

## سنتر نانو ذرات نقره در زمینه هیدروژل پلی وینیل پیرولیدون بوسیله پرتودهی با الکترون های پراثری

نیره فلاح نژاد تفتی\*، بهرام وخشور، اقدس مهدیزاده شاهی، فاطمه انوری، مهدی انتظام، رضا امرایی

مجتمع پژوهشی ایران مرکزی ( یزد)، پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، سازمان انرژی اتمی ایران

### چکیده

**سابقه و هدف:** نانو ذرات نقره کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند. در روش‌های معمول نانو ذرات با روش شیمیایی سنتز می‌شوند، در تحقیق حاضر، سنتز نانو ذرات نقره در شبکه هیدروژل پلی وینیل پیرولیدون (PVP) به وسیله پرتودهی با باریکه الکترون انجام می‌شود.

**مواد و روش‌ها:** برای تهیه هیدروژل، پلی وینیل پیرولیدون به میزان ۷ درصد به آب مقطر اضافه شد و تا دمای  $80^{\circ}\text{C}$  همراه با هم زدن حرارت داده شد. پس از حل شدن، محلول نیترات نقره به مقدار ۲۰۰-۱۰۰-۷۰ ppm به محلول PVP اضافه شد. سپس نمونه‌ها با دز ۳۳ kGy پرتودهی شدند. خصوصیات هیدروژل تهیه شده به وسیله اسپکتروسکوپی UV-vis، طیف سنجی مادون قرمز، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، کسر ژل، تورم و آزمون فعالیت ضد میکروبی بررسی شد.

**یافته‌ها:** طیف جذبی UV-vis نانو کامپوزیت Ag/PVP، تشکیل نانو ذرات را تأیید کرد و بررسی نمونه با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) تشکیل نانو ذرات نقره در ابعاد ۵ تا ۱۰ نانومتر را نشان داد. بررسی طیف FTIR نشان داد که پیوند کثوردینانس بین نیتروژن حلقه پیرولیدون PVP و نانو ذرات نقره تشکیل می‌شود. میزان تورم و درصد ژل نانو کامپوزیت Ag/PVP با هیدروژل بدون نقره یکسان می‌باشد. نتایج آزمون ضد میکروبی نشان داد که هیدروژل Ag/PVP دارای خاصیت ضد میکروبی می‌باشد.

**نتیجه گیری:** در این مطالعه مشخص شد که پرتودهی با الکترون روشی مناسب برای تولید نانو ذرات نقره در درون ماتریس هیدروژل‌ها می‌باشد. توانایی تولید نانو ذرات نقره در ماتریس پلیمر هم زمان با فرایند استریلیزاسیون، تکنیک پرتودهی را برای کاربردهای پزشکی جذاب می‌سازد. **کلید واژه:** پرتودهی، هیدروژل، نانو ذرات نقره، الکترون.

### مقدمه

ایجاد می‌شود و گسترش مقاومت آنتی‌بیوتیکی به دلیل مصرف روزافزون و بی‌رویه آنتی‌بیوتیک‌ها، شرکت‌های داروسازی و محققان به دنبال یافتن مواد ضد میکروبی جدیدی هستند که باعث ایجاد مقاومت در باکتری‌ها نشده و ارزان قیمت باشد. در این میان نانو ذرات نقره به عنوان یک عامل ضد میکروبی جدید، به دلیل زیاد بودن نسبت سطح به حجم آن و خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفرد مورد توجه قرار گرفته است. نانو ذرات نقره به علت سمیت کم برای سلول‌های انسانی، مقاومت گرمایی بالا و فراریت پایین آن در زمینه‌های مختلف به خصوص در پزشکی و داروسازی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. نانو ذرات نقره بر روی تعداد زیادی از گونه‌های باکتری‌ها اثرات ضد میکروبی دارد. نقره به دیواره سلولی و غشاء پلاسمایی باکتری متصل شده و سبب اختلال در فرایند تنفس سلولی می‌شود. نقره با اتصال به پروتئین‌های حاوی سولفور در غشاء و هم چنین آنزیم‌ها در عمل کردن آن‌ها اختلال ایجاد می‌کند و با اتصال به DNA از همانندسازی آن جلوگیری می‌کند (۸،۱).

در اکثر موارد برای تولید نانو ذرات از روش‌های احیای شیمیایی شامل

هیدروژل‌های حاوی نانو ذرات، شبکه‌های پلیمری آب دوست و سه بعدی هستند که نانو ذرات را در داخل شبکه خود تثبیت می‌کنند. این هیدروژل‌ها امروزه کاربردهای زیادی در زمینه پزشکی و دارویی به ویژه در حوزه پانسمان‌های پوشش دهنده زخم دارند. از میان تمام نانو ذرات فلزی موجود، نانو ذرات نقره (AgNPs) و طلا بیشترین کاربرد را دارند. نقره به علت عمل کرد ضد میکروبی متمایز در برابر دامنه وسیعی از باکتری‌ها، مخمرها، قارچ‌ها و ویروس‌ها در میان سایر فلزات نانو، کاربرد پزشکی وسیع‌تری دارد (۱۳).

به علت شیوع بیماری‌های عفونی که به وسیله باکتری‌های بیماری‌زا

نویسنده مسئول: مجتمع پژوهشی ایران مرکزی ( یزد)، پژوهشگاه علوم و فنون

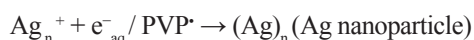
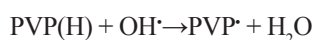
هسته ای، سازمان انرژی اتمی ایران

پست الکترونیکی: nfallah\_t@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۳/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۷/۰۸

به هرحال، واکنشی که منجر به احیای یونهای  $Ag^+$  می شود، می تواند با الکترونهای هیدراته‌ی احیاء کننده قوی و همین طور به وسیله رادیکال‌های پلیمری PVP با واکنش‌های زیر پیشرفت کند:



و به این ترتیب در پرتودهی با الکترون ذرات نقره می‌توانند رشد کنند و نانو ذرات نقره را تشکیل دهند (۷، ۵، ۳).

مکانیسم حفاظتی PVP برای تشکیل نانو ذرات شامل سه مرحله است: در مرحله نخست PVP جفت الکترون اکسیژن و نیتروژن را با اربیتال sp یون‌های نقره به اشتراک می‌گذارد. در مرحله دوم، کمپلکس تشکیل شده سبب پیش برد هسته‌زایی و تجمع اتم‌های نقره می‌شود که این تجمع را به عنوان نانو ذرات اولیه در نظر می‌گیرند و در مرحله پایانی نانو ذرات اولیه با یکدیگر ادغام شده یا با PVP واکنش داده و تجمع‌های بزرگتری تحت عنوان نانو ذرات ثانویه تشکیل می‌دهند. به طور خلاصه PVP از یک طرف هسته‌زایی نانو ذرات نقره را پیش می‌برد و از طرف دیگر نانو ذرات نقره پراکنده را تثبیت می‌کند (۱۱).

کنترل میکروارگانیزم‌های موجود در محیط زخم می‌تواند باعث افزایش سرعت بهبودی زخم، کاهش مدت زمان بستری در بیمارستان، کاهش هزینه و کاهش ناراحتی بیمار شود. از زمان‌های قدیم آنتی‌بیوتیک‌های متفاوتی جهت درمان و پیش‌گیری از عفونت‌های زخم سوختگی مورد استفاده قرار گرفته است که هر کدام دارای مزایا، معایب و عوارض جانبی خاصی بوده‌اند. استفاده از پانسمان‌های حاوی مواد ضد میکروبی، آنتی‌بیوتیک‌ها، ضد عفونی‌کننده‌ها یکی از روش‌های نوین در درمان زخم‌های عفونی می‌باشد. امروزه استفاده از پوشش‌های جدید زخم مانند هیدروژل‌های حاوی مواد ضد میکروبی که علاوه بر فراهم آوردن محیط مرطوب برای زخم، عفونت را از بین برده و سبب تسریع بهبود زخم می‌شوند در حال رواج می‌باشد.

هدف از این تحقیق سنتز نانو ذرات نقره در هیدروژل PVP، به صورت درجا تشکیل‌شونده، به وسیله پرتودهی الکترون و بررسی رفتارهای تورم، اندازه‌گیری کسر ژل، اسپکتروسکوپی UV-vis، بررسی با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف سنجی مادون قرمز و بررسی فعالیت ضد میکروبی و مقایسه آن با هیدروژل خالص بدون نقره می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### مواد

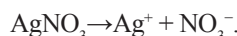
در این تحقیق از پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) تهیه شده از شرکت بسف<sup>۱</sup> با جرم مولکولی  $MW = 150000$  استفاده شد. محیط‌های

استفاده از هیدرات‌های هیدرازین، اتیلن گلیکول و ... استفاده می‌شود که از لحاظ بیولوژیک سمی و خطرناک می‌باشد. تحقیق‌های اخیر در راستای تولید نانو ذرات فلزی در ماتریس هیدروژل بدون دخالت عوامل مضر و سمی می‌باشد. استفاده از پرتودهی یکی از این روش‌ها است. مزیت سنتز نانو ذرات توسط پرتو در هیدروژل شامل امکان تولید نانو ذرات هم‌زمان با فرایند استریلیزاسیون و شبکه‌ای شدن هیدروژل، کنترل بهتر اندازه ذرات، سهولت انجام کار و عدم استفاده از آغازگر و عوامل شبکه‌کننده، ایمن بودن و غیر سمی بودن فرآیند می‌باشد (۹، ۱۳).

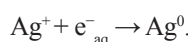
ذرات فلزی در حالت پراکنده پایداری کمی دارند، به ویژه ذرات کوچک بسیار ناپایدارند و تمایل به تجمع و کلوخه شدن دارند. یکی از روش‌های جلوگیری از تجمع ذرات، جذب آن‌ها توسط مولکول‌هایی مانند پلی‌مرها در سطح ذرات است تا به شکل لایه‌ای محافظ، ذرات را احاطه کنند. برای تهیه AgNPs نیز اغلب از این روش استفاده می‌شود، پلی‌مرهای زیادی برای پایدارسازی محلول کلوییدی نانونقره استفاده شده‌اند که از این میان می‌توان به پلی‌مرهای وینیلی با گروه‌های قطبی مانند پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و پلی‌وینیل الکل (PVA) اشاره کرد. پلی‌وینیل پیرولیدون از قدرت پایدارسازی بیش‌تری نسبت به پلی‌وینیل الکل برای پایدارسازی AgNPs برخوردار است (۲).

از میان پایدارکننده‌های پلیمری نانو ذرات، PVP یک یکنواخت‌ساز عالی است که به دلیل ساختار خاص خود خواص محافظتی خوبی برای نانو ذرات نشان می‌دهد. PVP یک هموپلیمر با اسکلت پلی‌وینیل است که واحدهای تکرارشونده آن شامل گروه آمید بسیار قطبی است که به آن خواص جذب‌کننده قطبی و آب دوستی می‌دهد و گروه متیلن که به پلیمر خواص آب‌گریزی می‌دهد. نیتروژن و اکسیژن در گروه‌های قطبی تمایل زیادی به یون‌ها و نانو ذرات نقره دارند (۵).

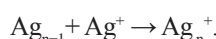
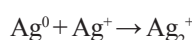
در این روش، پرتودهی با الکترون سبب ایجاد واکنش‌های شیمیایی و فرایندهای شکست در محلول PVP و  $AgNO_3$  می‌شود شامل:



الکترون‌های هیدراته احیاءکننده‌های قوی هستند.  $e^{-}_{aq}$  سبب احیای یون‌های نقره به اتم‌های نقره  $Ag^0$  می‌شوند:



اتم‌های نقره می‌تواند با یون‌های  $Ag^+$  برخورد کنند و  $Ag_2^+$  تولید کند که به طور پیش‌رونده منجر به تشکیل نانوذرات در محلول، از طریق واکنش‌های زیر می‌شود:



<sup>1</sup>BASF

**آزمون تورم:** نمونه های هیدروژل به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط درون آب مقطر قرار داده شد. پس از گذشت ۴۸ ساعت و ثابت شدن وزن نمونه ها، نمونه در حالت متورم توزین گردید. سپس نمونه ها تحت خلاء و حرارت خشک و توزین شد. میزان تورم از رابطه (۲) محاسبه گردید (۱).

$$(2) \text{نسبت تورم} = \frac{w_s - w_d w_s - w_d}{w_d} \times 100$$

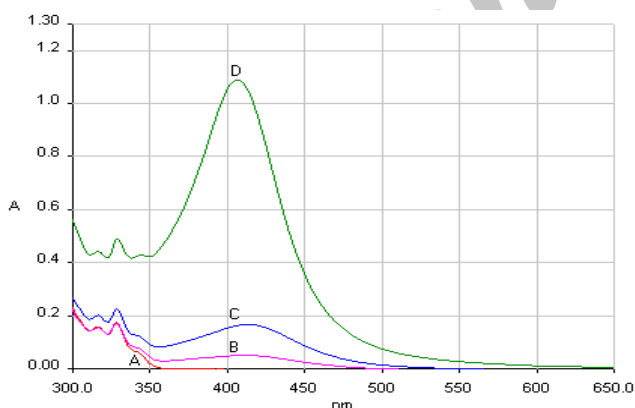
$W_d$ : وزن هیدروژل خشک پس از شستشو

$W_s$ : وزن هیدروژل متورم

**آزمون طیف سنجی مادون قرمز:** جهت تعیین ساختار شیمیایی و مقایسه گروه های عاملی هیدروژل از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز FTIR 8300 ساخت کمپانی شیمادزو<sup>۱۱</sup> استفاده شد.

**بررسی با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM):** بررسی میکروسکوپی هیدروژل حاوی نانوذره نقره با میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۱۲</sup> انجام شد.

**بررسی فعالیت ضد میکروبی:** سوسپانسیون حاوی  $10^8$  cfu/ml  $1/5 - 1/5$  مک فارلند) از کشت تازه باکتری های استافیلوکوکوس اورئوس، سودوموناس آئروژینوزا، باسیلوس سوبتی لیس و اشرشیاکلی در فسفات بافر تهیه شد. از این سوسپانسیون بر روی محیط کشت مولر هینتون آگار با روش کشت سطحی، کشت داده شد. از هیدروژل های تهیه شده حاوی نقره و شاهد (بدون نقره) تحت شرایط استریل دیسک هایی با قطر ۱ cm بریده شد و بر روی سطح محیط کشت های تلقیح شده قرار گرفت و به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $37^\circ\text{C}$  گرماگذاری شد. سپس محیطها از نظر وجود یا عدم وجود منطقه بازدارنده رشد (هاله) و قطر هاله بررسی شدند (۱۴).



شکل ۱- طیف جذبی UV-vis: A- هیدروژل خالص بدون نقره B-

هیدروژل Ag/PVP با غلظت نقره ۷۰ ppm C- هیدروژل Ag/PVP با

غلظت نقره ۱۰۰ ppm D- هیدروژل Ag/PVP با غلظت نقره ۲۰۰ ppm

نتایج آزمون منطقه بازدارنده رشد در جدول ۱ آمده است. در تمام نمونه ها هاله های بازدارنده رشد با قطر کم تر از ۱۲ میلی متر دیده شد. تصاویر مربوط به منطقه بازدارنده رشد در چهار

<sup>11</sup> Shimadzo

<sup>12</sup> EasyScan 2 controller version 2.0.1

کشت نوترینت آگار<sup>۲</sup>، مولر هینتون آگار<sup>۳</sup> و نیترات نقره از شرکت مرک تهیه شد. میکروب های مورد بررسی شامل: استافیلوکوکوس اورئوس<sup>۴</sup>، سودوموناس آئروژینوزا<sup>۵</sup>، باسیلوس سوبتی لیس<sup>۶</sup> و اشرشیاکلی<sup>۷</sup> به صورت لیوفیلیزه از موسسه تحقیق ها واکسن و سرم سازی رازی خریداری شد. از آب مقطر برای سنتز هیدروژل استفاده شد.

## روش ها

**ساخت هیدروژل حاوی نقره:** برای تهیه هیدروژل، پلی وینیل پیرولیدون به میزان ۷ درصد به آب مقطر با دمای  $80^\circ\text{C}$  اضافه شد. سپس از محلول نیترات نقره به مقادیر ۲۰۰-۱۰۰-۷۰ ppm، به صورت قطره قطره به محلول PVP اضافه شد و پس از مدت ۲ ساعت اختلاط، محلول به منظور حذف اکسیژن گاززدایی شد. حجم مشخصی از محلول اولیه هیدروژل در پتری دیش ریخته شد. نمونه ها در دز ۳۳ kGy پرتو دهی شدند. از سیستم دزیمتری تری استات سلولز (CTA) به منظور اندازه گیری دز جذبی هیدروژل های پرتو دهی شده استفاده گردیده است. این سیستم مشتمل بر فیلم دزیمترهای CTA و دستگاه اسپکتروفتومتر می باشد. دزیمتری در این سیستم بر پایه ی تغییرات خواص جذب اپتیکی فیلم CTA در نزدیکی ناحیه ی فرابنفش تعبیه شده است. پس از آماده سازی، نمونه ها فیلم گذاری شده و در دزهای مورد نظر توسط پرتوهای الکترون ناشی از شتاب دهنده ی رودوترون<sup>۸</sup> مدل TT200، پرتو دهی شده اند.

**اسپکتروسکوپی UV-vis:** جهت بررسی وجود نانو ذرات نقره در شبکه هیدروژل، از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-vis مدل 25 لامبدا<sup>۹</sup> ساخت شرکت پرکین المیر<sup>۱۰</sup> استفاده شد.

**اندازه گیری کسر ژل:** نمونه های هیدروژل به مدت ۲۴ ساعت در آون خلاء تحت دمای  $60^\circ\text{C}$  تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. سپس توزین گردید. پس از آن نمونه ها در دمای اتاق در آب مقطر تحت استخراج قرار گرفت. پس از گذشت ۸ ساعت، نمونه ها از آب مقطر خارج شد و تحت خلاء و حرارت خشک و توزین گردید. درصد ژل نمونه ها از رابطه (۱) محاسبه شد (۱۳).

$$(1) \text{کسر ژل} = \frac{w_d w_d}{w_i w_i} \times 100 = \text{کسر ژل}$$

$W_d$ : وزن هیدروژل خشک شده پس از شست و شو

$W_i$ : وزن هیدروژل خشک شده پس از پرتو دهی

2 Nutrient agar

3 Muller Hinton agar

4 Staphylococcus aureus

5 Pseudomonas aeruginosa

6 Bacillus subtilis

7 Escherichia coli

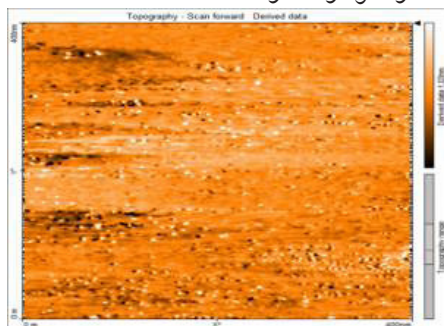
8 Rhodotron

9 Lambda

10 Perkin Elmer

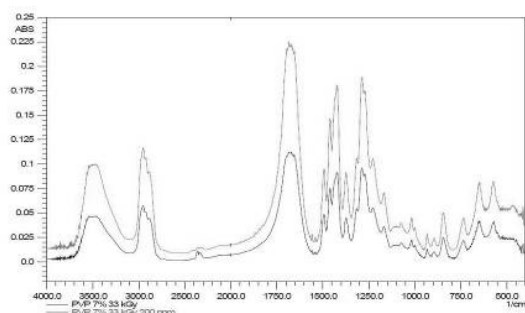
تازه های بیوتکنولوژی سلولی - مولکولی دوره ششم، شماره بیست و دو - بهار ۱۳۹۵، سنتز نانو ذرات نقره ...

باکتری استافیلوکوکوس اورئوس، سودوموناس آئروژینوزا، باسیلوس سوبتیلیس و اشرشیاکلی در شکل ۲ آمده است.



شکل ۳- تصویر AFM از AgNPs در هیدروژل Ag/PVP با غلظت ۱۰۰ ppm، وجود نانوذرات نقره را نشان می دهد.

جهت بررسی برهم کنش بین مولکول های PVP و AgNPs، اسپکتروسکوپی FTIR بر روی نمونه خشک شده در دمای اتاق PVP خالص و نانوکامپوزیت Ag/PVP انجام شد. طیف جذبی IR، PVP خالص و نانوکامپوزیت Ag/PVP با غلظت ۲۰۰ ppm نقره در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- طیف FTIR در محدوده ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ هیدروژل Ag/PVP با غلظت نقره ۲۰۰ ppm (A) و هیدروژل خالص (B).

نتایج آزمون تورم و درصد ژل هیدروژل Ag/PVP و هیدروژل بدون نقره در جدول ۲ آمده است.

مشخصات نمونه	درصد ژل	تورم (%) نسبت به حالت خشک
PVP + Ag(0 ppm)	92	12.05
PVP + Ag (70ppm)	93	12.44
PVP + Ag (100ppm)	94	12.54
PVP + Ag (200ppm)	93	12.24

جدول ۲- نتایج تورم و درصد ژل هیدروژل Ag/PVP در غلظتهای مختلف نقره و هیدروژل بدون نقره.

## بحث

تشکیل AgNPs در شبکه هیدروژل سبب ظهور رنگ زرد می شود. در اسپکتروسکوپی UV-vis حضور AgNPs در شبکه ماکرومولکولی ژل بوسیله طیف UV-vis و داشتن ماکزیمم جذب در طول موج ۴۰۵ نانومتر تأیید شد. در این طول موج طیف پیک تیزی را نشان می دهد. خواص نوری نانو ذرات فلزی به شدت تحت تأثیر نوسانات الکترونی نوار رسانش نانو ذرات قرار دارد.

غلظت نیترات نقره	۷۰ ppm	۱۰۰ ppm	۲۰۰ ppm	۰ ppm
سودوموناس آئروژینوزا	+++	+++	+++	-
باسیلوس سوبتیلیس	+	+	+	-
استافیلوکوکوس اورئوس	++	++	++	-
اشرشیاکلی	+	+	+	-

+ هاله کوچک ، ++ هاله متوسط ، +++ هاله بزرگ

جدول ۱- اثر هیدروژل PVP/gA بر روی میکروب ها در غلظت های مختلف نقره .



شکل ۲- هاله بازدارنده رشد در اطراف هیدروژل Ag/PVP با غلظت نقره ۷۰ و ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm و هیدروژل خالص (شاهد) در کشت های باکتری های استافیلوکوکوس اورئوس (ردیف اول)، باسیلوس سوبتیلیس (ردیف دوم)، سودوموناس آئروژینوزا (ردیف سوم)، و اشرشیاکلی (ردیف چهارم).

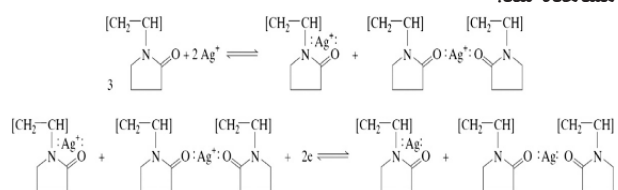
نانوکامپوزیت Ag/PVP با غلظت ۱۰۰ ppm با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شد. تصویر AFM از AgNPs در شکل ۳ نشان داده شده است.

در تماس با زخم در کنترل عفونت به همان اندازه موفق هستند. (۱۱)

طیف جذبی IR بدست آمده از اسپکتروسکوپی FTIR، PVP خالص و نانوکامپوزیت Ag/PVP با غلظت ۲۰۰ ppm نقره در شکل ۴ نشان داده شده است. موقعیت پیکها در PVP خالص و نانوکامپوزیت Ag/PVP تفاوت کمی دارد. یکی از این تغییر مکانها مربوط به تغییر مکان باند گروه کربونیل آمید از  $1660\text{ cm}^{-1}$  در PVP خالص به  $1670\text{ cm}^{-1}$  در Ag/PVP است که این افزایش عدد موج جذب  $\text{N-C=O}$ ، ممکن است بدلیل تضعیف پیوند، به علت دادن جفت الکترون نیتروژن یا اکسیژن PVP به اربیتال خالی AgNPs باشد. هم چنین در موقعیت پیکهای  $1492\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش نیتروژن سوم،  $1372\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش گروه  $\text{NO}_3^-$  و  $1285\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش گروه N-OH تغییر مکان دیده می شود که دلیل آن را می توان پیوند کئوردینانس بین اتم نیتروژن در PVP و AgNPs دانست. Jovanovic و همکاران، Wang و همکاران در کاری تحقیقاتی بر روی تشکیل نانوذرات به نتایج مشابهی دست یافتند (۱۵،۱۰). تمام تفاوت های نشان داده شده بین دو طیف حاکی از تشکیل کئوردینانس بین اتم نیتروژن و اکسیژن PVP و AgNPs می باشد که واکنشها در شکل ۵ نشان داده شده است.

به دلیل ممانعت فضایی حلقه پیرولیدون، اندازه AgNPs، نوع کئوردینانس را تعیین می کند. از طرف دیگر، به دلیل این که الکترون گاتیویته نیتروژن نسبت به اکسیژن کمتر است و میل به الکترون دهنده در نیتروژن بیشتر از اکسیژن است ذرات با ابعاد کمتر از ۵۰ نانومتر، بدون توجه به ممانعت فضایی، با نیتروژن پیوند برقرار می کنند ولی در ذرات با ابعاد بزرگتر، اثر فضایی حلقه تأثیرگذارتر است و پیوند بین AgNPs و اکسیژن رخ می دهد. با توجه به اینکه ابعاد نانو ذرات نقره که در این تحقیق سنتز شده به طور تقریبی ۵ nm می باشد می توان نتیجه گرفت که مکان اصلی کئوردینانس، بین AgNPs و نیتروژن حلقه پیرولیدون است. (۱۵،۱۰)

**بررسی میکروسکوپی نانوکامپوزیت Ag/PVP:** نانوکامپوزیت Ag/PVP با غلظت ۱۰۰ ppm با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بررسی شد و ذراتی با ابعاد ۵ نانومتر و به صورت مجزا مشاهده شد.



شکل ۵: پیوند کئوردینانس امکان پذیر بین PVP و AgNPs.

این نوسانات جمعی پلاسمون سطحی شناخته می شود. زمانی که نیروی الکترونی خارجی (مانند نور یا پرتو الکترونی) به نانو ذرات برخورد می کند، توزیع بار الکترونی مختل و از مدار خارج می شود و سپس به حالت طبیعی باز می گردد. عامل بازگشت این نوسان تمایل نیروی کولنی میان هسته و الکترون هاست. (۲) نتایج تحقیقات نشان می دهد پیک جذبی در طول موج ۴۰۵ نانومتر مربوط به رزونانس پلاسمون سطحی نانو ذرات نقره کروی است. تحقیقات انجام شده توسط Jovanovic و همکاران (۲۰۱۱)، Krkljes و همکاران (۲۰۰۷) بر این مطلب اشاره دارد. (۱۰) طیف جذبی UV-vis هیدروژل Ag/PVP و PVP خالص در شکل ۱ آمده است. در هر سه غلظت ۲۰۰ ppm و ۱۰۰ و ۷۰ نقره طیفها در ناحیه ۴۰۵ نانومتر جذب ماکزیمم دارند و افزایش شدت پیک جذبی با افزایش غلظت دیده می شود که نشان دهنده افزایش تعداد نانو ذرات نقره است و باریک بودن پهنای منحنی جذب و وجود پیک تیز نشان دهنده پراکندگی کم اندازه ذرات است. (۱۲) بیشترین تعداد AgNPs در غلظت ۲۰۰ ppm با توزیع پراکندگی بسیار کم دیده می شود. در غلظت های ۱۰۰ ppm و ۷۰ پراکندگی اندازه ذرات بیشتر است ولی با توجه به محدوده جذب، ذرات در ابعاد نانو می باشند. این نتایج با نتایج کار انجام شده توسط Jovanovic و همکاران مطابق می باشد. (۱۰)

نتایج آزمون های ضد میکروبی که در جدول شماره ۱ آمده، نشان می دهد تمام نمونه ها هاله های بازدارنده رشد با قطر کمتر از ۱۲ میلیمتر دارند که حاکی از تأثیر باکتریوساید AgNPs بر روی تمام باکتری های مورد آزمون می باشد. هیدروژل Ag/PVP بر سودوموناس آئروژینوزا و سپس استافیلوکوکوس اورئوس بیشترین بازدارندگی و بر باسیلوس سوبتیلیس و اشرشیاکلی کمترین بازدارندگی را دارد. کم بودن قطر هاله نشان می دهد میزان رهائش نقره از هیدروژل Ag/PVP کم می باشد و نتایج آزمون رهائش نقره نیز این مطلب فوق را تأیید می کند. هیدروژل تنها اثر ضد میکروبی خود را در مرز بین محیط کشت و هیدروژل و در محدوده کمی از اطراف آن اعمال می کند. به عبارت دیگر عملکرد هیدروژل به صورت انفعالی است و می تواند با جذب مایع و باکتری از سطح محیط کشت در داخل ساختار خود و مواجهه با نقره تأثیرگذار باشد. (۶،۴) همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود تفاوت معنی داری بین بازدارندگی در سه غلظت نقره دیده نشد که می تواند مربوط به عدم رهائش نقره در هر سه غلظت باشد. بنابر تحقیقات انجام شده پانسمان های زخم که در ساختار خود نقره دارند و رهائش نقره به محیط اطراف خود ندارند در مقایسه با پانسمان های با رهائش AgNPs زیاد، شاید در محیط کشت فعالیت ضد میکروبی کمتری داشته باشند ولی

تورم و درصد ژل PVP خالص و نانوکامپوزیت Ag/PVP تفاوت چشم گیری نداشت و افزایش کمی را نشان داد. به احتمال زیاد حضور ذرات نقره تأثیر چندانی در ساختار هیدروژل نداشته است. هر چند که در مطالعه‌ای که Jovanovic و همکاران انجام دادند افزایش در میزان تورم مشاهده شده بود و دلیل آن را مربوط به مقادیر مختلف بارهای سطحی نانو ذرات نقره در طی احیاء یون‌های نقره به نانو ذرات در فرآیند تشکیل نانو ذرات و تأثیر این تغییرات بر میزان باز شدن شبکه هیدروژل دانسته‌اند. (۹)

## نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از اسپکتروسکوپی UV-vis و AFM تولید نانو ذرات نقره با ابعاد تقریبی ۵ نانومتر و با توزیع اندازه کم را در ماتریس پلیمر Ag/PVP نشان داد و نتایج FTIR تعیین کرد که مکان اصلی کئوردینانس، بین AgNPs و نیتروژن حلقه پیرولیدون می‌باشد. خصوصیات تورم و درصد ژل هیدروژل PVP خالص و نانوکامپوزیت Ag/PVP تفاوتی نشان نداد. آزمون‌های میکروبی خاصیت ضد میکروبی هیدروژل را در سطح تماس و در منطقه کمی از اطراف هیدروژل نشان داد. در مجموع در این تحقیق به این نتیجه دست یافتیم که پرتو دهی با الکترون روشی مناسب برای تولید نانو ذرات نقره در درون ماتریس هیدروژل PVP می‌باشد و توانایی تولید نانو ذرات نقره در ماتریس پلیمر هم زمان با فرایند استریلیزاسیون، تکنیک پرتو دهی را برای کاربردهای پزشکی جذاب می‌سازد.

## سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از زحمات آقای محمد رضا پارسایان مسئول آزمایشگاه طیف سنجی مادون قرمز تقدیر و تشکر می‌نمایند.

## منابع

- ۱- طالقانی ف، یارایی ر، صادقی ر، حقگو ر، رضوانی م. بررسی سمیت سلولی نانوسیلور بر رده سلولهای اپی تلیال در شرایط آزمایشگاهی. مجله دانشکده دندانپزشکی دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، ۱۳۹۲؛ دوره ۳۱، شماره ۴: ۲۲۶-۲۲۰.
- ۲- علی محمدی ف، منتظر م، شمعی ع، رحیمی م. ک. سنتز نانو ذرات نقره روی پارچه پنبه‌ای با استفاده از پلی وینیل پیرولیدون به عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده. مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۱۳۹۱؛ شماره چهارم: ۲۶۵-۲۷۵.
- 3- Abd El-Mohdy, Ghanem S. Biodegradability, antimicrobial activity and properties of PVA/PVP hydrogels prepared by  $\gamma$ -irradiation. *J Polym Res*, 2009; 16: 1-10.
- 4- Bařterzi Y, Ersoz G, Sarac G, Sari A, Demirkan F. In-vitro comparison of antimicrobial efficacy of various wound dressing materials. *Wounds*, 2010; 22 (7): 165-170.
- 5- Bogle KA, Dhole SD, Bhoraskar VN. Silver nanoparticles: synthesis and size control by electron irradiation. *Nanotech*, 2006; 17: 3204-3208.
- 6- Bradshaw CE. An in vitro comparison of the antimicrobial activity of honey, iodine and silver wound dressings. *BioHorizons oxfo j*, 2011; 4(1): 61-70.
- 7- Chen P, Song L, Liu Y, Fang Y. Synthesis of silver nanoparticles by  $\gamma$ -ray irradiation in acetic water solution containing chitosan. *Radiat Phys Chem*, 2007; 76: 1165-1168.
- 8- Gunasekaran T, Nigusse T, Dhanaraju M D. Silver nanoparticles as real topical bullets for wound healing. *J Am Coll Clin Wound Spec*, 2012, 3, 82-96.
- 9- Jovanovic Z, Krkljes A, Stojkovska J, Tomic S, Obradovic B, Miskovic-Stankovic V, Kacarevic-Popovic Z. Synthesis and characterization of silver/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogel nanocomposite obtained by in situ radiolytic method. *Radiat Phys Chem*, 2011; 80: 1208-1215.
- 10- Jovanovic Z, Radosavljevic A, Siljegovic M, Bibic N, Miskovic-Stankovic V, Zorica Kac arevic Z. Structural and optical characteristics of silver/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Nano systems synthesized by  $\gamma$ -irradiation. *Radiat Phys Chem*, 2012; 81: 1720-1728.
- 11- Leaper DJ. Silver dressings: their role in wound management. *Int Wound J*, 2006; 3(4): 282-294.
- 12- Malina D, Kupiec AS, Wzorek Z, Kowalski Z. Silver nanoparticles synthesis with different concentrations of Polyvinyl Pyrrolidone. *Dig J Nanomater Bios*, 2012; 7(4): 1527-1534.
- 13- Singh R, Singh D. Radiation synthesis of PVP/alginate hydrogel containing nanosilver as wound dressing. *J Mater Sci*, 2012; 23: 2649-2658.
- 14- Tkachenko O, Andreas Karas J. Standardizing an in vitro procedure for the evaluation of the antimicrobial activity of wound dressings and the assessment of three wound dressings. *J Antimicrob Chemother*, 2012; 67: 1697-1700.
- 15- Wanga H, Qiaoa X, Chena J, Wanga X, Ding S. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles. *Mater Chem*, 2005; 94: 449-453.