

RAPORT DE ACTIVITATE

Optimizarea procesului de fabricație a nanoparticulelor de oxid de zinc

Cercetător postdoctoral:

Ș.l. Dr. Ing. Vladimir Lucian ENE

Coordonator:

Prof. Dr. Ing. Ecaterina ANDRONESCU

Decembrie 2021

CUPRINS

1.	Noțiuni introductive	2
1.1.	Obiectivul general	2
1.2.	Oxid de zinc – generalități	3
1.3.	Metoda hidrotermală în câmp de microunde.....	5
2.	Materiale și metode.....	7
2.1.	Metoda de sinteză a nanoparticulelor de ZnO	7
2.2.	Metode de caracterizare	10
3.	Rezultate și discuții	11
	Concluzii	17
	Bibliografie	19

1. Noțiuni introductive

1.1. Obiectivul general

Infecțiile bacteriene reprezintă o problemă serioasă de sănătate, putând duce la complicații economice și sociale. De exemplu, infecțiile cauzate de *Shigella flexneri* provoacă 1,5 milioane de decese anual, cauza fiind alimentele și băuturile contaminate de aceste bacterii. Astfel, dezvoltarea de noi agenți antibacterieni împotriva tulpinilor de bacterii, în principal celor care contaminatează alimentele, precum *Escherichia coli*, *Campylobacter jejuni*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterococcus faecalis*, *Salmonella* și *Clostridium perfringens*, a devenit o necesitate

Oxidul de zinc a fost “recunoscut în general ca sigur” de către Administrația de Alimente și Medicamente (FDA) din SUA și prezintă o toxicitate minimă pentru oameni. Organizația Mondială a Sănătății (OMS) sugerează că fiecare ființă umană are dreptul să beneficieze de cele mai eficiente, ieftine, sigure și ușoare tehnici de vindecare a bolilor. Datorită raportului mare dintre suprafață și volum, care permite interacțiunile strânse cu membranele microbiene, nanoparticulele (NP) de ZnO au capacitatea de a inhiba creșterea bacteriilor Gram-negative și a celor Gram-pozitive. Bacteriile Gram-pozitive, inclusiv *S. aureus*, *Streptococcus pyogenes* și *Enterococcus faecalis*, au arătat o inhibare a creșterii bacteriene de 95% în prezența nanoparticulelor de oxid de zinc. Cercetările privind nanostructurile bazate pe ZnO au atras o atenție considerabilă în ultimii ani ca material multifuncțional datorită proprietăților sale versatile, cum ar fi absorbția UV în apropierea emisiilor UV și vizibile (verde, albastru și violet), transparență optică, conductivitate electrică, piezoelectricitate și proprietăți antibacteriene. De aceea, nanoparticulele de oxid de zinc au o gamă largă de aplicații în senzori, medicamente, produse cosmetice, dispozitive optice și electrice, dispozitive fotovoltaice și celule solare [1]. Astăzi ZnO NP sunt utilizate pe scară largă în creme antibacteriene, loțiuni și creme solare, unguente și deodorante.

Aceste nanoparticule pot inhiba creșterea microbiană prin diferite mijloace. Cele mai comune mecanisme sunt producerea de specii reactive de oxigen la suprafața oxidului de zinc, precum apa oxigenată și superoxid, precum și eliberarea ionilor de zinc [2-3]. Cu cât dimensiunea particulelor de ZnO este mai mică, cu atât suprafața specifică este mai mare, numărul de atomi de la suprafață este mai mare, iar capacitatea de adsorbție este puternică. Prin urmare, este mai ușor să ajungă la suprafața bacteriei, producând deteriorarea membranei celulare și a moleculelor mari din celulă.

Obiectivul proiectului propus constă în dezvoltarea unui protocol optimizat de sinteză a nanoparticulelor de oxid de zinc, în vederea maximizării eficienței sale antimicrobiene, contribuind la reducerea numărului de infectări cu patogeni rezistenți la antibiotice.

1.2. Oxid de zinc – generalități

Oxidul de zinc este un semiconductor, având o bandă interzisă largă de aproximativ 3.4 eV și o energie mare de legare a excitonului de 60 meV, caracteristici care îl fac stabil la temperatura camerei. Semiconductorii binari II-IV cristalizează în structuri cubice zinc-blendă sau wurtzite hexagonale unde fiecare anion este înconjurat de 4 cationi situați la colțurile unui tetraedru. Această structură tetraedrică este caracteristică legăturii ionice dintre atomii hibridizați sp^3 .

Oxidul de zinc poate avea structură hexagonală de tip wurtzite, structură cubică de tip zinc-blendă sau de tip rock-salt (figura 1). Structura rock-salt poate fi obținută doar la presiuni ridicate, iar cea de tip zinc-blendă poate fi stabilizată prin creșterea epitaxială pe substraturi cubice. Spre deosebire de alți semiconductori II-IV, precum ZnS care poate apărea atât cu structură zinc-blendă cât și structură wurtzite, în cazul ZnO structura wurtzite este cea mai întâlnită și stabilă [4].

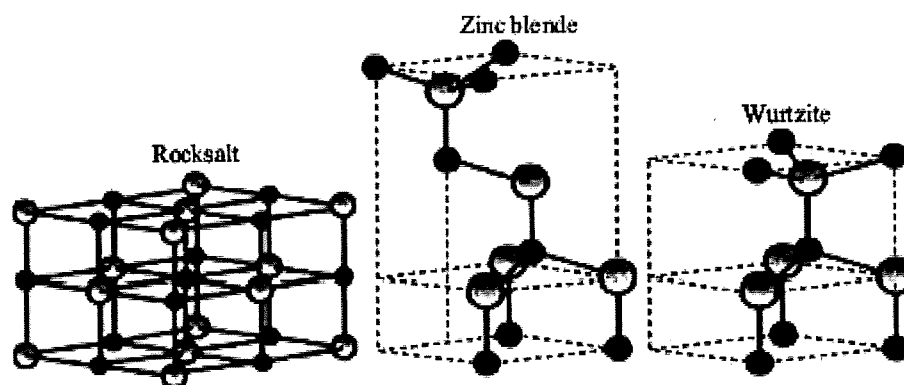


Figura 1. Structurile cristaline oxidului de zinc [5]

Structura wurtzite aparține grupului spațial hexagonal $P6_3mc$ în notația Hermann-Mauguin având parametrii de rețea $a = 3.2499$ și $c = 5.2066$ [4]. Fiecare atom tetraedric Zn este înconjurat de patru atomi de oxigen și invers (figura 2).

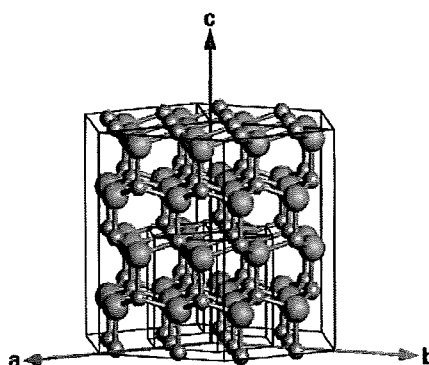


Figura 2. Structura cristalină a ZnO hexagonal [4]

Chiar dacă oxidul de zinc prezintă o bandă interzisă largă și o energie mare de legare a excitonilor, el poate absorbi o fracțiune mai mare a spectrului UV și prezintă o performanță

fotocatalitică mai mare decât TiO_2 în fotodegradarea poluanților organici, mobilitatea electronilor de ZnO ($200\text{-}300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) este mult mai mare decât cea a TiO_2 ($0.1\text{-}4.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), lucru care accelerează transferul de electroni și contribuie astfel la eficiența cuantică ridicată. Poziția benzii de valență a ZnO este mai mică decât cea a benzii de valență de TiO_2 ; prin urmare, potențialul de oxidare al radicalului hidroxil generat de ZnO este mai mare decât cel al radicalului hidroxil produs de TiO_2 . Prin urmare, performanța fotocatalitică a ZnO în poluanții degradanți este de obicei mai mare decât cea a TiO_2 . Cu toate acestea, lungimea benzii interzise largi permite ca ZnO să absoarbă doar lumina UV ($\sim 4\%$ din spectrul solar), dar nu și lumina vizibilă ($\sim 43\%$ din spectrul solar) [6].

Procesul de fotocataliză, evidențiat în figura 3, apare atunci când fotocatalizatorul de ZnO este iradiat de radiație electromagnetică cu energie mai mare decât energia benzii interzise. Absorbția energiei luminoase declanșează separarea sarcinilor și excitarea electronilor de la banda de valență la banda de conducție, lăsând goluri în banda de valență. Purtătorii fotogenerați e^-/h^+ se deplasează apoi la suprafața fotocatalizatorilor de ZnO . Simultan, e^- și h^+ suferă o recombinare, ceea ce reduce randamentul fotocatalitic. Această rată de recombinare este afectată de mai mulți factori, cei mai importanți fiind structurile fotocatalizatorilor și modificările de suprafață. Speciile e^- și h^+ reactive ajung la suprafața ZnO pentru a facilita reacțiile de oxidare și reducere care generează ROS, inclusiv anionul superoxid ($\text{O}_2^- \cdot$) și radicalul hidroxil ($\cdot \text{OH}$). Partea inferioară a benzii de conducție a ZnO ($-0,5 \text{ V}$ față de electrodul normal de hidrogen, NHE) este mai negativă decât potențialul redox al $\text{O}_2 / \text{O}_2^-$ ($-0,33 \text{ V}$ față de NHE) și prin urmare, electronii excitați pot produce $\text{O}_2^- \cdot$. În același timp, partea superioară a benzii de valență a ZnO ($+2,7 \text{ V}$ față de NHE) este mai pozitivă decât potențialul redox al $\cdot \text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ ($+2,53 \text{ V}$ față de NHE). Prin urmare, moleculele de H_2O pot fi oxidate pentru a forma radicali hidroxil. Aceste grupări radicale puternic reactive ($\cdot \text{OH}$, $\text{O}_2^- \cdot$) oxidează direct moleculele de coloranți din soluții, poluanții organici sau membranele celulelor bacteriene.

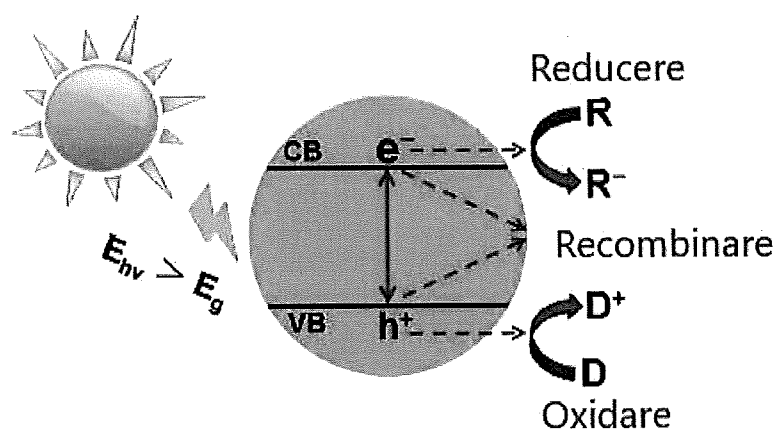


Figura 3. Mecanismul de bază al procesului de fotocataliză a ZnO ($E_{h\nu}$ este energia fotonului iradiat, R este acceptorul de electroni și D este donatorul de electroni) [6]

1.3. Metoda hidrotermală în câmp de microunde

Tehnica de sinteză a nanoparticulelor de oxid de zinc reprezintă o provocare deoarece această sinteză determină viitoarele proprietăți ale materialului, prin urmare alegerea ei reprezintă un pas semnificativ în procesul de cercetare. Este important să se controleze creșterea cristalină, morfologia, dimensiunea, stabilitatea și tendința de aglomerare, iar varietatea de metode prin care se pot sintetiza nanoparticulele de ZnO (precum depunerea din fază de vapori, precipitarea în soluție apoasă, sinteza hidrotermală, metoda sol-gel, microemulsie și procese mecano-chimice) face posibil acest lucru [7-8].

Dintre acestea, metoda hidrotermală este folosită pentru obținerea directă a oxizilor de metal. Metoda hidrotermală a fost considerată ca fiind una dintre cele mai convenabile și practice tehnici, permițând un control bun asupra omogenității, dimensiunii particulelor, a compoziției chimice, a fazei și morfologiei produselor rezultate. Metoda constă în dizolvarea sărurilor precursorilor de metal în apă (hidrotermal) sau într-un solvent (solvotermal), urmat de o încălzire la temperaturi ridicate și sub presiune, în vase închise. Reacția chimică se desfășoară timp de mai multe ore (de obicei 6-48h), ducând la nucleație și creșterea nanoparticulelor. Se obțin nanoparticule cu structură cristalină care sunt relativ necontaminate și, prin urmare, nu necesită purificare, dar pot avea o distribuție mai mare a dimensiunilor dacă nu se aplică un tratament special pentru controlarea dimensiunii [9].

În ultima perioadă, sinteza hidrotermală în câmp de microunde a devenit din ce în ce mai folosită datorită diferitelor sale avantaje. Această metodă asigură un randament de sinteză mai mare, datorat faptului că microundele pot penetra materialul și transferă energie, căldura putând fi generată în întregul volum al materialului, rezultând în încălzire volumetrică. Microundele reprezintă unde electromagnetice cu frecvențe cuprinse între 300 MHz și 300 GHz și lungimi de undă în intervalul 1 mm - 1 m. În timpul procesului de încălzire cu microunde, este extrem de importantă interacțiunea dintre acestea și materiale. Sub influența câmpului electromagnetic, pot avea loc efecte de polarizare, precum polarizarea orientării și polarizarea încărcării spațiale. În comparație cu metodele tradiționale de încălzire externă, încălzirea cu microunde este o încălzire volumetrică rapidă fără conducție a căldurii, astfel realizându-se o încălzire uniformă într-o perioadă scurtă de timp [10].

Capacitatea de a crește temperatura unei reacții cu mult peste punctul de fierbere al solventului crește viteza reacțiilor cu un factor de 10-1000. Reacțiile sunt astfel terminate în minute sau chiar secunde. În plus, metoda poate duce la sinteza unor materiale cu dimensiune redusă a particulelor, distribuție îngustă a dimensiunii particulelor, puritate ridicată și proprietăți fizico-chimice îmbunătățite. Mai mult, sintezele în câmp de microunde previn apariția gradientilor termici, acest lucru fiind important pentru obținerea nanomaterialelor la scară largă.

Chiar dacă sunt folosiți aceiași reactanți ca și în sintezele clasice, atunci când se utilizează și microundele, soluția este încălzită la temperatura dorită în doar câteva minute, conducând la crearea unei supra-saturații abrupte, rezultând o densitate foarte mare de nucleație într-un timp foarte scurt. În general, sintezele oxizilor metalici au loc prin conducție de căldură, folosind o sursă externă. Aceasta este o metodă relativ lentă și ineficientă pentru transferul de energie în sistem deoarece depinde de curenții de convecție și de conductivitatea termică a diferitelor materiale și, în general, temperatura vasului de reacție este mai mare decât cea a amestecului de reacție (Figura 4a). În plus, un gradient de temperatură se poate dezvolta în cadrul eșantionului și poate duce la supraîncălzirea locală, lucru ce ar putea determina descompunerea produsului, a substratului sau a reactivului. În contrast, iradierea cu microunde produce o încălzire internă eficientă (încălzire volumetrică de bază) prin cuplarea directă a energiei microundelor cu moleculele (solvenți, reactivi, catalizatori) care sunt prezente în amestecul de reacție (Figura 4b) [9].

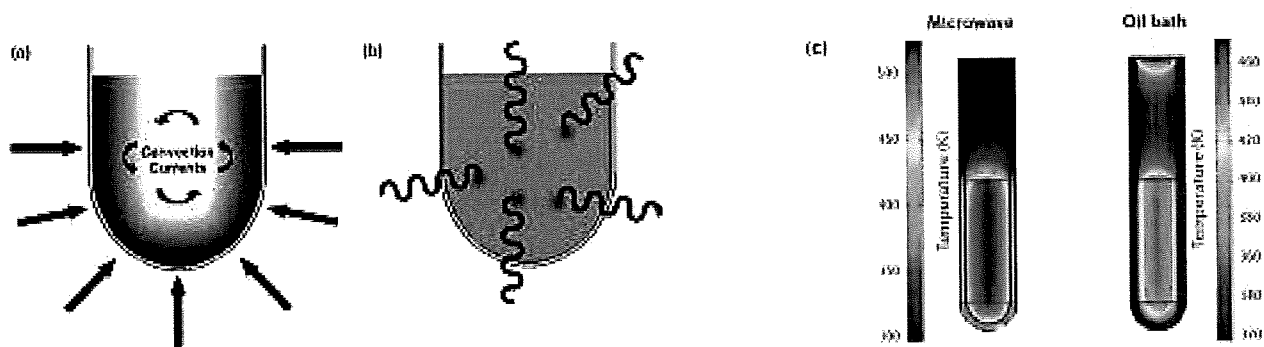


Figura 4. (a) Încălzire convențională; (b) Încălzire cu microunde; (c) Gradientele de temperatură la 1 minut de la încălzire cu microunde, respectiv prin metode convenționale [9]

În cazul încălzirii convenționale, direcția de încălzire este de la exterior spre interiorul pulberii, rezultând o temperatură mai ridicată a suprafeței probei decât a miezului, în timp ce în cazul microundelor, direcția de încălzire este din interior spre exterior, rezultând o temperatură mai ridicată a miezului decât a suprafeței. Prima metodă are ca rezultat caracteristici microstructurale slabe ale miezului, în timp ce a doua are ca rezultat caracteristici microstructurale slabe ale suprafeței. În figura 4c se poate observa că, în cazul iradierii cu microunde, încălzirea are loc în tot volumul, pe când în cazul celei convenționale, prima dată se încălzește vasul. Deoarece vasele de reacție utilizate în reactoarele moderne cu microunde sunt în mod obișnuit fabricate din materiale precum sticla borosilică, cuarțul sau teflonul, acestea permit trecerea radiației prin pereții vasului și se obține un gradient de temperatură inversat față de cel obținut în cazul încălzirii convenționale. Dacă incinta este bine concepută, creșterea temperaturii va fi uniformă pe întreaga probă. Transferul de căldură foarte eficient duce la efecte minime asupra peretelui (fără să aibă loc încălzirea recipientului), ceea ce poate duce la observarea așa-numitelor efecte de microunde.

2. Materiale și metode

2.1. Metoda de sinteză a nanoparticulelor de ZnO

În vederea obținerii nanostructurilor de ZnO s-a folosit metoda de sinteză hidrotermală în câmp de microunde. Ca și precursor de zinc s-a ales clorura de zinc (ZnCl_2 , $p > 98\%$, $M = 136,30 \text{ g/mol}$), fiind considerată cea mai puțin toxică alegere, iar reacțiile au avut loc în mediu bazic (NaOH , $p > 98\%$, $M = 40 \text{ g/mol}$). Substanțele folosite în acest experiment au fost achiziționate de la Sigma Aldrich și nu au necesitat purificare. Au fost realizate 5 sinteze de ZnO, prin varierea controlată a 2 parametri: fie utilizând agenți surfactanți, precum bromura de cetiltrimetilamoniu (CTAB) sau hexameten-tetra-amina (HMT), fie variind caracterul polar al solventului utilizat în reacție (apă, etanol, metanol), iar datele centralizate se găsesc în tabelul 1.

Tabel 1. Denumirea pulberilor rezultate și principalii parametri de sinteză utilizați

Denumire probă	Concentrația Zn^{2+} (mol/L)	Raport molar $\text{Zn}^{2+}:\text{NaOH}$	Timp de reacție (min)	Solvent	Surfactant
ZnO_H	0.0436	1:7.5	15	H ₂ O	-
ZnO_M				Metanol	-
ZnO_E				Etanol	-
ZnO_M_CTAB				Metanol	CTAB
ZnO_M_HMT				Metanol	HMT

CTAB este un surfactant cationic. Acesta este unul dintre cei mai utilizați stabilizatori, cu rol în controlul formei și mărimii nanoparticulelor. Datorită prezenței simultan în structura sa a unui capăt hidrofil (gruparea amoniu) și unul hidrofob (lanțul hidrocarbonat), CTAB se află la interfața dintre două faze cu polarități diferite (figura 5) [11].

Atunci când CTAB este dizolvat în apă sau alcool, acesta va ioniza în CTA^+ și Br^- . ZnO are o axă polară și posedă o față pozitivă și o față negativă pe cristal datorită distribuției asimetrice a atomilor de Zn și a atomilor de O de-a lungul axei sale polare. Astfel, CTA^+ și Br^- vor afecta morfologia ZnO prin atracție electrostatică. Pe de altă parte, CTAB poate forma miceli sau miceli inverse, care joacă, de asemenea, un rol foarte important în morfologia finală a nanopulberilor de ZnO [13].

Reacția are loc între ionii de CTA^+ , care au o sarcină pozitivă, și ionii de Zn sub formă $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, care au sarcină negativă. Complexul $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -CTAB se formează inițial prin interacțiuni electrostatice, iar pe durata procesului de sinteză hidrotermală CTAB se adună între cristalele de ZnO, urmând să fie îndepărtat prin spălare. CTAB ar putea fi responsabil de accelerarea procesului de ionizare a $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (figura 6) [11].

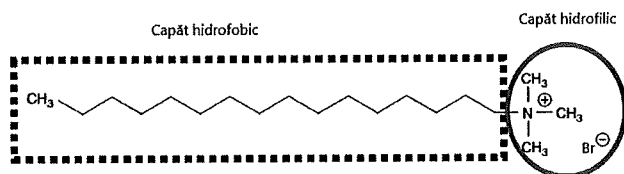


Figura 5. Structura CTAB [12]

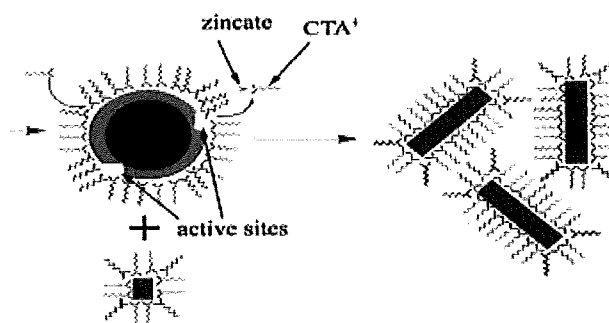
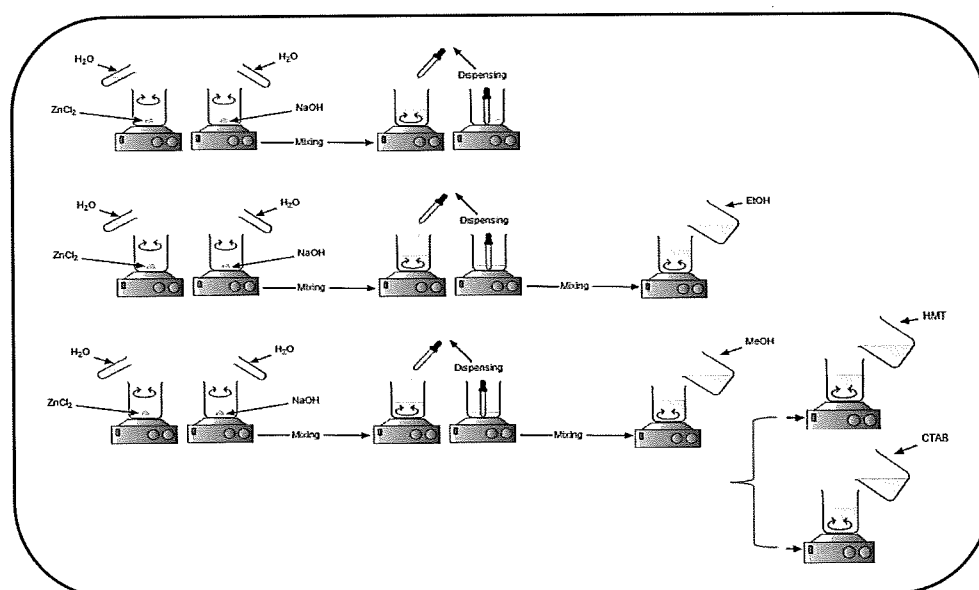


Figura 6. Interacția dintre ZnO și CTAB [11]

HMT este un surfactant ne-ionic, fiind neutru din punct de vedere al distribuției sarcinilor de-a lungul moleculei. Cunoscută și sub numele de hexamină sau urotropină, acest compus heterociclic organic se regăsește sub formă cristalină și prezintă o solubilitate ridicată în apă și alți solvenți polari. Conform teoriei Bronsted, reprezintă o moleculă capabilă să accepte un proton de la un donor, oferindu-i acestuia calitatea de bază Bronsted. Aplicațiile lui biologice principale se referă la folosirea cu scopul tratării sau prevenirii infecțiilor bacteriene.

Având ca scop obținerea a câte 1g ZnO pulbere, s-au dozat materiile prime în acord cu raportul molar $\text{Zn}^{2+}:\text{NaOH} = 1:7.5$ pentru concentrația de $\text{Zn}^{2+} = 0.0436$ (mol/L). Acestea au fost solubilizate în H_2O (H), etanol (E) sau metanol (M), respectiv în prezența sau absența surfactantului. În toate cazurile soluția bazică a fost adăugată în picătură, sub agitare magnetică, peste soluția precursoră de zinc (Schema 1). Amestecurile de reacție obținute au fost transferate în recipiente de teflon și menținute timp de 15 minute la 100°C , la o presiune de 20 bari, în interiorul autoclavei. După finalizarea programelor de sinteză, probele au fost lăsate să se răcească în interiorul echipamentului de sinteză. Precipitatele astfel obținute au fost separate prin centrifugare, spălate cu apă distilată până la pH neutru, apoi uscate în etuvă la 60°C peste noapte.



Schema 1. Flux de obținere a pulberilor De ZnO prin varierea controlată a 2 parametri

Procesul de sinteză hidrotermală în câmp de microunde a fost realizat cu ajutorul echipamentului Synthwave produs de Milestone (figura 7). Conform site-ului producătorului, sistemul este de tip reacție într-o singură incintă și complet automat. Acesta este echipat cu un suport rotativ în care se amplasează recipientele care vor fi acoperite cu capace de teflon pentru a preveni picurarea în flacoane a substanțelor rezultate în urma condensării. Suportul este montat în partea superioară a incintei de reacție și este coborât automat. Pentru a asigura distribuția uniformă a microundelor și monitorizarea temperaturii, recipientele pentru reacție sunt imersate în apă. Astfel, se asigură o încălzire eficientă și condiții constante de reacție. Valva incintei se închide automat, iar sistemul este conectat la o butelie cu azot pentru a putea varia presiunea din interior. Acest lucru împiedică fierberea solvenților pe întreaga durată a procesului.

La terminarea ciclului de funcționare cu microunde, un dispozitiv de răcire încorporat scade temperatura până la valoarea ambientală (figura 8). Răcirea extrem de eficientă a vasului de reacție evită sau minimizează degradarea compușilor și reacțiile secundare.

Printre avantajele acestui echipament se numără posibilitatea de a efectua mai multe reacții simultan în aceleași condiții de temperatură și presiune, chiar și atunci când se folosesc solvenți diferiți. Acest lucru permite evaluarea rapidă și simplă a diferiților catalizatori, a solvenților și condițiilor de reacție. Combinația dintre microundele de înaltă putere - 1.5kW/L și agitarea puternică permite replicarea condițiilor folosite pentru reacții la scară mică.

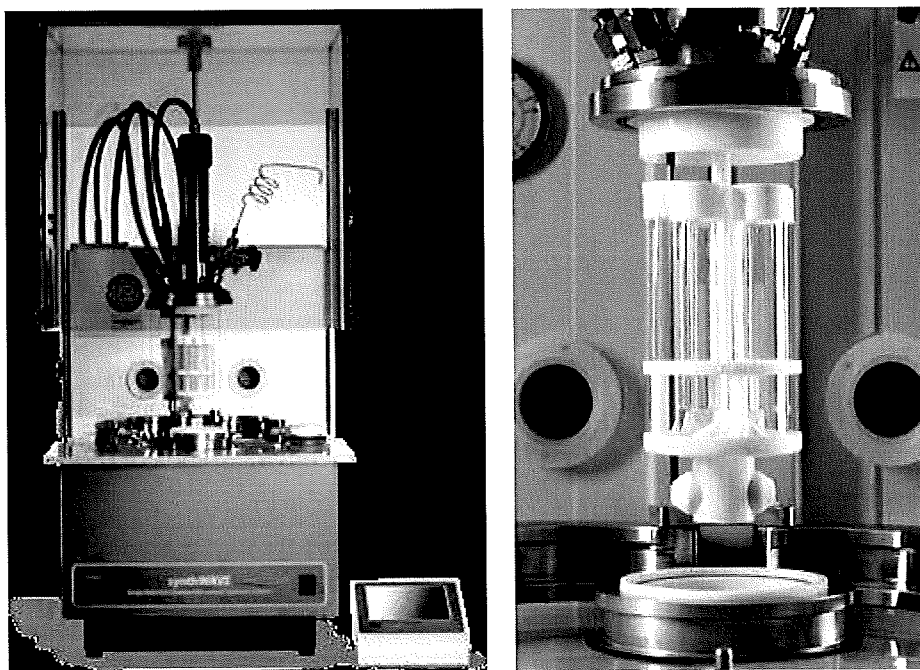


Figura 7. Ansamblul aparatului SynthWAVE și suportul cu cele cinci flacoane [14]

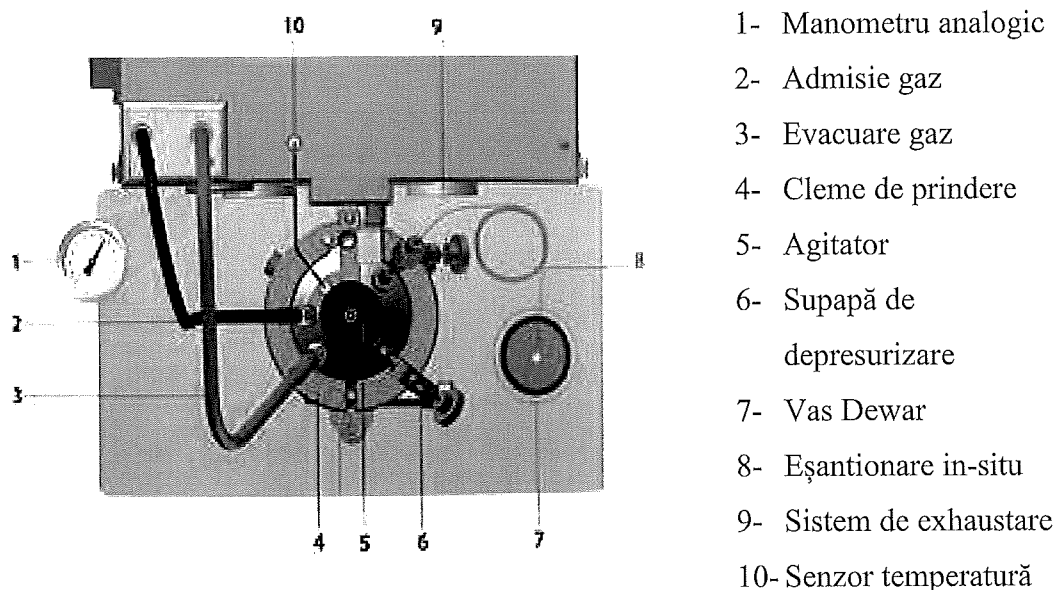


Figura 8. Camera de reacție, privită de sus [14]

2.2. Metode de caracterizare

În vederea dezvoltării unui protocol optimizat de sinteză a nanoparticulelor de oxid de zinc, a fost necesară evaluarea (caracterizarea) acestora din punct de vedere compozițional și morfo-structural. Activitatea antibacteriană a ZnO depinde atât de factori intrinseci, cât și de factori extrinseci. Factorii intrinseci includ dimensiunea și morfologia, cristalinitatea. Aceștia au fost evaluați prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și difracție de raze X (XRD). De asemenea, au fost evaluate proprietățile fizice (porozitate, densitate) ale pulberilor de ZnO, precum și distribuția pe dimensiuni a agregatelor formate în dispersie, prin tehnica de difuzie dinamică a luminii – DLS.

Pentru a putea caracteriza materialele obținute, pulberile obținute au fost mojarate. Prima analiză efectuată a fost difracția de raze X, cu scopul de a determina structura cristalină și fazele componente. Analiza de difracție de raze X a fost efectuată utilizând un echipament PANalytical Empyrean în geometrie Bragg-Brentano echipat cu un tub de raze X cu anod de Cu ($\lambda_{CuK\alpha}=1.541874$ Å) cu focalizare în linie, fantă divergentă programabilă pe partea incidentă și fantă anti-împrăștiere programabilă montată pe un detector PIXcel3D pe partea difractată. Difractogramele de raze X au fost înregistrate pe domeniul de unghiuri $10-80^\circ$. Pulberile mojarate au fost plasate în suporturi speciale de Si. S-au nivelat pulberile cu o lamelă de sticlă, obținându-se o umplutură compactă, cu suprafață netedă.

Investigarea probelor din punct de vedere morfologic și al compoziției elementale s-a efectuat cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj Quanta Inspect F50 prevăzut cu tun de electroni cu emisie în câmp - FEG (field emission gun) cu rezoluție de 1.2 nm și cuplat cu un spectrometru de energie dispersivă de raze X (EDX) cu rezoluția MnK α de 133 eV.

Densitatea reală (raportul dintre masa probei uscate și volumul real măsurat) a pulberilor de ZnO a fost determinată cu ajutorul echipamentului Pycnomatic ATC (Thermo Scientific), un picnometru automat care folosește în principal Heliu ca gaz de testare, de puritate analitică.

Aspectele ce țin de dimensiunea și volumul porilor materialelor obținute au fost determinate utilizând un analizor de adsorbție de gaz Micromeritics – Gemini Tip 2380 la 77K în azot lichid. Pulberile au fost pre-tratate la vid timp de 24h.

Măsurătorile DLS s-au realizat utilizând un aparat de tipul DelsaMax Pro dotat cu un laser a cărui lungime de undă este de 532 nm. Pulberea a fost dispersată în apă ultrapură, la temperatura camerei. Pentru realizarea unei dispersii cât mai bune, toate probele au fost supuse ultrasonării timp de 10 minute, utilizându-se o baie de ultrasonare.

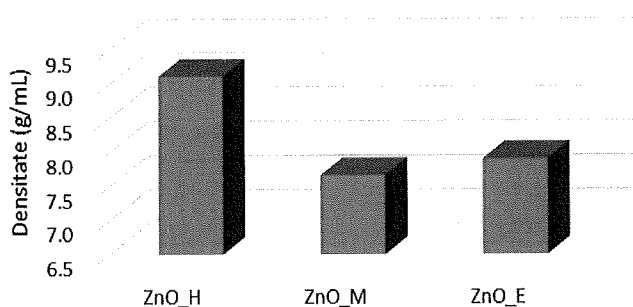
3. Rezultate și discuții

Densitatea reală a pulberilor de ZnO este prezentată în tabelul 2 și figura 9. Determinările au fost efectuate în triplicat, pentru fiecare probă fiind dată și deviația standard (Sd). Se observă că odată cu scăderea constantei dielectrice a solventului, considerabil mai mică în cazul etanolului și metanolului decât în cazul apei, densitatea pulberii scade. Odată cu introducerea surfactanților se poate observa o descreștere suplimentară a densității pulberilor, cu cea mai mică valoare în cazul surfactantului neionic HMT și cu o valoare mai crescută în cazul surfactantului amfiionic CTAB.

Tabelul 2. Densitatea reală a pulberilor de ZnO

Proba	Densitate (g/mL)	Sd (g/mL)
ZnO_H	9.1118	0.0095
ZnO_M	7.6624	0.0352
ZnO_E	7.9028	0.0263
ZnO_M_CTAB	5.3035	0.0085
ZnO_M_HMT	5.1148	0.0148

Densitatea reală - efectul solventului



Densitatea reală - efectul surfactantului

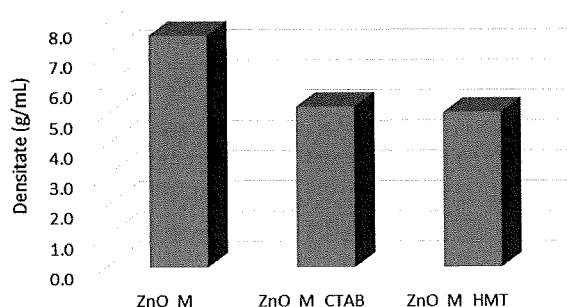


Figura 9. Reprezentarea comparativă a densității ZnO

Distribuția dimensiunii porilor și suprafețele specifice au fost estimate folosind metoda Brunauer – Emmett – Teller (BET) și sunt prezentate în tabelul 3 și figura 10.

Tabelul 3. Măsurători ale suprafeței specifice BET și dimensiunii porilor pentru probele de ZnO

Proba	ZnO_H	ZnO_M	ZnO_E	ZnO_M_CTAB	ZnO_M_HMT
Suprafața specifică BET (m ² /g)	24.8663	34.6084	25.7238	19.5987	31.7361
Dimensiunea medie a porilor (nm)	5.14114	4.8268	4.79295	4.74762	4.75582

Se observă că în prezența solvenților metanol și etanol, suprafața specifică suferă o creștere, semnificativă în cazul metanolului, motiv pentru care studiul adaosurilor de surfactanți a fost realizat pe această șarjă. Suprafața specifică a oxidului de zinc în cazul sintezei acestuia în prezența surfactanților este diminuată, explicat de faptul că surfactantul poate acoperi particulele de ZnO, crescând astfel volumul sistemului dispers în detrimentul suprafeței. Astfel, surfactantul amfionic are o afinitate mai mare de a forma legături cu suprafața particulelor de ZnO prin intermediul legăturilor –OH de la suprafața acestora. În cazul dimensiunii medii a porilor, nu se observă diferențe semnificative între sintezele ce implică etanol/metanol sau surfactanți, dar prezența acestora diminuează această dimensiune, în comparație cu sinteza realizată utilizând apa ca solvent.

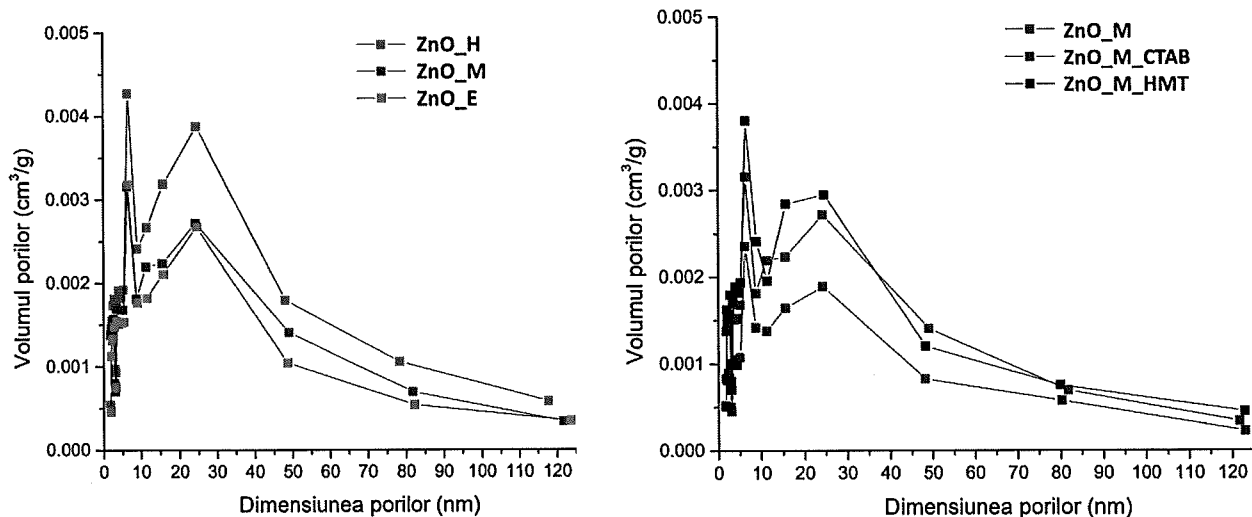


Figura 10. Curbele de distribuție a mărimii porilor pentru probele de ZnO

Reprezentările grafice ale distribuției dimensiunii particulelor din analiza DLS sunt date în Figura 11, iar în Tabelul 4 sunt prezentate dimensiunile de particulă ale probelor studiate. Distribuția de dimensiune a razei hidrodinamice obținută prin analiză DLS reliefează faptul că în prezența solvenților metanol și etanol, distribuția este bimodală, cu majoritatea particulelor aflându-se în apropierea valorii de 80 nm, existând și o fracțiune secundară considerabilă cu diametre medii în jurul valorii de 500 nm.

Tabelul 4. Dimensiunea de particulă pentru probele de ZnO

Peak	Rază (nm)	Coefficient de difuzie (cm ² /s)	Mw-R (kDa)	%Pd	%Intensitate	%Masă	Pd index	Diametru (nm)
<i>Dimensiunea de particulă pentru proba ZnO_H</i>								
Peak 1	150,1	1,6e-008	416209,1	11,4	6,1	1,9	0,01	300,2
Peak 2	624,8	3,9e-009	11714552,5	11,9	93,9	98,1	0,01	1249,7
<i>Dimensiunea de particulă pentru proba ZnO_M</i>								
Peak 1	71,1	3,5e-008	72484,3	27,7	64,9	25,8	0,01	142,2
Peak 2	491,4	5e-009	6677946,7	35	35,1	74,2	0,05	982,8
<i>Dimensiunea de particulă pentru proba ZnO_E</i>								
Peak 1	90,2	2,7e-008	126512,7	22,7	61,6	25,5	0,02	180,4
Peak 2	583,9	4,2e-009	9996868,8	28,8	38,4	74,5	0,05	1167,8
<i>Dimensiunea de particulă pentru proba ZnO_M_CTAB</i>								
Peak 1	281	8,8e-009	1806399,3	63,1	100	100	0,01	562
<i>Dimensiunea de particulă pentru proba ZnO_M_HMT</i>								
Peak 1	117,6	2,1e-008	235205,7	43,4	100	100	0,01	235,2

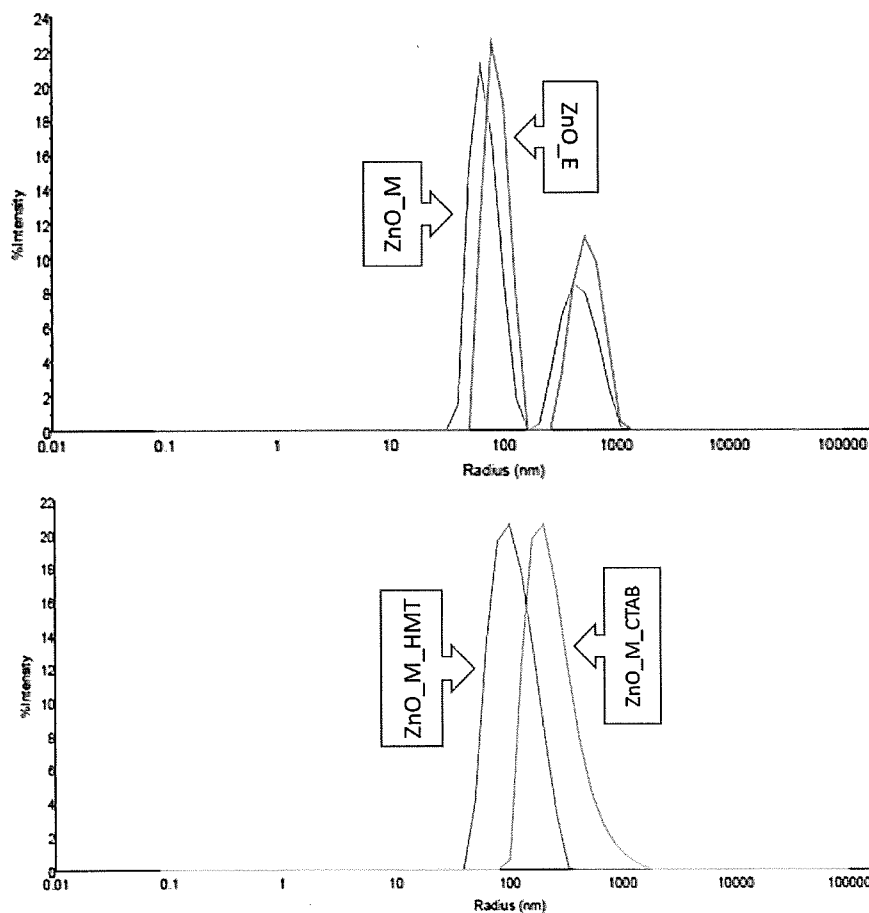


Figura 11. Distribuția dimensiunii particulelor de ZnO obținută prin DLS

Odată cu adaosul de surfactanți, distribuția devine monomodală, cu majoritatea particulelor aflându-se în apropierea unui diametru mediu cu valoarea 90 nm în cazul prezenței HMT în sinteză,

respectiv 200 nm în cazul prezenței CTAB în sinteză. Acest fapt se explică prin faptul că CTAB rămâne, în absența unei calcinări ulterioare, atașat pe suprafața particulelor de ZnO prin intermediul legăturilor OH, crescând astfel dimensiunea sistemului. În cazul HMT, surfactant ne-ionic, argumentația precedentă este invalidă, neputându-se lega de grupări polare, dar stabilizează dimensional particulele.

Difractogramele obținute pentru pulberile sintetizate se pot observa comparativ în figura 12.

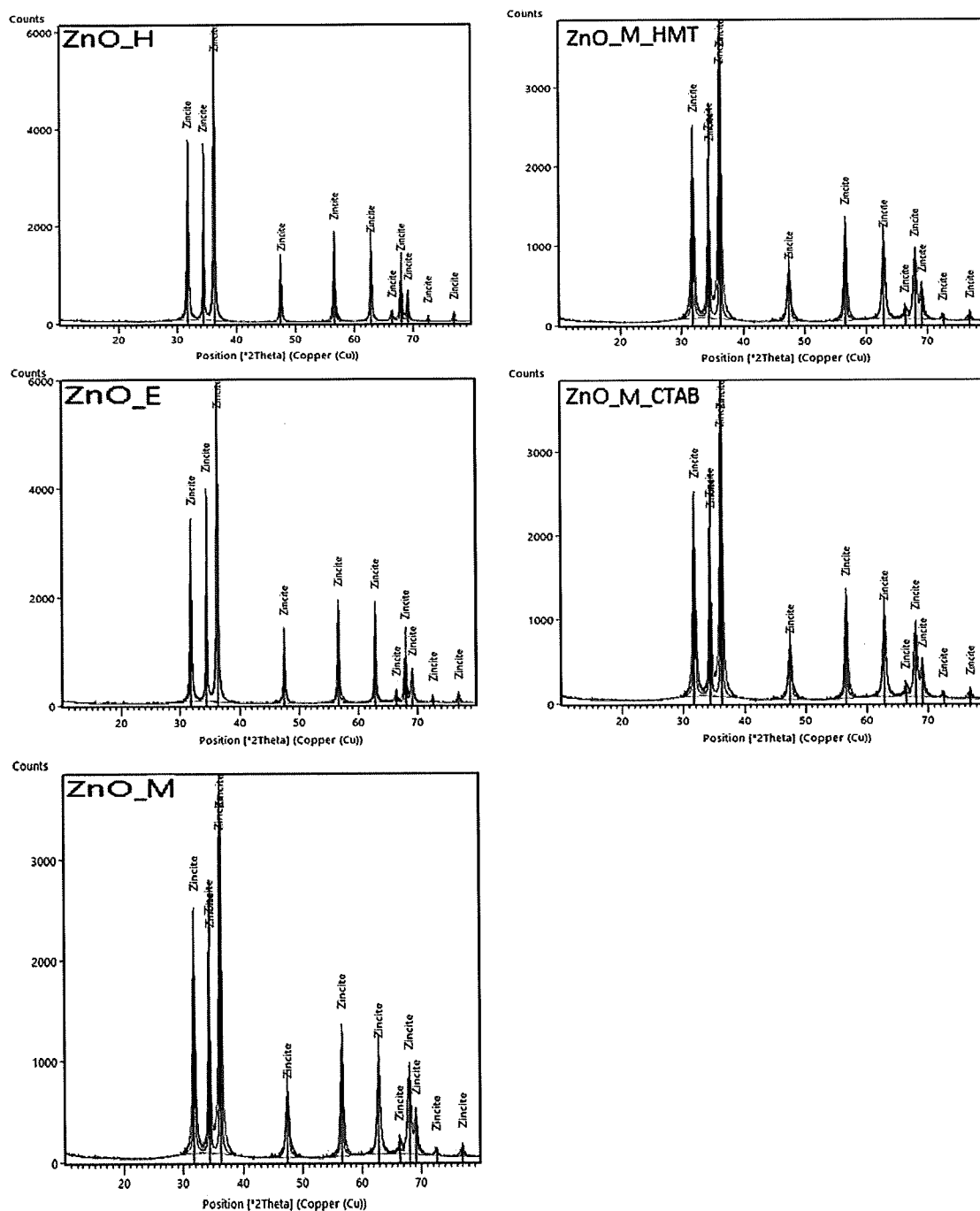


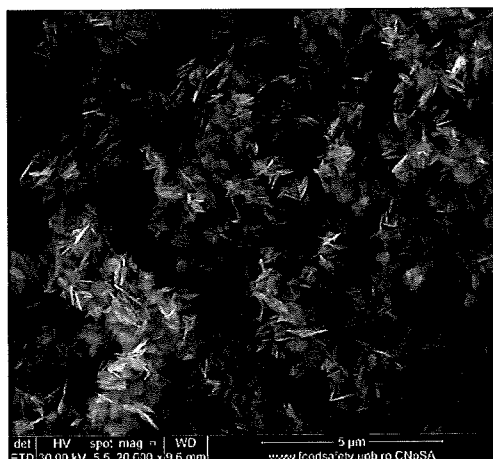
Figura 12. Difractograme de raze X pentru pulberile de ZnO obținute

Acestea prezintă interferențe de difracție cu intensități ridicate, dovedind un grad ridicat de cristalinitate. Se poate observa oxidul de zinc ca fază unică, nefiind detectată nici o altă fază minoritară,

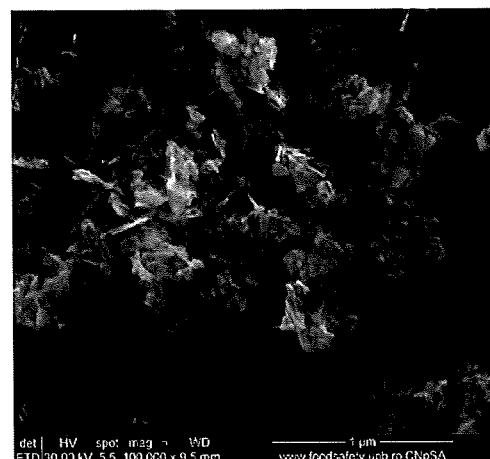
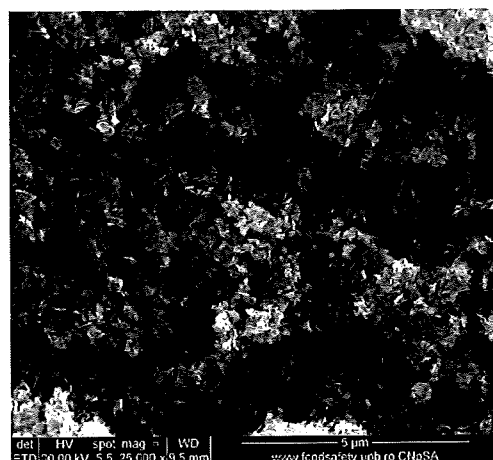
care ar fi putut rezulta din reacție. Astfel, a fost identificat ZnO de tip zincit, cristalizat în formă hexagonală, conform fișei PDF4+ [96-900-4181] [15]. Cele mai mari intensități s-au înregistrat în cazul tuturor probelor pentru interferențele de difracție localizate la valori 2θ de 31.7° , 34.4° și 36.2° și corespund planelor de difracție cu indicii Miller (100), (002) și (101) ale oxidului de zinc cristalizat în sistem hexagonal.

În figura 13 sunt prezentate imaginile de microscopie electronică de baleiaj (SEM) și spectrele de energie dispersivă de raze X (EDX) pentru pulberile de ZnO.

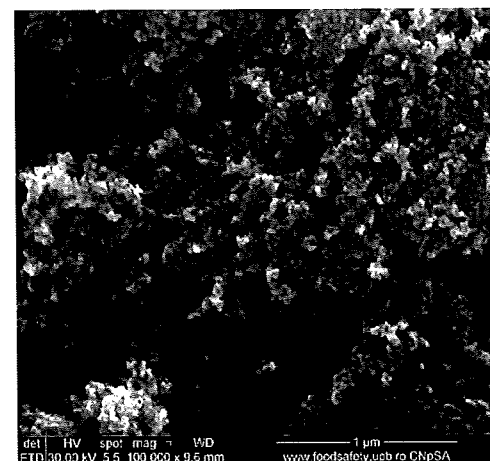
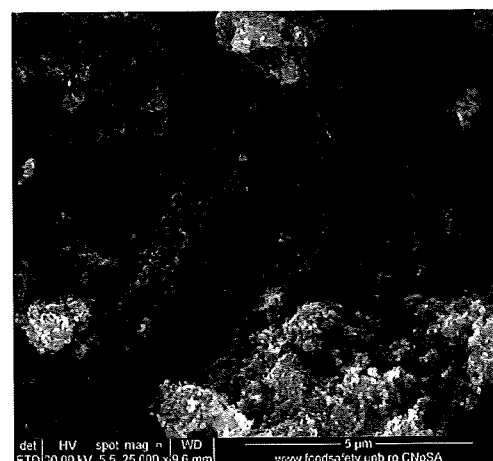
ZnO_H



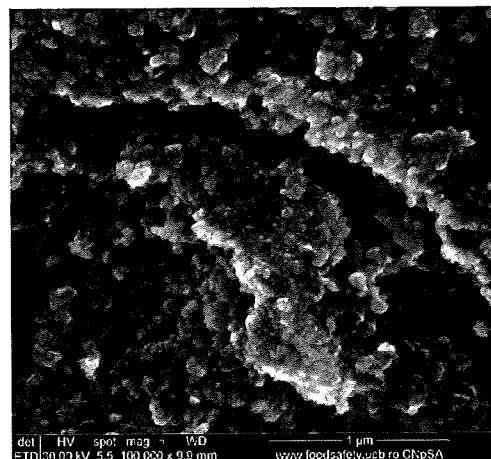
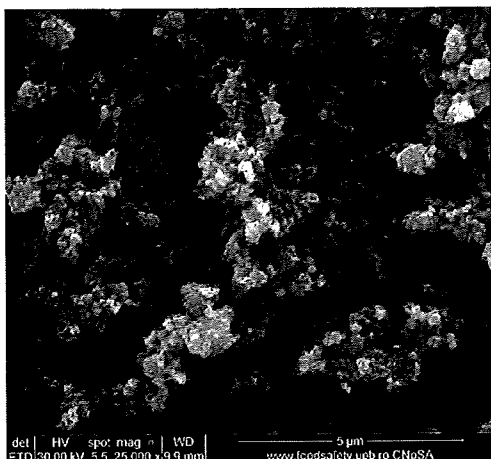
ZnO_E



ZnO_M



ZnO_M_CTAB



ZnO_M_HMT

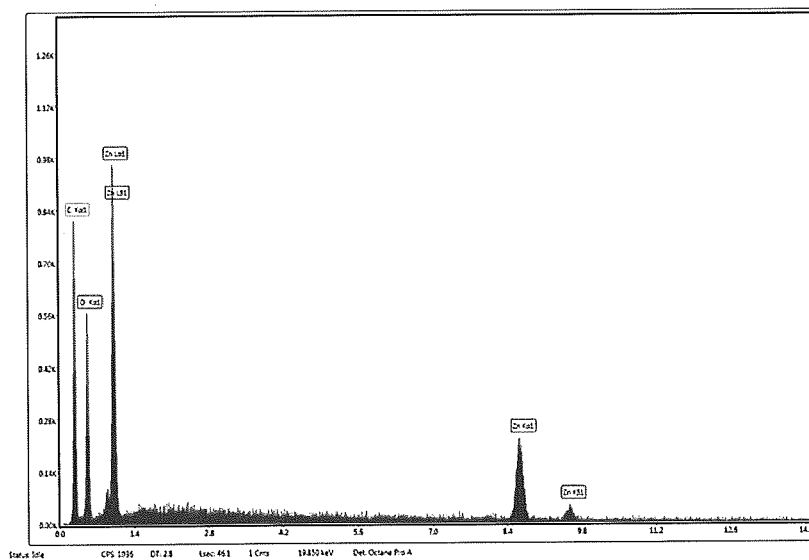
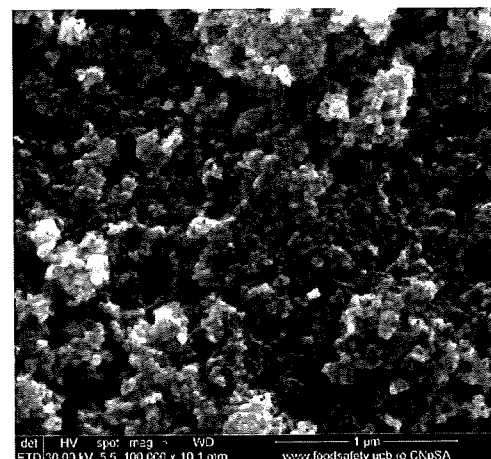
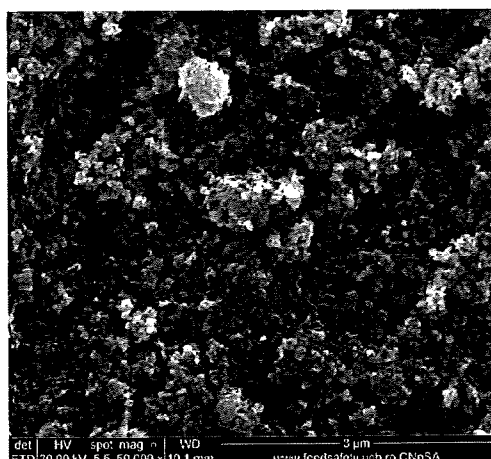


Figura 13. Micrografii SEM și spectru EDS pentru pulberile de ZnO obținute

Se poate observa că morfologia preponderentă în cazul utilizării apei și etanolului ca solvenți este una plachetară, pe alocuri cu inserții de tije scurte. Grosimea plachetelor este variabilă, între 10 nm – 30 nm. Utilizarea metanolului influențează în mare măsură morfologia ZnO, particulele formând aglomerate sferice sau neregulate. Același efect pare să îl aibă și adăugarea surfactanților, în aceste cazuri dimensiunea de particulă fiind de 10-20 nm. Datorită dimensiunii reduse a acestora, în cazul

tuturor probelor de analizat, se observă la valori reduse ale magnificației o tendință accentuată de aglomerare.

Rezultatele EDX sunt în concordanță cu cele de difracție de raze X, confirmând prezența componența probelor doar a elementelor caracteristice ZnO, ceea ce denotă eliminarea în întregime a precursorilor, surfactanților, precum și absența impurităților. Nu se observă diferențe semnificative din punct de vedere al compoziției elementale între probele de analizat.

Concluzii

Obiectivul acestui proiect a constat în dezvoltarea unui protocol optimizat de sinteză a nanoparticulelor de ZnO, astfel încât să se maximizeze eficiența sa antimicrobiană, ducând în final la reducerea numărului de infectări cu patogeni rezistenți la antibiotice. Pe baza mecanismelor de acțiune împotriva microorganismelor, s-a constatat că, cu cât dimensiunea particulelor de ZnO scade, cu atât suprafața specifică crește, numărul de atomi de la suprafață este mai mare, iar capacitatea de adsorbție este puternică. Așadar, este facilitată interacția ZnO la suprafața bacteriei, producând deteriorarea membranei celulare și a moleculelor mari din celulă. În vederea obținerii nanostructurilor de ZnO s-a folosit metoda de sinteză hidrotermală în câmp de microunde. Ca și precursor de zinc s-a ales clorura de zinc, fiind considerată cea mai puțin toxică alegere, iar reacțiile au avut loc în mediu bazic. Au fost realizate 5 sinteze de ZnO, prin varierea controlată a 2 parametri: fie utilizând agenți surfactanți, precum bromura de cetiltrimetilamoniu (CTAB) sau hexametilen-tetra-amina (HMT), fie variind caracterul polar al solventului utilizat în reacție (apă, etanol, metanol). Activitatea antibacteriană a ZnO depinde atât de factori intrinseci, cât și de factori extrinseci. Factorii intrinseci includ dimensiunea și morfologia, cristalinitatea. Aceștia au fost evaluați prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și difracție de raze X (XRD). De asemenea, au fost evaluate proprietățile fizice (porozitate, densitate) ale pulberilor de ZnO, precum și distribuția pe dimensiuni a agregatelor formate în dispersie, prin tehnica de difuzie dinamică a luminii – DLS.

S-a observat că înlocuirea apei cu metanol și etanol a dus la o creștere în suprafața specifică, mai semnificativă în cazul metanolului. În schimb, în cazul sintezei ZnO în prezența surfactanților, aceasta este diminuată. O posibilă explicație ar consta în faptul că surfactantul poate acoperi particulele de ZnO, crescând astfel volumul sistemului dispers în detrimentul suprafeței. Astfel, surfactantul amfiionic are o afinitate mai mare de a forma legături cu suprafața particulelor de ZnO prin intermediul legăturilor –OH de la suprafața acestora. În cazul dimensiunii medii a porilor, nu se observă diferențe semnificative între sintezele ce implică etanol/metanol sau surfactanți, dar prezența acestora diminuează această dimensiune, în comparație cu sinteza realizată utilizând apa ca solvent.

Utilizarea metanolului influențează de asemenea în mare măsură și morfologia ZnO, particulele formând aglomerate sferice sau neregulate în acest caz, spre deosebire de morfologia preponderentă în cazul utilizării apei și etanolului ca solvenți, și anume una plachetară, pe alocuri cu inserții de tije scurte.

Rezultatele științifice privind materialele elaborate în limitele proiectului, constând în protocoale de sinteză a ZnO și rapoarte de analiză, au fost diseminate la nivel internațional prin transmiterea spre publicare a lucrării “Synthesis optimization of ZnO particles” în revista Indian Journal of Engineering and Materials Sciences (IJEMS) cotate ISI.

O altă lucrare diseminată în perioada contractuală, în care cercetătorul postdoctoral a declarat afilierea la Academia Oamenilor de Știință din România este “Curcumin - hydroxyapatite systems used for bone cancer treatment/Sisteme curcumină - hidroxiapatită pentru tratamentul cancerului osos” cu autorii: Ionela Andreea Neacșu, Lilia Matei, Alexandra Cătălina Bîrcă, Adrian Ionuț Nicoară, Vladimir Lucian Ene, Laura Denisa Dragu, Anton Ficai, Coralia Bleotu, Ecaterina Andronescu, care a fost aprobată pentru a fi publicată în numărul 4/2021 al Revistei Române de Materiale.

Bibliografie

- [1] J. Liu, Y. Wang, J. Ma, Y. Peng, and A. Wang, "A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 783. Elsevier Ltd, pp. 898–918, 30-Apr-2019.
- [2] A. Sirelkhatim et al., "Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism," *Nano-Micro Letters*, vol. 7, no. 3. SpringerOpen, pp. 219–242, 19-Apr-2015.
- [3] V. Tiwari, N. Mishra, K. Gadani, P. S. Solanki, N. A. Shah, and M. Tiwari, "Mechanism of anti-bacterial activity of zinc oxide nanoparticle against Carbapenem-Resistant *Acinetobacter baumannii*," *Front. Microbiol.*, vol. 9, no. Jun, p. 1218, 2018.
- [4] Ludi, B. and M. Niederberger, Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization. *Dalton Transactions*, 2013. 42(35): p. 12554-12568
- [5] Sirelkhatim, A., et al., Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. *Nano-Micro Letters*, 2015. 7(3): p. 219-242
- [6] Qi, K., et al., Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. 727: p. 792-820
- [7] Król, A., et al., *Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017. **249**: p. 37-52.
- [8] L. Motelica, L. Marinof, A. Holban, B. S. Vasile, and A. Ficaï, "Optical, photocatalytic and antibacterial properties of zinc oxide nanoparticles obtained by a Solvothermal method," *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.*, vol. 82, no. 1, pp. 59–70, 2020.
- [9] J. Wojnarowicz, T. Chudoba, and W. Lojkowski, "A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: Reactants, Process Parameters and Morphologies.,," *Nanomater.* (Basel, Switzerland), vol. 10, no. 6, May 2020.
- [10] Meng, L.-Y., et al., The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials. *Materials Today Chemistry*, 2016. 1-2: p. 63-83.
- [11] Rilda, Y., S. Kurniawan, and S. Arief, Synthesis and Modification of the Morphology of Zinc Oxide (ZnO) Nano Particles with Induced Biopolymer Chitosan. Vol. 6. 2015. 1511-1518.
- [12] Horobin, R. and V. Weissig, A QSAR-modeling perspective on cationic transfection lipids. Predicting efficiency and understanding mechanisms. Vol. 7. 2005. 1023-34.
- [13] Wang, Y.-X., et al., A CTAB-assisted hydrothermal and solvothermal synthesis of ZnO nanopowders. *Ceramics International*, 2011. 37(8): p. 3431-3436.
- [14] "SynthWAVE Microwave Synthesis System - Milestone Inc." [Online]. Available: <https://milestonesci.com/synthwave-microwave-synthesis-system/>. [Accessed: 07-Nov-2021].
- [15] K. Kihara and G. Donnay, "Anharmonic thermal vibrations in ZnO," *Can. Mineral.*, vol. 23, no. 4, pp. 647–654, 1985.

Indian Journal of Engineering and Materials Sciences (IJEMS)

OP-HOME IJEMS-HOME ABOUT USER HOME SEARCH
CURRENT ARCHIVES ANNOUNCEMENTS NISCAIR NOPR

30-Nov-2021
13:38:11 IST

[Journal Help](#)

Home > User > Author > Submissions > #57733 > **Summary**

#IJEMS-3768 Summary

SUMMARY REVIEW EDITING

Submission

Authors Ene, Vladimir Lucian; Neacsu, Ionela Andreea; Preda, Manuela Daniela

Title Synthesis optimization of ZnO particles

Original file [57733-465587835-1-SM.DOCX](#) 30-11-2021

Supp. files None [ADD A SUPPLEMENTARY FILE](#)

Submitter Mr. Vladimir Lucian Ene 

Date submitted 30-11-2021 - 01:37 PM

Section Articles

Editor None assigned

USER

You are logged in as...

vladimirene

- [My Journals](#)
- [My Profile](#)
- [Log Out](#)

NOTIFICATIONS

- [View](#)
- [Manage](#)

AUTHOR

Submissions

- [Active \(1\)](#)
- [Archive \(0\)](#)
- [New Submission](#)

Status

Status Awaiting assignment

Initiated 30-11-2021

Last modified 30-11-2021

JOURNAL CONTENT

Search

All 

Search

Browse

- [By Issue](#)
- [By Author](#)
- [By Title](#)
- [Other Journals](#)

FONT SIZE

INFORMATION

- [For Readers](#)
- [For Authors](#)
- [For Librarians](#)

Submission Metadata

[EDIT METADATA](#)

Authors

Name Ene, Vladimir Lucian 

Affiliation Academy of Romanian Scientists, 54 Independentei, 050094, Bucharest, Romania

Country Romania

Bio statement —

Principal contact for editorial correspondence.

Name Neacsu, Ionela Andreea 

Affiliation Academy of Romanian Scientists, 54 Independentei, 050094, Bucharest, Romania

Country —

Bio statement —

Name Preda, Manuela Daniela 

Affiliation University Politehnica of Bucharest, Romania

Country —

Bio statement —

Title and Abstract

Title Synthesis optimization of ZnO particles

Abstract

The objective of the proposed project is to develop an optimized protocol for the synthesis of zinc oxide nanoparticles, to maximize its antimicrobial efficiency. In order to obtain ZnO nanostructures, the microwave-assisted hydrothermal synthesis method was used. Zinc chloride was chosen as the zinc precursor, being considered the least toxic choice, and the reactions took place in a basic medium. Specifically, 5 ZnO syntheses were performed by controlled variation of 2 parameters: either using surfactants, such as cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) or hexamethylene-tetra-amine (HMT) or by varying the polar character of the solvent used in the reaction (water, ethanol, methanol). The antibacterial activity of ZnO depends on both intrinsic and extrinsic factors. Intrinsic factors include size and morphology, crystallinity. These were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Also, the physical properties (porosity, density) of ZnO powders were evaluated, as well as the dimensional distribution of the aggregates formed in the dispersion, by the dynamic light scattering technique - DLS.

Indexing

Academic discipline and sub-disciplines Materials science

Keywords

ZnO; microwave-assisted hydrothermal synthesis; antimicrobial efficiency;

Language en

Supporting Agencies

Agencies —

Indian Journal of Engineering and Materials Sciences (IJEMS)