

УДК 546.57:54.05

Марійчук Р., к.х.н., доц.; Біркнерова В., магістер, аспір.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ СРІБНИХ НАНОЧАСТИНОК ЗА ДОПОМОГОЮ РОСЛИННИХ ЕКСТРАКТІВ

Кафедра екології, Факультет гуманітарних та природничих наук, Пряшівський університет в Пряшеві, вул. 17-го Листопада 1, 08116, м. Пряшів, Словаччина;
e-mail: mariychuk@ukr.net

Вступ

Інтерес до наночастинок металів пов'язаний з їх незвичними фізико-хімічними та біологічно-активними властивостями. Електричні, оптичні, каталітичні та магнітні властивості наночастинок сильно відрізняються від властивостей добре відомих металів, що призвело до швидкого розвитку методів синтезу наночастинок. До цих методів слід віднести електрохімічне відновлення, фотохімічне відновлення, термічне випаровування та інші фізичні і хімічні методи. Хімічні методи поєднують в собі процеси відновлення катіонів металів разом з стабілізацією наночастинок, тобто запобіганню їх укрупненню.

Природа є багатим джерелом сировини для біосинтезу наночастинок, що пов'язано з різноманіттям флори і фауни (наприклад, рослини, організми, мікроорганізми і т.д.) На протязі останніх років, методи біосинтезу наночастинок металів за допомогою рослин, водоростей, грибів та бактерій використовуються як альтернативні до стандартних хімічних через їх низьку вартість, енергоефективність та відсутність необхідності використання токсичних стабілізуючих агентів та розчинників [1-3].

Різнманітні методи синтезу наночастинок металів з використанням рослинних екстрактів описано в літературі [4]. Рослинні екстракти одночасно містять у обидва компоненти, які необхідні для утворення наночастинок – відновники для відновлення катіонів металів до атомів металів і поверхнево-активні речовини для стабілізації наночастинок і запобіганню їх укрупненню. Однак до цього часу відсутня уніфікована

методика оптимального синтезу. Розходяться також думки стосовно оптимальної рослинної сировини. У більшості випадків, перевагу надають екстрактам листя легкодоступних і дешевих рослин.

Метою даного є дослідити процес утворення наночастинок срібла методом з використанням водних екстрактів меліси (*Melissa officinalis* L.) та м'яти (*Menta piperita*).

Експериментальна частина

В якості рослинної сировини використовували сухе листя меліси (*Melissa officinalis* L.) та м'яти (*Menta piperita*) від ПрАТ «Ліктрави» (м. Житомир, Україна). В якості джерела катіонів срібла використовували нітрат срібла (Sigma) класу «ч.д.а.».

Рослинні екстракти готували шляхом мацерації 20 г сухої рослинної сировини в двократно дистильованій воді при температурі 60 °C протягом 5 хвилин. Екстракт відділяли від рослинного матеріалу фільтруванням через фільтрувальний папір Whatman №1. Фільтрат зберігали у замороженому стані до використання у подальших дослідях.

Синтез наночастинок срібла здійснювали змішуванням 0.5 мл рослинних екстрактів з 20 мл розчинів нітрату срібла різних концентрацій при неперервному перемішування при кімнатній температурі.

Процес утворення наночастинок срібла досліджували методом УФ-спектроскопії за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-1800.

ІЧ-спектри розчинів одержували на спектрометрі IR-Prestige-21, Shimadzu) з використанням ATR приставки MIRacle в інтервалі 4000-750 cm^{-1} з швидкістю сканування 1 cm^{-1}/s .

Результати та їх обговорення

Варіюючи склад екстракту та умови синтезу (концентрація, рН, температура, час і т.д.), можна впливати на властивості наночастинок срібла. Окрім їх розміру, важливим фактором є форма частинок. Відомо, що в залежності від складу екстракту та часу реакції, вдається одержати сферичні, кубічні, гексагональні чи ромбічні частинки. В роботі [5] зроблено спробу системазувати вплив часу реакції на форму наночастинок і виявлено, що в перші 4 години нано частинки мають переважно сферичну форму. Далі відбувається їх укрупнення і можуть утворюватися частинки інших форм, які залежить від складу екстракту.

Процес відновлення катіонів срібла різними рослинними екстрактами спостерігали візуально та досліджували методом УФ спектрофотометрії. Є вже добре відомим, що наночастинки срібла забарвлюють розчин в жовто-коричневий колір. Зразки, що містять нітрат срібла та екстракти м'яти і меліси починають змінювати забарвлення вже після кількох хвилин. Світло-коричневий колір екстрактів змінюється на інтенсивно жовто-коричневий, що характерно для наночастинок срібла. Візуальне порівняння інтенсивності забарвлення розчину дозволяє стверджувати, що утворення наночастинок срібла при взаємодії нітрату срібла в екстрактом м'яти відбувається помітно швидше, ніж з екстрактом меліси. Про це свідчить стрімка зміна забарвлення розчину.

Кількісно охарактеризувати динаміку утворення наночастинок срібла дозволяють УФ-спектроскопія. Достеменно відомо, що поява наночастинок срібла у розчині супроводжується виникненням максимуму поглинання при 438 см^{-1} у УФ-спектрах завдяки плазмонному резонансу (Рис. 1).

На Рис. 1 показано зміни УФ-спектрів розчинів наночастинок срібла синтезованих з водних екстрактів меліси (*Melissa officinalis* L.), б) та м'яти (*Menta piperita*) через 5 хв, 30 хв, 60 хв, 90 хв та 120 хв після початку реакції. Зростання інтенсивності піку при 438 см^{-1} свідчить про зростання концентрації наночастинок. Оскільки, в усіх зразках концентрація нітрату срібла була однаковою, зростання поглинання при 438 см^{-1} через

однакові інтервали часу дають уявлення про відмінності швидкостей реакції.

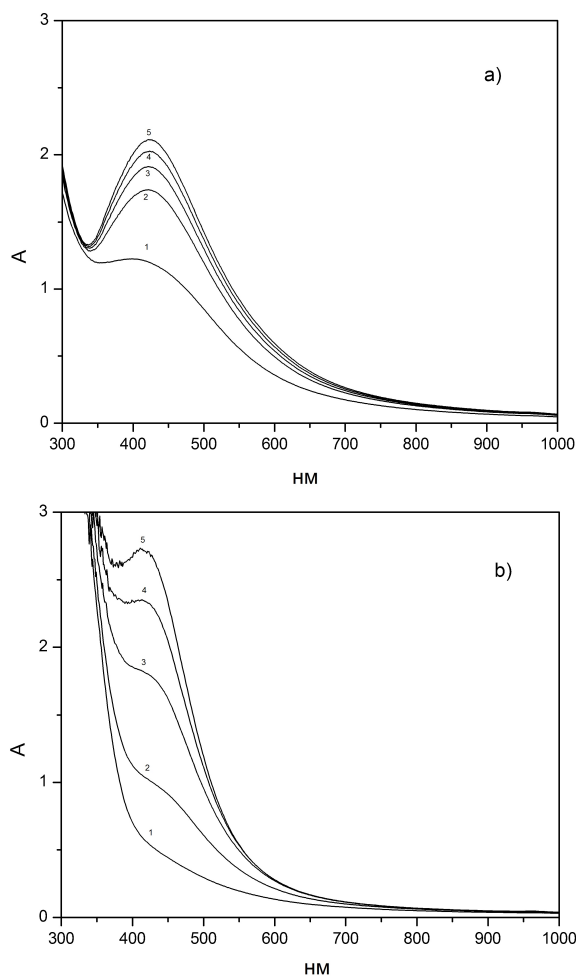


Рис. 1. УФ спектри розчинів наночастинок срібла синтезованих з водних екстрактів: а) меліси (*Melissa officinalis* L.), б) м'яти (*Menta piperita*) через 1 - 5 хв, 2 - 30 хв, 3 - 60 хв, 4 - 90 хв та 5 - 120 хв після початку реакції.

З спектрів видно, швидкість утворення наночастинок срібла в екстракті срібла відбувається швидко вже на початку взаємодії. Концентрація наночастинок в екстракті м'яти помітно перевищує їх концентрацію в екстракті меліси.

Досліджено ІЧ-спектри наночастинок (Рис. 2). Для цього, розчин центрифугували (12000 об./хв.) протягом 30 хв. Екстракт над осадом наночастинок видаляли, осад промивали дистильованою водою і знову центрифугували до повного знебарвлення розчину над осадом наночастинок.

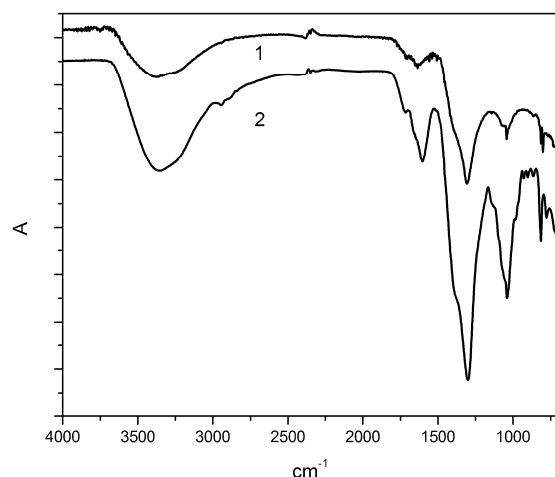


Рис. 2. ІЧ-спектри розчинів срібних наночастинок одержаних з екстрактів: 1 – м'яти; 2 – меліси.

Амідним групам відповідають полоси поглинання при $1651\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ та $1520\text{--}1537\text{ cm}^{-1}$, які можуть належати протеїнам, що стабілізують наночастинок. Вважається, що саме через їх присутність, синтез наночастинок з екстрактів рослин є можливим [6]. Зв'язкам С-Н в альдегідах приписують полоси поглинання при 2910 cm^{-1} . Ці зв'язки показують наявність сполук групи терпеноїдів у водних екстрактах. Зв'язки при 2963 , 2926 та 2858 cm^{-1} відповідають асиметричним і симетричним коливанням в метиленових групах. Широка полоса поглинання при 3384 cm^{-1} відповідає зв'язкам О-Н.

Висновки

Наночастинок срібла синтезовано прямою взаємодією нітрату срібла з екстрактами рослин у водному розчині без застосування додаткових синтетичних токсичних матеріалів. Тому цей метод синтезу відповідає усім вимогам, що ставляться до «зеленого» синтезу. Одержані наночастинок досліджено методами УФ- та ІЧ- спектроскопії.

Список використаних джерел

1. Khan Mu., Khan Me., Adil S.F., Tahir M.N., Tremel W., Alkhatlan H.Z., Al-Warthan A., Siddiqui M.R.H. Green synthesis of silver nanoparticles mediated by *Pulicaria glutinosa* extract. *Intern. J. Nanomedicine*. 2013, 8, 1507-1516.
2. He Y., Du Z.Y., Lv H.B., Jia Q.F., Tang Z.K., Zheng X., Zhang K., Zhao F.H. Green synthesis of silver nanoparticles by *Chrysanthemum morifolium* Ramat. extract and their application in clinical ultrasound gel. *Intern. J. Nanomedicine*. 2013, 8, 1809-1815.
3. Mohan Y.M., Raju K.M., Sambasivudu K., Singh S., Sreedhar B. Preparation of Acacia-stabilized silver nanoparticles: a green approach. *J. Appl. Polymer Sci.* 2007, 106, 3375-3381.
4. Kumar V., Kumar Y.S. Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications. *J. Chem. Tech. Biotechn.* 2009, 84, 151-157.
5. Akhtar M.S., Panwar J., Yun Y.S. Biogenic synthesis of metallic nanoparticles by plant extracts. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2013, 1, 591-602.
6. Zayed M.F., Eisa W.H., Shabaka A.A. Malva parviflora extract assisted green synthesis of silver nanoparticles. *Spectrochim. Acta Part A. Mol. Biomol. Spectr.* 2013, 98, 423-428.

Стаття надійшла до редакції: 22.10.2014.

INVESTIGATION OF SILVER NANOPARTICLES FORMATION FROM PLANTS EXTRACTS

Mariychuk R., Birknerova V.

In the present study, we report the results of the kinetic studies of the green synthesis of silver nanoparticles in water at ambient conditions using the extracts of balm and peppermint. Silver nanoparticle synthesis was evaluated using UV-vis spectroscopy. The reaction velocity was studied by observation of the characteristic surface plasmon resonance band for silver nanoparticles, centred at 438 nm.