف‌سنج UV-Visible و طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) تائید شد. بیشترین طول موج جذب شده برای گونه‌های *Ulva lactuca* و *Ulva Flexuosa* ۴۰۰ نانومتر بود درحالیکه جلبک *Padina australis* در طول موج ۴۸۰ نانومتر بیشترین جذب را داشته است. طیف FTIR وجود گروه‌های عاملی در احیاء یون‌های نقره را نشان داد. بنابراین استفاده از سنتز سبز نانوذرات توسط جلبک‌ها ایمن، سازگار با محیط زیست و جایگزین مناسبی برای سنتز شیمیایی نانوذرات نقره است.

واژگان کلیدی: : سنتز سبز، نانوفناوری، ماکروجلبک، FTIR.

**mirimohadesea@yahoo.com*

۱- مقدمه

نانو ذرات به طور گسترده در بخش‌های مختلفی چون لوازم آرایشی بهداشتی، داروسازی، الکترونیک، پزشکی، پارچه، پلاستیک، مواد غذایی و انرژی استفاده می‌شوند [۱]. افزایش تولید و استفاده از سنتز نانو ذرات به روش‌های فیزیکی و شیمیایی باعث افزایش تولید سموم و دفع آنها به محیط زیست شده که به دلیل سطح خاص‌شان، تحرک و تعامل با سموم دیگر باعث به مخاطره افتادن محیط زیست طبیعی می‌شوند [۳،۲]. نانو ذرات در محیط زیست به طور مستقیم یا غیر مستقیم باعث ایجاد سمیت می‌شوند که این اثرات شامل استرس اکسیداتیو، آسیب غشایی و فعالیت‌های فوتوکاتالیستی است [۴]. بنابراین فناوری نانو به دلیل این که تولید نانو ذرات به روش‌های فیزیکی و شیمیایی نیازمند سرمایه‌گذاری کلان، بهره‌وری کم و ناسازگار با محیط زیست است به سمت سنتز سبز نانو ذرات حرکت نموده است که می‌توان نانو ذرات را از عصاره گیاهان [۵]، باکتری‌ها [۶]، قارچ‌ها [۷]، آنزیم‌ها [۸] و جلبک‌ها [۹] سنتز نمود. در میان نانو ذرات فلزی، سنتز نانو ذره نقره به دلیل کاربرد فراوان در فرآیندهای تولید غذا، دارو، زیست حسگرهای الکتروشیمیایی و در علم پزشکی به دلیل خواص ضد باکتریایی از اهمیت بیشتری برخوردار است [۱۰].

سنتز نانو ذرات از عصاره گیاهان و جلبک‌ها نسبت به باکتری‌ها ارزانتر و سازگار با محیط زیست است. سنتز نانو ذرات از جلبک-

تاریخ دریافت : ۱۴۰۳/۴/۱۷
تاریخ بازنگری۱۴۰۳/۵/۹
تاریخ پذیرش۱۴۰۳/۶/۶

های دریایی از دو جهت، یکی از جهت کاهش عامل‌های یونی نقره و دیگری ثبات عامل‌های شکل گرفته نانو ذرات حائز اهمیت است [۱۱]. همچنین جلبک‌ها به دلیل داشتن ترکیبات فیتوشیمیایی مثل کربوهیدرات‌ها، آلکالوئیدها، استروئیدها، فنول-ها، پروتئین‌ها و فلاونوئیدها برای احیاء یون‌های نقره و سنتز نانو ذرات نقره استفاده می‌شوند [۱۲]. مطالعات مختلفی از سنتز نانو ذره نقره توسط جلبک‌ها شامل *Padina tetrastromatica* [۱۲]، *Ulva flexusa* [۱]، *Sargassum wightii* [۱۳]، *Sargassum angustifolium* [۱۴]، *Colpomenia sinuosa* و *Gracilariopsis persica* [۱۵] گزارش شده است. علی‌رغم مطالعات انجام شده در زمینه سنتز سبز نانوذرات نقره با استفاده از جلبک‌ها، هنوز تحقیقات بیشتری برای یافتن گونه‌های جلبکی با کارایی بالاتر و بهینه‌سازی شرایط سنتز مورد نیاز است. بنابراین، در مطالعه حاضر سنتز سبز نانوذرات نقره از سه گونه جلبک *Ulva lactuca*، *Ulva Flexuosa* و *Padina australis* مورد مطالعه قرار داده است تا به توسعه روش‌های سنتز سبز، پایدار و کارآمد برای تولید نانوذرات کمک کرده و منجر به کاهش اثرات زیست محیطی ناشی از تولید و استفاده از نانوذرات کمک کند.

۲- مواد و روش

۲-۱- جمع‌آوری و آماده سازی عصاره جلبک‌ها

سه گونه جلبک *Ulva lactuca*، *Ulva Flexuosa* و *Padina australis* در پاییز ۱۳۹۹ از سواحل بندر عباس در زمان بیشینه-ی جزر جمع‌آوری شدند. به منظور زدودن گل و لای و ترکیبات فلزی از جلبک‌ها چندین بار با آب معمولی شسته و سه بار با آب مقطر شست و شو داده شد. سپس جلبک‌ها در دمای اتاق به مدت ده روز خشک شدند. جلبک‌های خشک شده توسط هاون چینی پودر شدند. به منظور تهیه عصاره، ۱۰ گرم پودر جلبک به همراه ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر دیونیزه را داخل ارلن ۲۵۰ میلی-لیتر ریخته و به مدت پنج دقیقه روی هیتر با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد جوشانده و سپس محلول حاصل را به مدت ۲۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰rpm سانتریفیوژ گردید و محلول‌رویی توسط کاغذ صافی واتمن شماره یک فیلتر شد [۱۲].

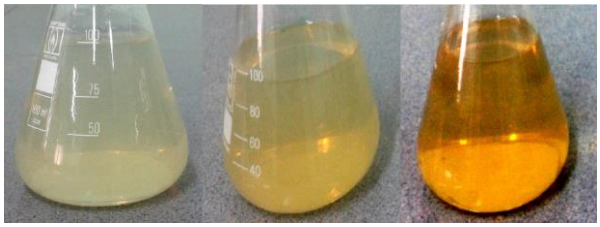
۲-۲- سنتز سبز و تعیین ویژگی‌های نانو ذرات نقره

۱۰ میلی‌لیتر عصاره آبی از هر کدام از جلبک‌ها را به ۹۰ میلی‌لیتر محلول نیترات نقره ۱ میلی‌مولار (شرکت مرک) اضافه کرده و محلول به مدت ۲۴ ساعت در روشنایی و دمای ۲۵ درجه سانتی-گراد جهت مشاهده تغییر رنگ مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی احیای یون‌های نقره، ۱/۲ میلی‌لیتر از این مخلوط برداشته و با ۲ میلی‌لیتر آب مقطر استریل مخلوط کرده و جذب آن در طول موج‌های ۷۰۰-۳۰۰ نانومتر توسط دستگاه طیف سنج فرابنفش- مرئی (UV-Visible) مدل (Biochrom, Libra S12) ساخت کشور انگلیس خوانده شد [۱۶]. جهت شناسایی گروه‌های عاملی و مولکول‌های زیستی، نمونه‌های حاوی نانو ذرات نقره توسط دستگاه فریز دارید خشک و از دستگاه طیف سنج FTIR در طول موج ۴۰۰۰-۵۰۰ سانتی‌متر استفاده شد.

۳- نتایج

در مطالعه حاضر سنتز نانو ذره نقره توسط عصاره سه جلبک *Ulva lactuca*، *Ulva Flexuosa* و *Padina australis* مورد بررسی قرار گرفت (شکل۱). با اضافه کردن نیترات نقره به عصاره سه گونه جلبک بعد از ۲۴ ساعت قرار گرفتن در دمای اتاق و روشنایی تغییر رنگ حاصل شد. در ابتدا واکنش محلول حاوی عصاره جلبک‌ها و نیترات نقره یک میلی‌مولار دارای رنگ روشن بوده (شکل ۱ الف) و بعد از ۲۴ ساعت عصاره جلبک‌ها تیره رنگ شدند (شکل ۱ ب) که اولین نشانه از سنتز نانو ذرات نقره و واکنش بین ترکیبات عصاره جلبک‌ها با نیترات نقره است.

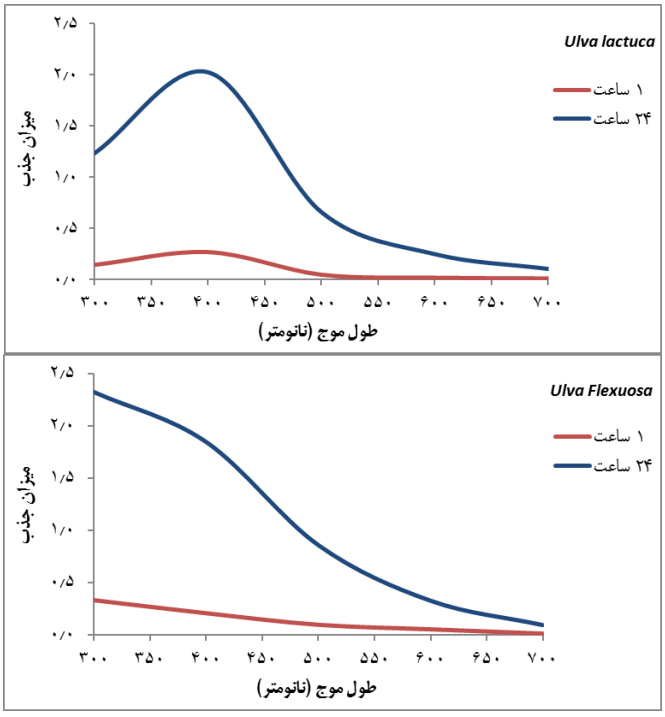
(الف)

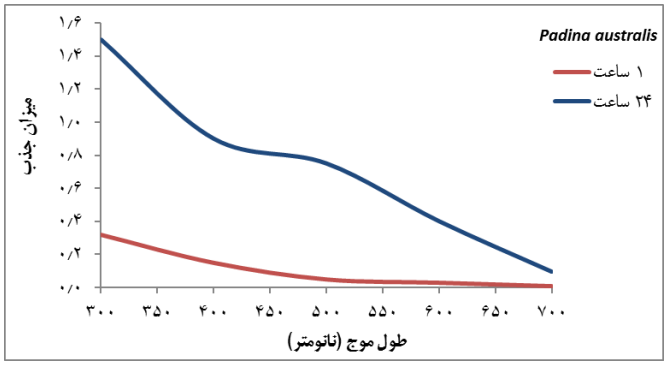


(ب)

شکل۱: تغییرات رنگ عصاره جلبک‌ها: (الف) مرحله ابتدایی افزودن نیترات نقره، (ب) گذشت ۲۴ ساعت پس از افزودن نیترات نقره به عصاره‌های جلبک‌ها

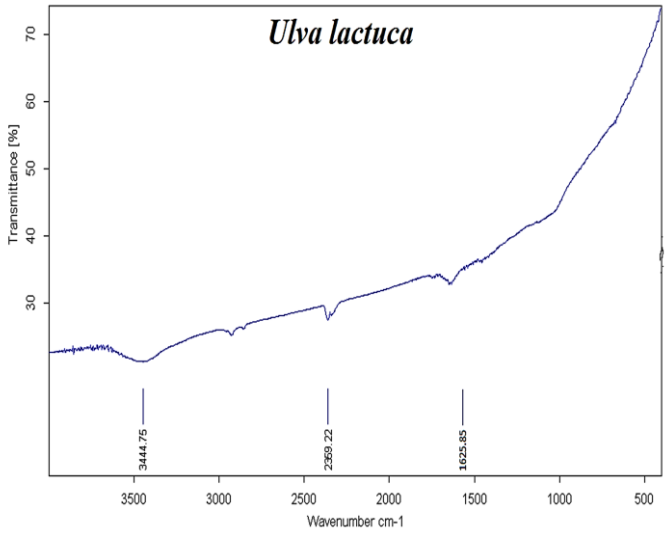
با استفاده از دستگاه طیف سنج فرابنفش مرئی (Uvi-Visible) پیک جذب نانو ذرات سنتز شده در محلول تغییر رنگ داده در طول موج‌های ۷۰۰–۳۰۰ نانومتر در فواصل زمانی یک ساعت و ۲۴ ساعت اندازه‌گیری شد. بهترین پیک بعد گذشت یک ساعت و ۲۴ ساعت برای جلبک *Ulva lactuca* در طول موج ۴۰۰ نانومتر به ترتیب به میزان ۰/۲۶۲ و ۲/۰۲ است. همچنین بیشترین جذب برای جلبک *Ulva Flexuosa* بعد گذشت یک ساعت و ۲۴ ساعت به ترتیب به میزان ۰/۳۲۶ و ۲/۳۲ مشاهده شد. جلبک *Padina australis* بعد از یک ساعت و ۲۴ ساعت در محدوده‌ای به ترتیب ۰/۳۲ و ۱/۵ در طول موج ۴۸۰ نانومتر بیشترین جذب را نشان داد (شکل ۲). بنابراین طبق نتایج به دست آمده مشخص شد که با گذشت زمان میزان جذب افزایش یافته که نشان‌دهنده احیاء بیشتر یون‌های نقره و در نتیجه تولید نانو ذرات نقره با استفاده از عصاره جلبک است.

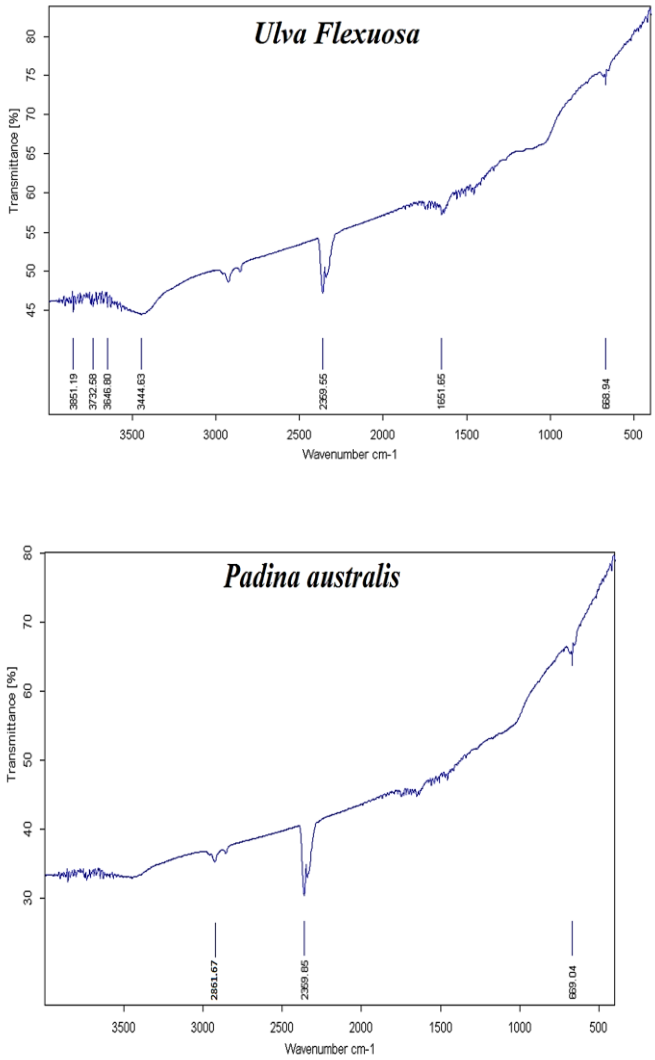




شکل ۲: طیف جذبی UV-Visible نانوذرات نقره تولیده شده توسط عصاره‌های سه گونه جلبک شامل *Ulva lactuca*، *Ulva Flexuosa* و *Padina australis*

طیف FT-IR نانو ذرات نقره سنتز شده توسط ماکروجلبک *Ulva lactuca* پیک‌های ۳۴۴۴، ۲۳۵۹ و ۱۶۲۵ (cm^{-1}) را نشان داد که به ترتیب نشان دهنده حضور پیوندهای N-H، C-H و C=N است. برای ماکروجلبک *Ulva Flexuosa* پیک‌های ۳۷۳۲، ۳۶۴۶ و ۳۴۴۴ (cm^{-1}) مربوط به حضور پیوندهای N-H، ۲۳۵۹ (cm^{-1}) مربوط به پیوند C-H، ۱۶۵۱ (cm^{-1}) مربوط به پیوند C=N و ۶۶۸ (cm^{-1}) مربوط به C-O است. پیک‌های مشاهده شده برای ماکرو جلبک *Padina australis* ۲۸۶۱، ۲۳۵۹ و ۶۶۹ (cm^{-1}) است که بعلت حضور پیوندهای O-H، C=H و C-O ایجاد شده است (شکل ۳).





شکل ۳: طیف FTIR نانوذرات نقره تولیده شده توسط عصاره‌های سه گونه جلبک شامل *Ulva lactuca*، *Ulva Flexuosa* و *Padina australis*

٤- بحث

ورود نانوتکنولوژی در تمام حوزه‌های زندگی انسان باعث شده تا نیاز به سنتز نانو ذرات توسط فرایندهای سازگار با محیط زیست روز به روز افزایش یابد. بنابراین یکی از روش‌های سنتز سبز نانو ذرات نقره، استفاده از عصاره جلبک‌های دریایی است که باعث تولید نانو ذرات نقره پایدار با هزینه کم می‌شود (16). در مطالعه حاضر نیز از عصاره سه جلبک *Ulva lactuca*، *Ulva Flexuosa* و *Padina australis* برای سنتز سبز نانو ذره نقره استفاده شد. طبق نتایج به دست آمده مشخص شد که رنگ محلول‌های حاوی عصاره جلبک‌ها و نیترات نقره پس از ۲۴ ساعت از رنگ روشن به رنگ تیره متمایل شد که اولین نشانه از تولید نانو ذرات نقره محسوب می‌شود (شکل ۱). تغییر رنگ ناشی از تحریک ارتعاشات پلاسمون سطحی در نانو ذرات سنتز شده است [۱۴] که به دلیل القا الکترون‌های آزاد ناشی از تعامل میدان الکترومغناطیس و کاهش یون‌های نیترات نقره ایجاد شده است [۱۱] و با نتایج سایر مقالات مطابقت داشت [۱۶-۱۴، ۱۲، ۱].

با استفاده از طیف‌سنج Uvi-Visible می‌توان ویژگی‌های مورفولوژیک و پایداری نانو ذرات سنتز شده را تعیین نمود [۱۶]. در مطالعه حاضر میزان جذب محلول‌های تغییر رنگ داده را بین طیف‌های ۳۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر توسط این دستگاه سنجیده شد. بیشترین میزان جذب برای جلبک‌های *Ulva lactuca*، *Ulva Flexuosa* و *Padina australis* به ترتیب در طول موج‌های ۴۰۰، ۴۰۵ و ۴۸۰ نانومتر مشاهده شد. داشتن بیشترین پیک جذبی می‌تواند به دلیل افزایش سایز نانو ذرات و تاثیر رزونانس پلاسمون سطحی و گسترش ارتعاشات آنها باشد [۱۷]. Babapour و همکاران (۲۰۱۹) بیان کردند که کاهش غلظت نیترات نقره باعث جذب پلاسمونی در طول موج‌های کوچکتر می‌شود و هر چقدر اندازه ذرات بزرگتر باشد پیک به سمت طول-موج‌های بزرگتر تغییر می‌کند [۱۷].

آنالیز FTIR برای شناسایی مولکول‌های زیستی مسئول احیاء یون‌های نقره برای سه جلبک *Ulva lactuca*، *Ulva Flexuosa* و *Padina australis* انجام شد. Princy و همکاران (۲۰۱۳)، Singh و همکاران (۲۰۱۳)، Rahimi و همکاران (۲۰۱۴)، Seraj و همکاران (۲۰۱۵) و Abdelbaset Elmoris و همکاران (۲۰۲۱) بیان کردند که پیک‌های جذبی مشاهده شده نشان دهنده حضور گروه‌های عاملی N-H، C-H، O-H و C-O و مولکول‌هایی از قبیل فنول‌ها، آلکان‌ها، پروتئین-ها و آمین‌ها در تولید نانوذرات نقره با عصاره گونه‌های مختلف جلبکی‌های دریایی هستند که مطالعه حاضر نیز با نتایج مطالعات گذشته مطابقت دارد [۲۰-۱۸، ۱۵، ۱۴، ۱۱]. وجود مولکول‌های زیستی مانند متابولیت‌ها ثانویه احتمالا نقش گسترده‌ای در سنتز و تثبیت نانوذرات فلزی دارند [۱۲].

۵- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر سنتز سبز توسط سه گونه ماکروجلبک دریایی *Ulva lactuca*، *Ulva Flexuosa* و *Padina australis* مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که عصاره این جلبک‌ها قادر به احیای یون‌های نقره و تولید نانوذرات نقره پایدار است. تغییر رنگ محلول‌های واکنش از روشن به تیره و ظهور پیک جذب در ناحیه مرئی طیف‌سنج Uvi-Visible شواهدی قوی برای تشکیل نانوذرات نقره بودند. آنالیز FTIR نیز نشان دهنده حضور گروه‌های عاملی مختلف در عصاره جلبک‌ها بود که نقش مهمی در احیای یون‌های نقره و تثبیت نانوذرات سنتز شده دارند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که جلبک‌های دریایی می‌توانند به عنوان منابع طبیعی و پایدار برای سنتز نانوذرات نقره مورد استفاده قرار گیرند. با تتوجه به اهمیت سنتز سبز نانوذرات، این تحقیق گامی مهم در جهت توسعه فناوری‌های سبز و پایدار است.

٦- تشکر و قدردانی

نویسندگان از پژوهشکده تالاب بین المللی هامون برای حمایت از انجام این مطالعه کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

[1] Turner A, Brice D, Brown MT. Interactions of silver nanoparticles with the marine macroalga, *Ulva lactuca*. Ecotoxicology. 2012 Jan;21(1):148–54.
[2] Hall S, Bradley T, Moore J, Kuykindall T, Minella L. Acute and chronic toxicity of nano-scale TiO2 particles to freshwater fish, cladocerans, and green algae, and effects of organic and inorganic substrate on TiO2 toxicity. Nanotoxicology. 2009 Jul 10; 3:91–7.
[3] Petersen EJ, Akkanen J, Kukkonen JVK, Walter J. Weber J. ACS Publications. Biological Uptake and Depuration of Carbon Nanotubes by Daphnia magna. American Chemical Society; 2009 43; 2969–2975.
[4] Hao L, Wang Z, Xing B. Effect of sub-acute exposure to TiO2 nanoparticles on oxidative stress and histopathological changes in Juvenile Carp (*Cyprinus carpio*). Journal of Environmental Sciences. 2009 Jan 1;21(10):1459–66.
[5] Gilaki M. Biosynthesis of Silver Nanoparticles using Plant Extracts. Journal of Biological Sciences. 2010 May 1;10(5):465–7.
[6] Saifuddin NM, Wong CW, Yasumira A. Rapid Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Culture Supernatant of Bacteria with Microwave Irradiation. Journal of Chemistry. 2009 Jan 1;61–70.
[7] Vahabi K, Mansoori GA, Karimi Dorcheh S. Biosynthesis of Silver Nanoparticles by Fungus *Trichoderma Reesei* (A Route for Large-Scale Production of AgNPs). Insciences Journals (Nanotechnology). 2011 Feb 28; 1:65–79.
[8] Schneidewind H, Schüler T, Strelau KK, Weber K, Cialla D, Diegel M, et al. The morphology of silver nanoparticles prepared by enzyme-induced reduction. Beilstein J Nanotechnol. 2012 May 18;3(1):404–14.
[9] Sahayaraj K, Sathiyamoorthy R, Rathi J. Silver nanoparticles biosynthesis using marine algae *Padina pavonica* (Linn.) and its microbial activity. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2012 Oct 1; 7:1557–67.
[10] Cho KH, Park JE, Osaka T, Park SG. The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilver ingredient. Electrochimica Acta. 2005 Nov 10;51(5):956–60.
[11] Princy KF, Gopinath A. Eco-Friendly Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using Marine Macroalga *Padina Tetrastromatica*. 2013;4(6):1050–1054.
[12] Rajeshkumar S, Kannan C, Annadurai G. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Marine Brown Algae Turbinaria Conoides and Its Antibacterial Activity. Drug Invention 2012; 4(10):511–513.
[13] Singaravelu G, Arockiamary JS, Kumar VG, Govindaraju K. A novel extracellular synthesis of monodisperse gold nanoparticles using marine alga, Sargassum *wightii Greville*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2007 May 15;57(1):97–101.
[14] Seraj B, Mesbah M, Shahryari A, Ghorbaanpoor M. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Sargassusm angustifolium* seaweed. Journal of Marine Science and Technology. 2015 Jul;14(1):97–107.
[15] Rahimi Z, Yousefzadi M, Noori A, Akbarzadeh A. Synthesis of Silver Nanoparticles

Using Three Marine Macro Algae from the Persian Gulf. Journal of Oceanography. 2014;5(19):71–8.
[16] El-Rafie HM, El-Rafie MH, Zahran MK. Green synthesis of silver nanoparticles using polysaccharides extracted from marine macro algae. Carbohydrate Polymers. 2013 Jul;96(2):403–10.
[17] Babapour A, Samii L, Akhavan O, Moshfegh AR. The effect of AgNO3 concentration on formation of Ag nanoparticles in Sol-Gel derived Ag-SiO2 thin films. Iranian Journal of Physics Research. 2019 Nov 26;7(4):213–8.
[18] Rahimi Z, Yousefzadi M, Noori A, Akbarzadeh A. Green Synthesis of Silver Nanoparticles using *Ulva flexousa* from the Persian Gulf, Iran. Journal of the Persian Gulf. 2014 Jul;5(15):9–16.
[19] Singh M, Kalaivani R, Manikandan S, Sangeetha N, Kumaraguru AK. Facile green synthesis of variable metallic gold nanoparticle using *Padina gymnospora*, a brown marine macroalga. Appl Nanosci. 2013 Apr;3(2):145–51.
[20] Abdelbaset Elmorsi F, Abou El– Kheir WS, Abd-Elqader Sh, Helal AM., Farroh Kh. Synthesis of silver nanoparticles using *Ulva lactuca*, Sargassum denticulatum, Spirulina platensis and Chlorella vulgaris. Journal of Scientific Research in Science. 2021 Jan 1;38(2):142–67.

Nanomeghyas
www.nanomeghyas.ir
نانومقیاس

Green synthesis of silver nanoparticles from three macroalgae species *Ulva lactuca*, *Ulva Flexuosa*, and *Padina australis*

M. Miri*

Department of Natural Ecosystems Management, Hamoun International Wetland Institute, Research Institute of Zabol, Zabol, Sistan and Baluchestan, Iran

Abstract: Green and environmentally eco-friendly technique for synthesizing nanoparticles are being widely developed. The purpose of this study was to use three species of macroalgae, including *Ulva lactuca*, *Ulva Flexuosa*, and *Padina australis*, for the synthesis of silver nanoparticles, which were confirmed using UV-Visible spectrometry and Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry. The highest absorption wavelength for *Ulva lactuca* and *Ulva Flexuosa* species was 400 nm, whereas Padina australis had the highest absorption at a wavelength of 480 nm. The FTIR spectrum showed the presence of functional groups in the reduction of silver ions. Therefore, the green synthesis of nanoparticles by macroalgae is safe, environmentally eco-friendly and a suitable alternative to chemical synthesis of silver nanoparticles.

Keywords: Green synthesis, Nanotechnology, Macroalgae, FTIR

*Correspondent Author Email: *mirimohadesea@yahoo.com*