



## دراسة النشاط الحيوي وبعض الخواص البصرية والتركيبية لمحاليل أكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي

هاله جاسم فيحان<sup>1</sup> ، جاسم محمد منصور<sup>2</sup> ، عمار عايش حبيب<sup>3</sup>

### الخلاصة

في هذا العمل، تم استخدام تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل (PLAL) لإنتاج جسيمات أكسيد الزركونيوم الغروية النانوية (ZrO<sub>2</sub>) في الماء المقطر (D.W.). تميزت الخواص البصرية والتركيبية للجسيمات النانوية بتحليل الطيف الضوئي (UV-Vis) وحيود الأشعة السينية (XRD) والتحليل الطيفي لتحويلات فورير للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وتحليل المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM). تم دراسة الخصائص البصرية للجسيمات النانوية (ZrO<sub>2</sub>) عن طريق تحليل (UV-Vis) وقد أظهرت جميع العينات الغروية ذروة واسعة بطول الموجي البالغ (289 nm) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية الناتجة بواسطة تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل. حددت دراسة (FT-IR) المجموعات الوظيفية لجسيمات (ZrO<sub>2</sub>) النانوية في الماء المقطر. يكشف التحليل الهيكلي بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) عن تكوين خليط من مرحلتين أحادي الميل (m-ZrO<sub>2</sub>) ورباعي الزوايا (t-ZrO<sub>2</sub>) لجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوي التي تنتجها تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر. التحقق من البنية النانوية للمواد المنتجة التي تم تأكيدها من خلال تحليل المجهر الإلكتروني لمسح الانبعاث الميداني (FE-SEM). تم اختبار التوافق الحيوي لمحاليل أكسيد الزركونيوم المحضرة بتقنية الاجتثاث بالليزر النبضي في الماء المقطر وباستخدام ثلاثة أنواع مختلفة من البكتيريا والتي تشمل البكتيريا موجبة الجرام (*Staphylococcus aureus*) والبكتيريا سالبة الجرام (*Pseudomonas aeruginosa*) و (*E. coli*) حيث أظهرت النتائج أن جسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية لها توافق حيوي بسبب عدم ظهور أي سمية على البكتيريا المختبرة.

**الكلمات المفتاحية:** الجسيمات أكسيد الزركونيوم النانوية، الاستئصال بالليزر النبضي، التوافق الحيوي، الجسيمات النانوية.

### Study of Vital Activity, Some Optical and Sythetic Properties of Nano-Zirconium Oxide Solutions Prepared by Pulse Laser Ablation

Halah Jasim Fehan<sup>1</sup>, Jasim Mohammed Mansoor<sup>2</sup>, Ammar Ayesh Habeb<sup>3</sup>

### Abstract

In this work, the technique of pulsed laser ablation in liquid (PLAL) was used to synthesize Zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>) colloidal Nanoparticles in Distilled Water (D.W.). The optical properties and The morphology of the Nanoparticles were characterized by (UV-Vis) spectrophotometer, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) analysis. study have been the optical properties of the (ZrO<sub>2</sub>) Nanoparticles by (UV-Vis) analysis all colloidal samples have shown broad peak at wavelength of 289 nm for Zirconium oxide Nanoparticles produced by technology pulsed laser ablation in liquid. The structural analysis by X-ray diffraction (XRD) reveals the formation of mixture of monoclinic (m-ZrO<sub>2</sub>) and tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) phases of nano crystalline Zirconium oxide Nanoparticles produced by technology pulsed laser ablation in Distilled Water. The Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) study determined the functional groups of (ZrO<sub>2</sub>) Nanoparticles in Distilled Water. verified the nanostructure of produced materials confirmed by field emission scanning electron microscope (FE-SEM) analysis.

### انتساب الباحثين

<sup>1,2,3</sup> قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة ديالى، العراق، ديالى، 32000

<sup>1</sup>halajasim1995@gmail.com

<sup>2</sup>jasimmansoor13@gmail.com

<sup>3</sup>ammarlaser72@yahoo.com

### <sup>1</sup> المؤلف المراسل

### معلومات البحث

تاريخ النشر: حزيران 2022

### Affiliation of Authors

<sup>1,2,3</sup> Department of Physics,  
College of Science, University  
of Diyala, Iraq, Diyala, 32000

<sup>1</sup>halajasim1995@gmail.com

<sup>2</sup>jasimmansoor13@gmail.com

<sup>3</sup>ammarlaser72@yahoo.com

### <sup>1</sup> Corresponding Author

### Paper Info.

Published: June 2022

Biocompatibility tested For zirconium oxide solutions prepared with pulse laser ablation technology in distilled water and using three different types from bacteria which includes gram-positive (*Staphylococcus aureus*) bacteria And gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa*) and (*E.coli*) bacteria as the results showed that zirconium oxide nanoparticles it has biocompatibility Due to the absence of any toxicity to the tested bacteria.

**Keywords:** Zirconium oxide Nanoparticles, Pulsed Laser Ablation, biocompatibility, Nanoparticles.

## المقدمة

أصبحت تقنية النانو (Nanotechnology) في مقدمة المجالات الأكثر إثارة واهتمام لعلم الفيزياء والعلوم الأخرى التي غيرت اتجاه التكنولوجيا في العديد من التطبيقات. ويمكن تعريف تقنية النانو بأنها عملية التحكم والتلاعب بأحجام جسيمات المادة قدرتها على إنتاج مواد ذات أحجام صغيرة. ان المواد في نطاق النانوي تعطي مميزات وخصائص كيميائية وفيزيائية فريدة ولهذا فقد تم استغلال تقنية النانو في تصنيع مواد جديدة وأنظمة وأجهزة ذات خصائص مميزة عن طريق التحكم بشكل وحجم المواد في نطاق النانو [1,2]. هنالك طريقتان لإنتاج المواد النانوية (Nanomaterials) تشمل الطريقة الأولى من الأعلى الى الأسفل (Top-Bottom) والطريقة الثانية من الأسفل الى الأعلى (Bottom-Top) [3,4]. إذ إن الطريقة الأولى وهي من الأعلى الى الأسفل تقوم بتقليص حجم المواد الى النطاق النانوي باستخدام طرق مختلفة ومنها طريقة الاستئصال بالليزر النبضي (Pulsed Laser Ablation) وطريقة الطحن (Milling Method) وطريقة الحفر (Etching Method) بينما الطريقة الثانية من الأسفل الى الأعلى تعمل على تجميع وترتيب الذرات والجسيمات لإنشاء هياكل ومن أهم طرق إنتاجها هي طريقة السائل الهلامي (Sol-gel) وطريقة الترسيب البخار الكيميائي (Chemical Vapor Deposition) [5,6].

أصبح الاستئصال بالليزر النبضي في السائل (PLAL) تقنية متزايدة الأهمية لإنتاج جسيمات نانوية (Nanoparticles) من المعادن والأكاسيد وغيرها. وتعد من الطرق الأكثر شيوعاً لإنتاج مواد نانوية وذلك عن طريق استئصال جزيئات من سطح مادة الهدف باستخدام الليزر النبضي [7,8]. إن الاستئصال بالليزر النبضي في السائل يمتلك العديد من المزايا مقارنة بالطرق التقليدية الأخرى ومن مزاياها قدرتها على التحكم في حجم الجسيمات النانوية المنتجة عن طريق تحسين ظروف التحضير مثل وقت الاستئصال و طاقة الليزر والطول الموجي لليزر [9]. إن كلمة

الاستئصال تعني الإزالة وتحدث نتيجة لتفاعل شعاع الليزر النبضي مع مادة الهدف [6]. عند تسليط شعاع الليزر على المادة يتم إنتاج جسيمات نانوية عالقة في السائل حيث إن آلية توليد الجسيمات النانوية بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي تمر بثلاث مراحل أساسية [10]:

1. توليد البلازما التي تنتج عن طريق التسخين الشديد بواسطة أشعة الليزر الساقطة على الهدف.
2. توسع البلازما بشكل فقاعة ومن ثم حصول انفجار لهذه الفقاعة بسبب امتصاصها فوتونات متعاقبة.
3. نتيجة لهذا الانفجار تنتشر الجسيمات ويتم تبريدها بواسطة الوسط السائل المستخدم وبذلك تتولد الجسيمات النانوية العالقة في الوسط السائل.

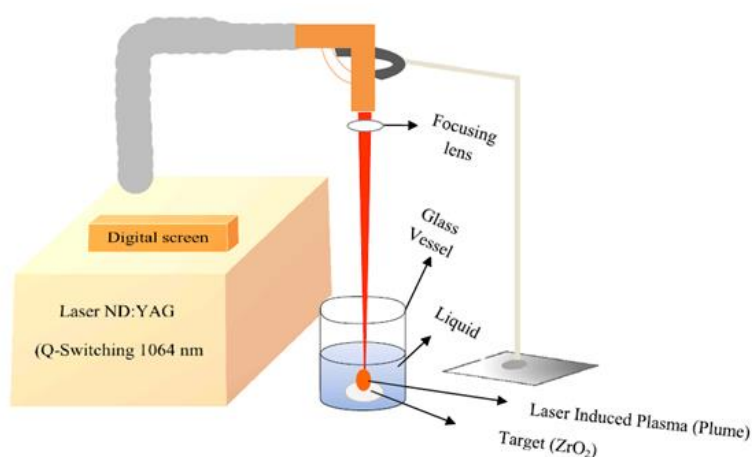
او أكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) وهو عبارة عن مسحوق ابيض اللون متعدد الأطوار يمكن إن يكون أحادية الميل ( $m-ZrO_2$ ) أو رباعية الزوايا ( $t-ZrO_2$ ) أو مكعب ( $c-ZrO_2$ ) [11]. او أكسيد الزركونيوم يتميز بخواص مهمة حيث يعد من المواد التي تكون لها موصلية حرارية منخفضة وموصلية أيونية جيدة ودرجات انصهار مرتفعة ويمتلك معامل انكسار عالية، ويكون ذا ثبات ضد الأشعة المتأينة [12,13,14]. يعد او أكسيد الزركونيوم من المواد الحيوية الواعدة لما تمتلكه من خواص كيميائية وميكانيكية مناسبة للمجال الطبي، فهي تعد معدنا انتقاليا وذات مقاومة عالية للتآكل، وتكون ذات مستوى طبي بيولوجي [15,16].

## الجزء العملي

يتم تحضير المحاليل الغروية لجسيمات او أكسيد الزركونيوم النانوية باستخدام طريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل والشكل (1) يوضح الرسم التخطيطي للاستئصال بالليزر النبضي في السائل. تم تنظيف هدف أو أكسيد الزركونيوم قبل بدء التجربة، حيث تم غسلها أولاً بالماء المقطر ووضعها في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة (5 min)، ومن ثم غسلها بالإيثانول

بطول موجي (1064 nm) وحضرت جميع العينات بعدد نبضات ليزر مختلفة (1250, 1500, 1750) نبضة وبطاقة ليزر ثابتة (500 mJ) وبتردد (1 Hz). وتم الحصول على محاليل غروية ملونة تحتوي على جسيمات نانوية من اوكسيد الزركونيوم التي تم استئصاله.

والأسيون على التوالي ووضعها ايضا في جهاز الموجات فوق الصوتية وبعدها تم غسلها في الماء المقطر وتجفيفها. إذ تم استخدام قرص من اوكسيد الزركونيوم ذات نقاوة عالية (99.9%) حيث تم وضع الهدف في أسفل الإناء الزجاجي ومغمور بالماء المقطر (Distilled Water) وكان حجم الماء في عملية التحضير (5 mL). في هذا العمل استخدم ليزر (Nd:YAG)



الشكل (1): يبين رسم تخطيطي لطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل

الطيفي. وتمت دراسة بنية وشكل الجزيئات التي تم الحصول عليها بتقنية الاجتثاث بالليزر النبضي باستخدام FT-IR و XRD و FE-SEM

### 1. مطيافية الاشعة المرئية- فوق بنفسجية (UV-Vis)

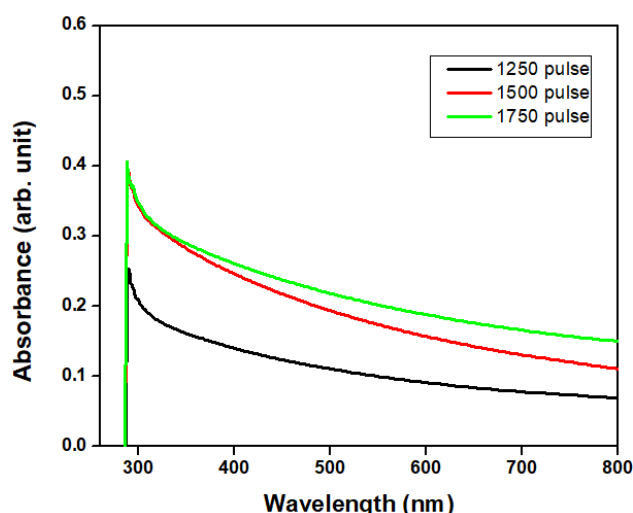
أطياف امتصاص لأوكسيد الزركونيوم الغروية الموضحة في الشكل (2). يمكن ملاحظة قمم واضحة لجميع العينات عند الطول الموجي البالغ (289 nm) والذي يرجع إلى الانتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل. أظهرت نتائج طيف الامتصاص لجسيمات أوكسيد الزركونيوم العالقة في السائل أنه مع زيادة عدد نبضات الليزر تزداد الامتصاصية حيث يتم الحصول على أقل امتصاص للعينة المحضرة بعدد نبضات ليزر (1250) نبضة ويتم الحصول على أعلى امتصاص للعينة المحضرة بعدد نبضات ليزر (1750) نبضة.

### اختبار الفعالية التثبيطية

اتبعت طريقة الانتشار بواسطة الحفر will-diffusion (method technique) لدراسة تأثير المحاليل الغروية النانوية من اوكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل. تم تحضير الأوساط الزرعية باستخدام الاكار مولر هنتون (Mueller Hinton Agar) وتم نشر العالق الذي يحتوي على البكتيريا المختبرة ومن ثم عمل حفر على السطح الزرعوي ووضعت المحاليل النانوية المحضرة بتركيز (100 µl) ووضعت بعدها الإطباق في حاضنة بدرجة حرارة (37 C°) ولمدة أربع وعشرين ساعة .

### النتائج والمناقشة

تم تطبيق تقنية الاستئصال بالليزر النبضي في السائل لإنتاج جزيئات متناهية الصغر من أكسيد الزركونيوم في الماء المقطر. وتم فحص الخصائص البصرية باستخدام UV-Vis. التحليل

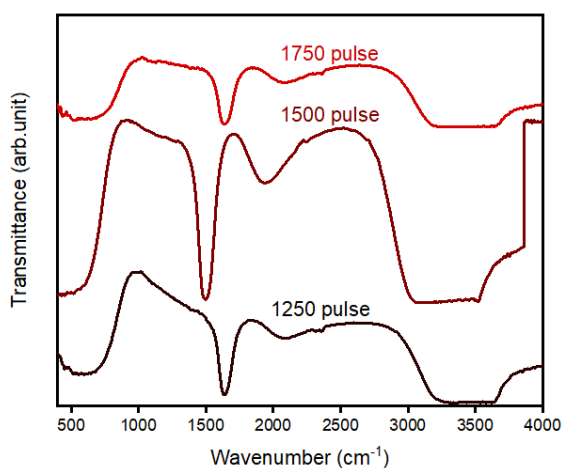


الشكل (2) يبين طيف الامتصاص للمحاليل اوكسيد الزركونيوم المحضر بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي

$700\text{ cm}^{-1}$  والتي تعود الى اهتزاز أصرة (Zr-O) ومن ثم التأكد من تكوين الجسيمات النانوية من اوكسيد الزركونيوم في جميع العينات. تظهر ايضا قمم امتصاص ما بين ( $1300\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ ) و ( $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ) التي تعود الى أصرة (H-O) الناتجة من جزيئات الماء المقطر [11].

## 2. تحليل تحويلات فوريير للأشعة تحت الحمراء

الشكل (3) يوضح أطيف تحويلات فوريير للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) لعينات المحضرة التي تم أجريت للتأكد وجود مجموعات وظيفية والطبيعة الجزيئية لمادة اوكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر. يمكن ملاحظة من خلال الشكل وجود قمم امتصاص ما بين ( $400\text{-}$

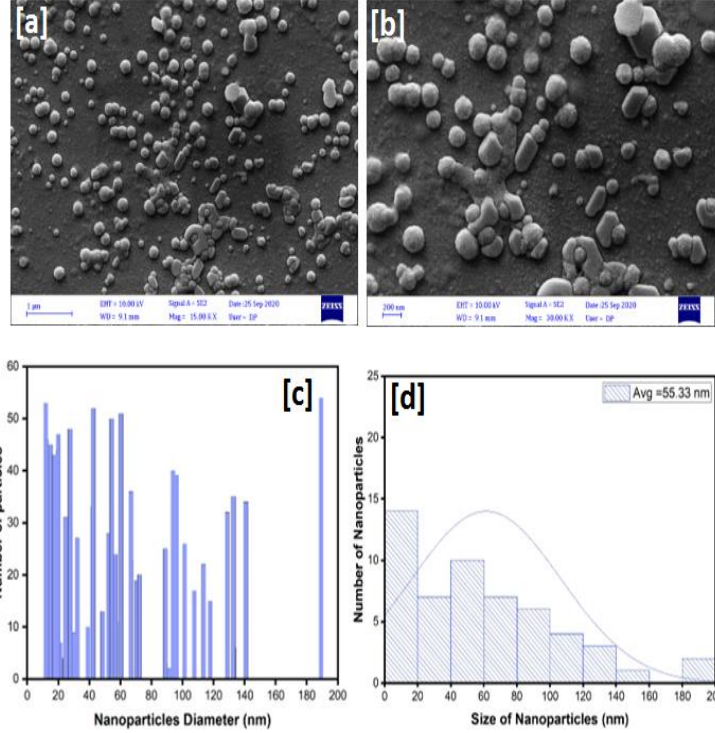


الشكل (3): يبين تحويلات فوريير للأشعة تحت الحمراء لعينات المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي.

بمقياس ( $200\text{ nm}$ ) وبتكبير ( $30\text{K x}$ ) والجزء (c) يوضح التوزيع الحجمي الذي تم حسابه من خلال برنامج (image J) ورسمه بواسطة برنامج (Origin 8.9) والجزء (d) يوضح معدل متوسط قطر الجسيمات. نلاحظ تكون جسيمات كروية غير متجانسة مع وجود بعض التجمعات والتكتلات لجسيمات اوكسيد الزركونيوم النانوية.

## 3. المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال

تم إجراء هذا القياس لمعرفة تضاريس السطح لعينة محضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وبعده نبضات (1500) نبضة وبطاقة ( $500\text{ mJ}$ ) والشكل (4) يوضح صور نتائج قياس المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM) الجزء (a) يوضح صورة لسطح العينة بمقياس (1  $\mu\text{m}$ ) وبتكبير ( $15\text{K x}$ ) والجزء (b) يوضح صورة لسطح العينة

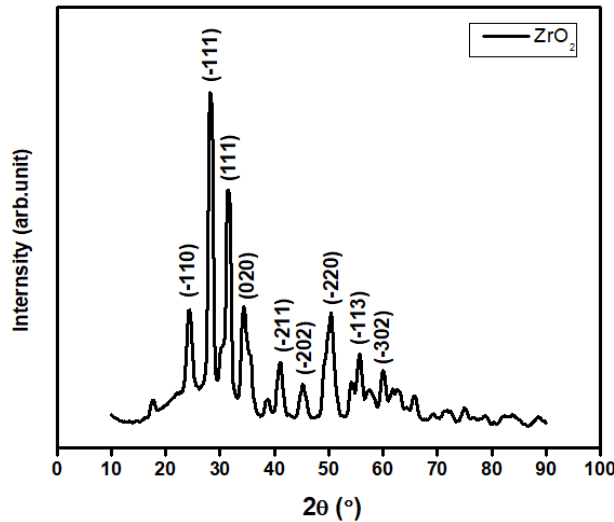


الشكل (4): صورة المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال لعينة محضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل بعدد نبضات (1500) نبضة

#### 4. حيود الاشعة السينية

تعكس معلومات حول بلورة معينة مثل بصمة أصابعنا تماما كما في الشكل (5). ويمكن ملاحظة إن أعلى قمة حيود والأفضل لأوكسيد الزركونيوم عند الزاوية (28.30 °) والتي لها المستوي البلوري (-111). وهذه النتائج تتوافق مع البطاقة الدولية القياسية المرقمة (24-1165).

تم إجراء تحليل حيود الاشعة السينية (XRD) لجسيمات اوكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر وبعدد نبضات (1500) نبضة وبطاقة (500 mJ) لدراسة التركيب البلوري لهذه المادة. إن قمم الحيود والزاويا

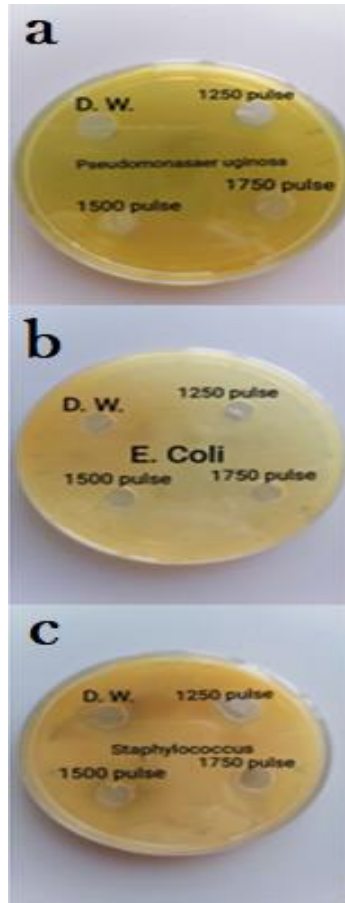


الشكل (5): يبين حيود الاشعة السينية لمحلول اوكسيد الزركونيوم المحضر بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي وبعدد نبضات (1500) نبضة

## 5. اختبار سمية محاليل اوكسيد الزركونيوم

تم اختبار فعالية مادة اوكسيد الزركونيوم النانوية المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي في الماء المقطر ضد كل من البكتيريا الموجبة لصبغة كرام وتشمل بكتيريا (*Staphylococcus aureus*) والبكتيريا السالبة لصبغة كرام التي تشمل كل من بكتيريا (*Pseudomonas aeruginosa*) و

(*E.coli*). إذ أظهرت النتائج بعدم وجود اي تثبيط لأي نوع من البكتيريا المختبرة وهذا يدل على عدم حصول تسمم خلوي للبكتيريا، لذلك نستنتج أن مادة اوكسيد الزركونيوم المحضرة لها توافق حيوي وهذا يتفق مع الدراسات المختبرية [17,18]. الشكل (6) يوضح صورة الاختبار سمية محاليل اوكسيد الزركونيوم لأنواع البكتيريا المختبرة.



الشكل (6): صور اختبار سمية محاليل اوكسيد الزركونيوم المحضرة بطريقة الاستئصال بالليزر النبضي (a) ضد بكتيريا (*Pseudomonas aeruginosa*) (b) ضد بكتيريا (*E. coli*) (c) ضد بكتيريا (*Staphylococcus aureus*)

## الاستنتاجات

تم تحضير المحاليل الغروية النانوية من اوكسيد الزركونيوم باستخدام طريقة الاستئصال بالليزر النبضي في السائل حيث لاقت هذه الطريقة الكثير من الاهتمام باعتبارها طريقة غير مكلفة وآمنة وتنتج مواد غير ملوثة. يمكن استخدام الجسيمات النانوية بالعديد من التطبيقات لما لها من خواص فيزيائية وخواص بصرية جيدة. تم دراسة الخواص البصرية لمحاليل اوكسيد الزركونيوم النانوية بواسطة مطيافية الاشعة المرئية- فوق البنفسجية وتم الحصول على قمم الرنين البلازمون السطحي عند (289 nm) ولجميع العينات

المحضرة وان شدة امتصاصيتها تزداد بزيادة عدد النبضات الليزر. تم دراسة الخصائص التركيبية باستخدام حيود الاشعة السينية الذي أكد البنية البلورية لمادة اوكسيد الزركونيوم ووجد أعلى قمة حيود عند (° 28.30) التي تمتلك مستوى بلوري (-111). وتمت دراسة تضاريس السطح الجسيمات النانوية لأوكسيد الزركونيوم باستخدام المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال حيث تبين من خلاله تكون جسيمات كروية غير منتظمة في الماء المقطر، وان متوسط أقطار هذه الجسيمات يتراوح ما بين (11.8-189 nm) وان معدل متوسط أقطارها (55.33 nm). تم اختبار

- [8] J. C. Miller, R. Serrato, J.M. Represas-Cardenas, and G. A. Kundahl, "The handbook of nanotechnology: Business, policy, and intellectual property law," John Wiley and Sons, 2004.
- [9] A. K. Mahmoud, "Manufacturing of Zirconia (ZrO<sub>2</sub>) Nanoparticles in Sodium Dodecyl Sulfate Surfactant Solution using Laser Ablation Technique," In *Advanced Materials Research*, Vol. 871, pp. 194-199, 2014.
- [10] A. K. Mahmoud, Z. Fadhil, S. I. Al-nassar, F. I. Husein, E. Akman, and A. Demir, "Synthesis of zirconia nanoparticles in distilled water solution by laser ablation technique," *Journal of Materials Science and Engineering, B*, Vol. 3, No. 6B, 2013.
- [11] M. A. Gondal, T. A. Fasasi, U. Baig, and A. Mekki, "Effects of oxidizing media on the composition, morphology and optical properties of colloidal zirconium oxide nanoparticles synthesized via pulsed laser ablation in liquid technique," *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Vol. 18, No. 6, PP. 4030-4039, 2018.
- [12] A. Kuwabara, T. Tohei, T. Yamamoto, and I. Tanaka, "Ab initio lattice dynamics and phase transformations of ZrO<sub>2</sub>," *Physical Review B*, Vol. 71, No. 6, 064301, 2005.
- [13] H. Theodorus, "Zirconia", Ph. D, Thesis, University Of Technology, 1971.
- [14] S. P. S. Badwal, M. J. Bannister and R. H. J. Hannink, "Science and Technology Zirconia", Company INC, New Holland, Usa 1993.
- [15] Y. Alfawaz, "Zirconia crown as single unit tooth restoration: a literature review". *J Contemp Dent Pract*, Vol. 17, No. 5, PP. 418-22, 2016.
- التوافق الحيوي لمحاليل اوكسيد الزركونيوم النانوية إذ أثبتت أن هذه الجسيمات لها توافق حيوي لأنها لم تظهر أي تسمم على أنواع البكتيريا المختبرة، وإن الجسيمات النانوية لأوكسيد الزركونيوم وجدت طريقها في التطبيقات البيولوجية لما تمتلكه من توافق حيوي.
- المصادر**
- [1] I. Thomas, "Semiconductor Nanostructures: Quantum states and electronic transport," Oxford University Press, 2010.
- [2] T. Pradeep, "Nano the Essentials, Understanding Nanoscience and Nanotechnology," Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited New Delhi, 2007.
- [3] K. Habiba, V. I. Makarov, Weiner. B.R, and G. Morell, "Fabrication of Nano-materials by pulsed laser synthesis," *Manufacturing Nanostructures*, One Central Press, Manchester, UK, 2014.
- [4] A. Zielonka, and M. Klimek-Ochab, "Fungal synthesis of size-defined Nano-particles," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 8, No. 4, 043001, 2017.
- [5] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 12, No.7, PP. 908-931, 2019.
- [6] R. O. Torres Mendieta, "Synthesis of colloidal Nano-materials through Femto second laser ablation," Ph. D. dissertation, UniversitatJaume I, 2016.
- [7] R. G. Kadhim, and A. K. Ali, "Preparation of gold Nano-particles by pulsed laser ablation in NaOH solution," *Journal of University of Babylon*, Vol. 22, No. 1, PP. 546-551, 2012.

- and optical considerations", *Advances in ceramics-electric and magnetic ceramics, bioceramics, ceramics and environment*, Vol. 25, 2011.
- [18] A. P. Ayanwale, A. D. J. Ruíz-Baltazar, L. Espinoza-Cristóbal, and S. Y. Reyes-López, "Bactericidal Activity Study of ZrO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O Nanoparticles," *Dose-Response*, Vol. 18, No. 3, 2020.
- [16] V. T. Karpukhin , M. M. Malikov, T. Y. I. Borodina , G. E. E. Val'yano, O. A. Gololobova , and D. A. Strikanov, "Formation of hollow micro-and nanostructures of zirconia by laser ablation of metal in liquid," *High Temperature*, Vol. 53, No. 1, PP. 93-98, 2015.
- [17] C. Â. M. Volpato, L. G. D. Garbelotto, M. C. Fredel, and F. Bondioli, "Application of zirconia in dentistry: biological, mechanical