

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و سوم، شماره شش، شهریورماه ۱۴۰۰ (۲۲۷-۲۱۵)

## ارزیابی فعالیت ضد باکتری نانوذره های منیزیم اکسید در زئولیت ZSM-12 تهیه شده از پوسته برنج

آزینا آل بویه<sup>۱</sup>

افشین پورا احمد<sup>۲\*</sup>

[pourahmad@iaurasht.ac.ir](mailto:pourahmad@iaurasht.ac.ir)

حسن کفایتی<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۲/۱۱

تاریخ دریافت: ۹۹/۷/۲۲

### چکیده

**زمینه و هدف:** پوسته برنج یک فراورده فرعی کشاورزی است که حدوداً ۲۲٪ وزن برنج را تشکیل می دهد. بنابراین، پوسته برنج به عنوان پسماند کشاورزی به وفور در کشورهای تولیدکننده برنج موجود است. بخش عمده ای از پوسته تولید شده از فرآوری برنج به صورت زباله سوزانده می شود که باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی و بهداشتی بخصوص در کشورهای فقیر و در حال توسعه می شود. بنابراین، یافتن مسیری برای استفاده کامل از پوسته برنج بسیار مهم است.

**روش بررسی:** در این مطالعه، ساخت و شناسایی زئولیت ZSM-12 با استفاده از خاکستر پوسته برنج به عنوان یک منبع سیلیس ارزان، و سنتز، شناسایی نانوذره های منیزیم اکسید در بستر زئولیت به روش واکنش حالت جامد و تبادل یونی گزارش شده است. فعالیت ضد باکتری نانوذره ها به روش تعیین حداقل غلظت ممانعت کننده از رشد و انتشار از دیسک، در مقایسه با آنتی بیوتیک های استاندارد، علیه باکتری های گرم منفی /شرشیاکلی و گرم مثبت /استافیلوکوکوس اورئوس مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته ها:** نمونه های سنتز شده با استفاده از پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد ارزیابی و شناسایی قرار گرفتند. نتایج پراش پرتو ایکس، پیک های پراش هر دو ترکیب در نانوجندسازه MgO/ZSM-12 را نشان داد.

**بحث و نتیجه گیری:** تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوجندسازه اندازه نانوذره های منیزیم اکسید را حدود ۳۵ نانومتر نشان داد. نانوکامپوزیت فعالیت ضد باکتری با حداقل غلظت مهار کنندگی  $96 \mu\text{g/mL}$  را در مقابل باکتری های /شرشیاکلی و /استافیلوکوکوس اورئوس نشان داد.

**واژه های کلیدی:** خاکستر پوسته برنج، زئولیت ZSM-12، نانوجندسازه، شیمی سبز، فعالیت ضد میکروبی.

۱- دانشجوی دکترای شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران.

۲- دانشیار شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران. \* (مسئول مکاتبات)

۳- دانشیار شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران.

## Evaluation of antibacterial activity of magnesium oxide nanoparticles in ZSM-12 zeolite obtained from rice husk

Azita Albouyeh<sup>1</sup>

Afshin Pourahmad<sup>2\*</sup>

[pourahmad@iaurasht.ac.ir](mailto:pourahmad@iaurasht.ac.ir)

Hassan Kefayati<sup>3</sup>

Admission Date: May 1, 2021

Date Received: October 13, 2020

### Abstract

**Background and Objective:** Rice husk is an agricultural by-product material comprising about 22% of the weight of rice. Even though some of this husk is converted into end products such as feedstock and adsorbent most is burnt openly, causing environmental and health problems especially in poor and developing countries. Therefore, it is very important to find pathways to fully utilize the rice husk.

**Material and Methodology:** In this study, the fabrication and characterization of ZSM-12 zeolite using rice husk ash as an alternative cheap silica source, and synthesis and characterization of magnesium oxide nanoparticles in ZSM-12 matrix by solid state reaction and ion exchange methods is reported. Disk diffusion method and MIC were used to evaluate the antimicrobial activity of nanoparticles on gram-negative (*Escherichia coli*) and gram-positive (*Staphylococcus aureus*) strains of bacteria compared to standard commercial antibiotic disks.

**Findings:** Synthesized samples were evaluated using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-Ray spectroscopy and transmission electron microscopy. XRD results revealed diffraction peaks for each of the two compounds in the MgO/ZSM-12 nanocomposite.

**Discussion and Conclusion:** Transmission electron microscopy image of nanocomposite indicated that nanoparticles size of MgO is ~ 35 nm. Nanocomposite exhibited antibacterial activity with minimal inhibitory concentration of 96 µg/mL against *E. coli* and *S. aureus*.

**Keywords:** Rice husk ash, ZSM-12 zeolite, Nanocomposite, Green chemistry, Antimicrobial activity.

---

1- Ph.D Student, Department of Chemistry, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran.

2- Associate Professor, Department of Chemistry, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran.  
\*(Corresponding Author)

3- Associate Professor, Department of Chemistry, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran.

## مقدمه

در پژوهش های انجام شده، برخی از اکسیدهای سرامیکی و بسیاری از نانوذره های اکسیدی، مانند نانوذره های مس، روی و نقره فعالیت ضد میکروبی قابل توجهی از خود نشان داده اند (۱۵). ویژگی ضد میکروبی نانوذره ها، توجه پژوهشگران و صاحبان صنایع را به خود جلب کرده است که از این مواد به عنوان جایگزین گندزداهای آلی مانند ترکیب های چهارتایی آمونیم و ترکیب های کلرینه برای کنترل باکتری های مضر در محیط هایی چون بیمارستان ها استفاده شود. نانوذره های منیزیم اکسید دارای مزایای عدم سمیت، پایداری حرارتی بالا، زیست سازگار، کم هزینه، و دارای پتانسیل قابل توجهی به عنوان عامل ضد باکتری هستند (۱۶) در تحقیق حاضر ژئولیت ZSM-12 بر پایه سیلیس استخراج شده از خاکستر پسته برنج بعنوان بستر برای سنتز نانوذره های منیزیم اکسید بکار برده شد. نانوچندسازه MgO/ZSM-12 با روش های XRD، SEM، EDS و TEM مورد شناسایی قرار گرفت. همچنین خواص ضد باکتری نانوچندسازه علیه باکتری های استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیاکلی بررسی شد.

## مواد و روش ها

## تهیه سیلیس از پوسته برنج

در ابتدا مقدار ۳۰ گرم از پوسته برنج و ۷۵۰ میلی لیتر نیتریک اسید ( $HNO_3$ ) داخل یک بشر ۱ لیتری ریخته شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. سپس پوسته برنج اسیدی شده با آب مقطر زیاد شستشو داده شد تا خاصیت اسیدی آن از بین رفته و pH ثابت گردد. بعد از این مراحل، جهت خشک شدن، پوسته برنج در داخل آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. سپس پوسته برنج خشک شده به مدت ۶ ساعت در کوره با دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد حرارت دهی شد تا پودر سفید رنگ سیلیس حاصل گردید (۱۷).

## سنتز ژئولیت ZSM-12

برنج منبع اصلی غذا برای میلیاردها نفر است که ۱٪ از سطح زمین را در بر می گیرد. در سطح جهان، سالانه تقریباً ۶۰۰ میلیون تن برنج تولید می شود. برای هر ۱۰۰۰ کیلوگرم برنج آسیاب شده، حدود ۲۲۰ کیلوگرم (۲۲٪) پوسته تولید می شود (۱، ۲). بنابراین، پوسته برنج به عنوان پسماند کشاورزی به وفور در کشورهای تولیدکننده برنج موجود است. وقتی پوسته برنج سوزانده می شود خاکستر پوسته برنج تولید شده که شامل ۹۷-۸۷٪ سیلیس به صورت بی شکل است (۳-۶). تلاش مقدماتی برای سنتز ژئولیت با استفاده از این منبع سیلیس انجام شد. به طور مثال تعدادی از ژئولیت ها مانند: موردنیت و ZSM-48 با استفاده از خاکستر پوسته برنج به عنوان منبع سیلیس تهیه شدند (۷). اگرچه استفاده از سدیم سیلیکات استخراج شده از پوسته برنج با استفاده از حلال هنوز محدود است، اما مطالعات نشان داده اند که می توان از آن برای بسیاری از اهداف استفاده کرد. ژئولیت ZSM-12 یک ژئولیت با درصد سیلیس بالا است ( $Si/Al > 10$ ) که اولین بار در سال ۱۹۷۴ توسط روسینسکی و روبین با یک سیستم هیدروترمال سنتز شد (۸). بعدها، با استفاده از تکنیک های پیچیده تر، ویژگی های ساختاری ZSM-12 کشف شد (۹، ۱۰). لاپیر و همکاران دریافتند که چارچوب ZSM-12 دارای سیستم منافذ یک بعدی با حلقه های ۱۲ عضوی است (۸). اندازه منافذ ZSM-12 ( $0.61 \times 0.56$  نانومتر) کمی بزرگتر از ژئولیت MFI است. کنترل ریخت شناسی منافذ یک بعدی ژئولیت ها برای ایجاد خصوصیات کاتالیزوری آن ها مهم است (۱۱، ۱۲). به طور کلی برای سنتز نانومواد نیاز به پایدار کننده هایی می باشد تا از کلوخه شدن ترکیب جلوگیری شود و بدون حضور پایدارکننده ها (ژئولیت ها، مزوپورها، پلیمرها، لیگاندهای آلی، حلالها و غیره) امکان تشکیل نانومود امکان پذیر نیست و ترکیب در ابعاد بزرگ و توده ای بوجود می آید. استفاده از بسترهای ژئولیتی و مزوپوری برای سنتز نانوساختارها و کارایی آنها برای جلوگیری از تجمع و انباشتگی ذرات در هنگام تهیه نانومواد توسط سایر محققین هم گزارش شده است (۱۳، ۱۴).

منیزیم نیترات به ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه و سپس ۲۵ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار به آرامی به آن اضافه شد. محلول به مدت ۳ ساعت با شدت همزده شد تا در نهایت رسوب سفید رنگی حاصل شد. با دستگاه گریزان در دور ۲۵۰۰ rpm به مدت ۶ دقیقه جداسازی مخلوط انجام و رسوب  $Mg(OH)_2$  بدست آمد. برای از بین بردن ناخالصی های احتمالی، رسوب چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. پس از آن برای خشک کردن رسوب، به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد حرارت دهی شد. رسوب خشک شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد در کوره الکتریکی قرار گرفت تا در نهایت نانوذره های منیزیم اکسید تهیه شد.

#### تعیین اثر ضد باکتری نمونه ها

پس از تهیه تعلیق میکروبی مطابق با کدورت استاندارد ۰/۵ مک فارلند، یک سواب سترون آغشته به تعلیق میکروبی شد. پس از گرفتن مایع اضافی آن، سواب مرطوب در سطح محیط مولر هینتون آگاری که قبلا به دمای اتاق رسید بود پخش گردید. دیسک های تهیه شده حاوی غلظت های مختلف ۱۷۰، ۱۲۰، ۹۶، ۴۸، ۲۴، ۱۳، ۶، ۳ و ۱/۵ میکروگرم زئولیت، نانوذره های منیزیم اکسید و نانو چندسازه  $MgO/ZSM-12$  سنتز شده به روش واکنش حالت جامد بر روی این کشت میکروبی گذاشته شدند. سپس پلیت ها در گرم خانه با دمای ۳۷ درجه سانتی گراد بمدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. در نهایت قطر هاله های عدم رشد باکتری در اطراف هر دیسک اندازه گیری شد. کمترین غلظت نمونه ها که منجر به تشکیل هاله عدم رشد باکتری در اطراف دیسک شد به عنوان کم ترین غلظت مهار کننده رشد باکتری (MIC) در نظر گرفته شد. (۱۷، ۲).

#### یافته ها

در شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس سیلیس استخراج شده از پوسته برنج، زئولیت  $ZSM-12$  و نانوجندسازه  $MgO/ZSM-12$  تهیه شده به روش حالت جامد آورده شده است.

در یک ظرف تفلون مقدار ۰/۱۲ گرم سدیم هیدروکسید (NaOH) در ۹ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۳/۷ گرم سیلیس ( $SiO_2$ ) به آرامی به آن اضافه و همزده شد تا محلول (الف) حاصل شد.

در یک بشر ۵۰ میلی لیتری مقدار ۷/۶ میلی لیتر از تترا اتیل آمونیوم هیدروکسید (TEAOH) به اضافه ۱/۵۳ میلی لیتر آب مقطر ریخته شد. سپس ۰/۴ گرم سدیم آلومینات به آرامی اضافه و همزده شد تا محلول (ب) حاصل شد.

محلول (ب) به آرامی و با همزدن شدید به محلول (الف) اضافه و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سپس داخل اتوکلاو در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ روز قرار داده شد. بعد از این مرحله رسوب جداسازی و شستشو داده شد تا خنثی گردید. رسوب برای خشک شدن داخل آون در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. در آخر رسوب خشک شده در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۸ ساعت در کوره کلسینه شد و پودر سفید رنگ زئولیت  $ZSM-12$  تهیه شد.

#### سنتز $MgO/ZSM-12$

##### روش واکنش حالت جامد

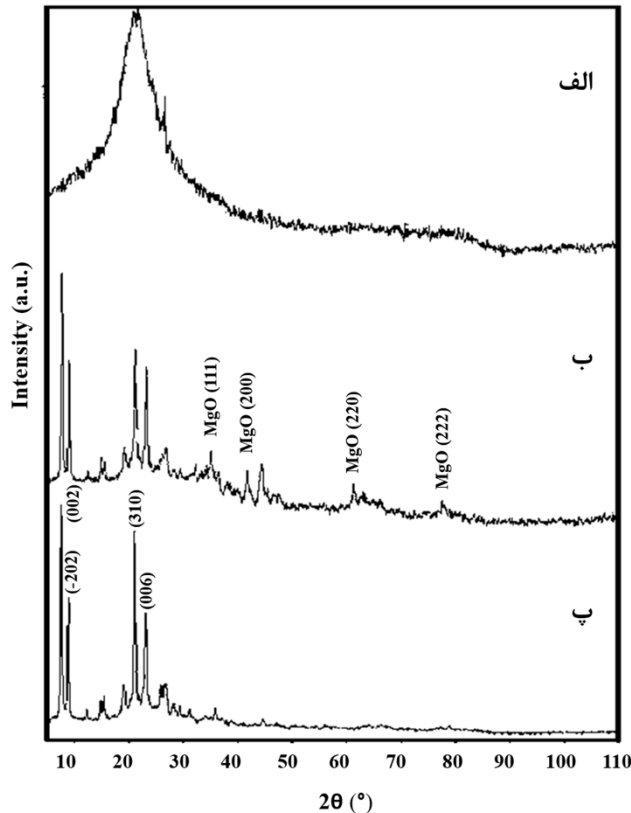
مقدار ۰/۵۸۶ گرم منیزیم نیترات ( $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) و ۰/۵ گرم زئولیت  $ZSM-12$  در داخل یک هاون ریخته و به خوبی سابیده شد. سپس در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت در کوره حرارت دهی شد (۲).

##### روش تبادل یونی

در یک بشر ۱۵۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ گرم زئولیت  $ZSM-12$  و ۱۰۰ میلی لیتر محلول منیزیم نیترات یک مولار ریخته و به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق همزده شد. سپس رسوب به وسیله ی دستگاه گریزان جداسازی و ۴-۵ مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شد. در ادامه رسوب خشک شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت در کوره حرارت دهی شد (۱۷).

#### سنتز نانوذره های منیزیم اکسید

فرآیند سنتز نانوذره های منیزیم اکسید با استفاده از روش سل-ژل انجام شد (۱۸). ابتدا در یک بشر ۱ لیتری، ۵۰ گرم



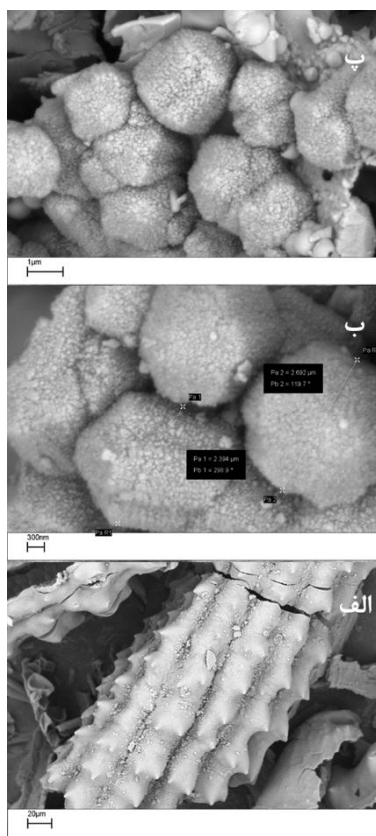
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس سیلیس (الف)، نانوجندسازه MgO/ZSM-12 (ب) و زئولیت ZSM-12 (پ)

Figure 1. X-ray diffraction pattern of silica (a), MgO/ZSM-12 nanocomposite (b) and ZSM-12 zeolite (c)

حرارت دهی بر روی آن انجام نگرفته است، تهیه شود در تصویر اپیدرم بیرونی پوسته برنج مشاهده می شود که به خوبی سازمان یافته و دارای ساختار راه راه است و در تصویر اپیدرم داخلی ساختار لایه لایه دیده می شود. به عبارت دیگر، ریخت شناسی سطوح داخلی و خارجی پوسته برنج کاملاً متفاوتند. اساساً سیلیس بین لایه ها تمرکز یافته و همچنین در فضای بین سلول های اپیدرم قرار دارد (۱۹).

الگوی پراش پرتو ایکس نانوجندسازه تهیه شده به روش تبادل یونی هم مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که الگوی پراش نمونه کاملاً شبیه به الگوی پراش بستر زئولیتی می باشد و پیک های مربوط به نانوذره های منیزیم اکسید در آن حضور ندارد. در نتیجه روش تبادل یونی روش مناسبی برای سنتز نانوذره های منیزیم اکسید در بستر زئولیت ZSM-12 نمی باشد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سیلیس، زئولیت و نانوجندسازه تهیه شده به روش واکنش حالت جامد در شکل ۲ آورده شده است. اگر به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی، تصویری از اپیدرم بیرونی و داخلی پوسته برنج که فرآیند

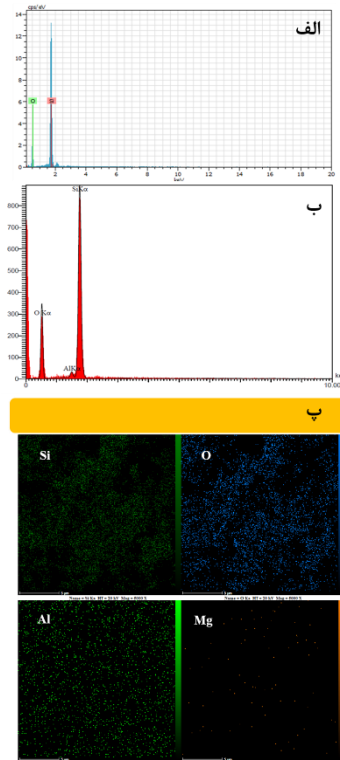


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) سیلیس، (ب) زئولیت ZSM-12 و (پ) نانوچندسازه

Figure 2. Scanning electron microscopy images of silica (a), ZSM-12 zeolite (b) and nanocomposite (c)

است و حضور سیلیسیم، اکسیژن و آلومینیوم در شکل نشان دهنده سنتز صحیح و با درصد خلوص بالای بستر می باشد. در شکل ۳-پ نتایج آنالیز MAP ترکیب نانوچندسازه برای عناصر Si، O، Al و Mg مشاهده می شود، که نشان می دهد در ترکیب سنتز شده این عناصر از توزیع فراوانی مناسبی برخوردار هستند.

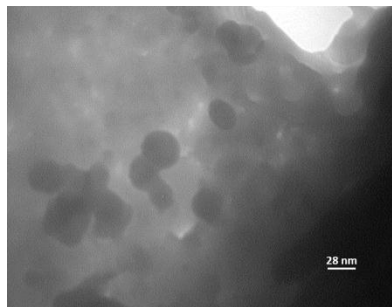
نتایج آنالیز عنصری EDS سیلیس و بسترزئولیتی و نتایج MAP نانوچندساز در شکل ۳ ارائه شده است. در شکل ۳-الف نتیجه آنالیز عنصری سیلیس نشان می دهد که ترکیب استخراج شده از پوسته برنج دارای عناصر Si و O است و ترکیب از درصد خلوص بالایی برخوردار است. نتیجه آنالیز عنصری ترکیب زئولیت ZSM-12 در شکل ۳-ب آورده شده



شکل ۳- نتایج آنالیز EDX (الف) سیلیس و (ب) زئولیت ZSM-12 و نتایج MAP (پ) نانوچندسازه  
Figure 3. EDX result of (a) silica, (b) ZSM-12 zeolite, and MAP result of (c) nanocomposite

روی سطح زئولیت به صورت ذرات کروی کوچک با اندازه تقریباً ۳۵ نانومتر مشاهده می شوند.

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوچندسازه MgO/ZSM-12 تهیه شده به روش واکنش حالت جامد در شکل ۴ ارائه شده است. نانوذرات منیزیم اکسید سنتز شده بر



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوچندسازه MgO/ZSM-12  
Figure 4. Transmission electron microscopy image of MgO/ZSM-12 nanocomposite

استاندارد آنتی بیوتیک در جدول ۱ ارائه شده است. MIC نانوچندسازه برای هر دو باکتری استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیا کلی ۹۶ میکرو گرم بود.

در بررسی فعالیت ضد میکروبی نانوچندسازه MgO/ZSM-12 سنتز شده با روش واکنش حالت جامد قطر هاله عدم رشد ایجاد شده توسط بستر زئولیتی، نانوذرات منیزیم اکسید در غیاب بستر و نانوچندسازه و مقایسه آن ها با برخی دیسک های

## جدول ۱- قطر هاله عدم رشد نمونه های مختلف در مقایسه با آنتی بیوتیک های استاندارد

Table 1. The diameter of inhibition zone from different samples in comparing with standard antibiotics

عامل ضد باکتری ( $\mu\text{g}$ )	قطر هاله عدم رشد /شرشیا کلی (mm)	قطر هاله عدم رشد /استافیلوکوکوس ارئوس (mm)
جنتامایسین ۱۰	۲۳	۳۰
سفوتاکسیم ۳۰	۱۲	۰
تتراسیکلین ۳۰	۱۴	۰
آمپی سیلین ۱۰	۰	۰
سفیپیم ۳۰	۰	۱۴
اریترومایسین ۱۵	۲۰	۲۴
آموکسی سیلین ۲۵	۰	۱۸
نانوچندسازه MgO/ZSM-12 ۹۶	۱۷	۱۶
نانوذره های MgO ۱۷۰	۱۲	۱۱
ژئولیت ZSM-12 ۱۷۰	۶	۵

## بحث و نتیجه گیری

شود یا می توان آن را از پوسته برنج به شکل سدیم سیلیکات با استفاده از روش استخراج حلال، استخراج کرد. در بیشتر کاربردها، خاکستر پوسته برنج در مقایسه با پوسته برنج مطلوب تر است. خاکستر پوسته برنج یک اصطلاح کلی است که کلیه اشکال خاکستر تولید شده از سوختن پوسته برنج را توصیف می کند. در عمل، شکل خاکستر به دست آمده با توجه به دمای سوختن بسیار متفاوت است. سیلیس موجود در خاکستر بسته به شرایط (زمان، دما و غیره) احتراق دچار تحولات

بخش عمده ای از پوسته تولید شده از فرآوری برنج به صورت زباله سوزانده می شود که باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی و بهداشتی بخصوص در کشورهای فقیر و در حال توسعه می شود. بنابراین، یافتن مسیری برای استفاده کامل از پوسته برنج بسیار مهم است. پوسته برنج از ۲۰٪ خاکستر، ۳۸٪ سلولز، ۲۲٪ لیگنین، ۱۸٪ پنتوز و ۲٪ سایر اجزای آلی تشکیل شده است (۳-۵). سیلیس موجود در پوسته برنج را می توان با پیرولیز در دمای بالا استخراج نمود که خاکستر پوسته برنج ساخته می



(FCC) سنتز شده است (۲۲) همچنین پهن شدن پیک‌های پراش اشعه ایکس ذره های منیزیم اکسید سنتز شده دلالت بر این دارد که منیزیم اکسید در ابعاد نانومتری سنتز شده است (۲۳) به کمک رابطه دبای - شرر اندازه ذره های منیزیم اکسید ۴۰ نانومتر تخمین زده شد.

در شکل ۲-الف ترکیب سلیس استخراج شده از پوسته برنج با بزرگ نمایی ۱۰۰۰ برابر ارائه شده، این تصویر شباهت بسیار زیادی به تصویر اپیدرم بیرونی پوسته برنج دارد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی زئولیت ZSM-12 در شکل ۲-ب با بزرگ نمایی ۵۰۰۰۰ برابر مشاهده می شود. در این تصویر ترکیب زئولیت به صورت ذره های تقریباً کروی شکل بهم چسبیده ای با سطوحی ناصاف در ابعاد حدوداً ۲/۵ میکرومتر مشاهده می شود. در ضمن بر روی سطح این ذره های تقریباً کروی ذره های نانومتری با قطری بین ۳۰-۲۰ نانومتر نیز دیده می شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوجندسازه MgO/ZSM-12 در شکل ۲-پ با بزرگ نمایی ۳۰۰۰۰ برابر نشان داده شده است. با مقایسه این تصویر و تصویر ارائه شده برای زئولیت در شکل ۲-ب می توان مشاهده نمود که ریخت شناسی ترکیب تغییر چندانی نداشته و همان ذره های تقریباً کروی شکل با ابعاد حدوداً ۲/۵ میکرومتر قابل مشاهده هست و فقط ذره های نانومتری روی سطح زئولیت در ترکیب نانوجندسازه با ابعاد تقریبی ۴۰-۳۰ نانومتر قابل مشاهده هست که اندازه آن ها نسبت به بستر زئولیتی کمی افزایش یافته که دلیل آن به علت تشکیل ترکیب منیزیم اکسید بر سطح زئولیت است.

فناوری نانو، یک روش مناسب برای توسعه عوامل ضد باکتری جدید برای کنترل باکتری های مقاوم به چند دارو را فراهم می کند. سمیت نانوذرات بر میکروارگانیسم ها هم در اثر برهم زدن ساختار سلول و هم در نتیجه ایجاد استرس اکسیداتیو است. مواد ساختاری نانو در منسوجات و صنایع غذایی برای محدود کردن رشد باکتری ها استفاده می شود (۲۴، ۲۵). آلودگی های باکتریایی همچنان توجه عموم را به خود جلب کرده است. بطور کلی عوامل ضد باکتری را می توان به دو دسته

ساختاری می شود. در دمای ۵۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد خاکستر آمورف تشکیل شده و در دماهای بالاتر از این، خاکستر بلوری تشکیل می شود (۶). این نوع سیلیس ها خواص مختلفی دارند و تولید خاکستر پوسته برنج با مشخصات صحیح برای استفاده نهایی ویژه آن ها بسیار مهم است. بنابراین غیر معمول نیست که این منبع ارزان سیلیس مورد توجه برای استفاده های صنعتی متعدد از جمله سنتز در مقیاس بزرگ زئولیت نباشد. حضور یک پیک پهن در  $2\theta$  بین  $17^\circ$  تا  $24^\circ$  در شکل ۱-الف نشان می دهد که ترکیب  $SiO_2$  به طرز صحیح از پوسته برنج سنتز شده است و دارای ساختاری بی شکل است (۲). در شکل ۱-پ الگوی XRD برای زئولیت با الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب در مراجع (۲۰) مطابقت کامل دارد و مشخص می شود ترکیب ZSM-12 صحیح سنتز شده است. پیک های مشاهده شده در  $2\theta = 7/4^\circ$ ،  $8/8^\circ$ ،  $21^\circ$ ،  $23/1^\circ$ ، ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۶)، (۳۱۰)، (۲۰۲) و (۰۰۲) می باشد. پیک های ذکر شده در آن نواحی از مشخصات اصلی ترکیب زئولیت ZSM-12 است که توسط سایر محققین نیز ارائه گردیده است (۲۱، ۱۲). همچنین پیک های مشاهده شده در  $15/3^\circ$  و  $14/7^\circ = 2\theta$  نیز شاهد دیگری بر صحت ساختار زئولیت MTW است. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس نانوجندسازه MgO/ZSM-12 سنتز شده از طریق واکنش حالت جامد در شکل ۱-ب ارائه شده است. در این شکل به خوبی می توان الگوی پراش پرتو ایکس بستر زئولیتی را مشاهده نمود و به عبارت دیگر ساختار بلوری زئولیت کاملاً حفظ شده است. از طرف دیگر در شکل ۱-ب الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره های منیزیم اکسید نیز به طور واضح قابل مشاهده است. در این شکل پیک‌های پراش نانو ذره های منیزیم اکسید در زوایای  $36/6^\circ$ ،  $42/9^\circ$ ،  $62/07^\circ$  و  $79/12^\circ$  مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۲۲۲) ترکیب منیزیم اکسید مشاهده می شود. با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذره های منیزیم اکسید سنتز شده با الگوی پراش نمونه استاندارد (JCPDS 89-7746) می توان نتیجه گرفت که ترکیب MgO به صورت مکعبی با وجوه مرکز پر

زئولیتی خاصیت ضدباکتری بهتری نسبت به نانوذره های منیزیم اکسید بدون حضور بستر دارند. این افزایش خصلت ضد باکتری را می توان این گونه توجیه کرد که بستر، نانوذرات منیزیم اکسید را پایدار کرده و باعث می شود که رها سازی یون توسط نانوذره های MgO به محیط کشت به صورت کنترل شده، در مدت زمان بیشتر و با سرعت مشخصی آزاد شود و خاصیت ضدباکتری برای مدت زمان طولانی تری حفظ می شود به این ترتیب باکتری نمی تواند با گذشت زمان در برابر نمونه مقاومت پیدا کند و در نتیجه خاصیت ضد باکتری افزایش می یابد. ضمن آنکه به علت حضور آلومینیوم در ساختار بستر زئولیتی تاثیر مضاعفی در افزایش فعالیت ضد میکروبی نانوجندسازه می گذارد. فعالیت ضد باکتری قوی که منیزیم اکسید نشان می دهد از گونه های اکسیژن فعال و خاصیت قلیایی که بوجود می آورد منشا می گیرد. تأیید شده است که مکانیسم ضد باکتری نانوذره های MgO بوسیله تولید سوپراکسید روی سطح این ذره ها و همچنین افزایش مقدار pH توسط هیدراتاسیون MgO با آب به دست می آید. براساس گزارشات، نانوذره های منیزیم اکسید به غشای سلولی آسیب می رسانند و پس از آن باعث نشت محتویات داخل سلولی می شوند که به نوبه خود منجر به مرگ سلول های باکتریایی می گردد (۳۱، ۳۰).

نتایج نهایی نشان دهنده آن است که سیلیس استخراج شده از پوسته برنج ضمن کمک به کاهش آلودگی محیط زیست و مقرون به صرفه بودن می تواند ماده اولیه مناسبی برای تهیه انواع زئولیت ها باشد و زئولیت های ساخته شده می توانند بستر مناسبی جهت قرار گیری نانوذره های منیزیم اکسید باشند و همچنین می توانند از پتانسیل کافی جهت حذف آلاینده های میکروبی برخوردار باشند. لذا مطالعات بیشتر جهت بهبود روش به کار گرفته در این کار پژوهشی می تواند در پژوهش های بعدی مورد توجه قرار گیرد. همچنین نتایج حاصل از آزمون های ضدباکتریایی به روش انتشار از دیسک نشان دادند، هر دو باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* و *اشرشیا کلی* جدا شده از نمونه های بالینی به نانوجندسازه حاوی منیزیم اکسید حساس بوده اند و در اطراف دیسک هاله عدم

عوامل آلی و معدنی تقسیم بندی کرد (۱۶). در حال حاضر برخی از مواد ضد باکتری معدنی مانند  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CuO}$  مورد مطالعه قرار گرفته اند که از اهمیت خاصی برخوردارند زیرا در شرایط سخت نه تنها پایدارند بلکه بطور کلی بعنوان مواد بی خطر برای انسان ها محسوب می شوند (۱۶). در تحقیقی پوششی از نانوذره اکسید روی و اکسید مس بر روی دندان درست کردند و نتایج تحقیق آن ها حاکی از آن بود که این پوشش ۹۰ تا ۵۰ درصد تشکیل بیوفیلیم را کاهش می دهد و مکانیسم این پوشش را نفوذ در باکتری و تولید رادیکال اکسیژن داخل سلولی که موجب افزایش پراکسیداسیون چربی و در نتیجه مرگ سلول می شود، بیان کردند (۲۶). در پژوهشی فعالیت ضد میکروبی و ضد بیوفیلیمی نانوذره اکسید روی علیه *استافیلوکوکوس اورئوس* MTCC3160 و *سودوموناس آئروژینوزا* MTCC1688 را ارزیابی کردند. نتیجه پژوهش آن بود که این نانوذره، فعالیت ضد میکروبی و ضد بیوفیلیمی خوبی دارد (۲۷). نانوذرات منیزیم اکسید دارای مزایای عدم سمیت، پایداری حرارتی بالا، زیست سازگار، کم هزینه، و دارای پتانسیل قابل توجهی به عنوان عامل ضد باکتری هستند (۲۸). قطر هاله عدم رشد یکی از شاخص های تعیین کننده خاصیت ضد میکروبی یک ترکیب است. بستر زئولیتی فعالیت ضد میکروبی ضعیفی از خود نشان داد که می توان علت این اثر را به حضور آلومینیم در ساختار آن نسبت داد. در مطالعه ای که توسط لوندونو و همکاران (۲۹) بر روی اثر ضد میکروبی یک نوع خاک رس علیه باکتری *اشرشیاکلی* انجام گرفته مشخص گردید که علت موثر بودن این نوع خاک رس بر باکتری بعثت حضور آلومینیم در ساختار ترکیب است که نفوذپذیری غشای باکتری را تغییر می دهد. آلومینیوم با فسفولیپیدهای غشای باکتری واکنش داده و باعث افزایش حمل و نقل داخل سلولی فلزات به درون باکتری می شود. این نتایج اهمیت تاثیر آلومینیوم را برای تقویت سمیت فلزات واسطه علیه پاتوژنهای انسانی نشان می دهد. نانوذره های MgO در حضور بستر، قطر هاله عدم رشد بزرگتری نسبت به نانوذره های MgO بدون حضور بستر تشکیل داده اند که این نشان می دهد، نانوذره های منیزیم اکسید در حضور بستر

6. Hyun, T.J., Yoon, K.P., Young, S.K., Ji, Y.L., Bhagiyalakshmi, M., 2009. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO<sub>2</sub> adsorption, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Vol. 3, pp. 545–549.
7. Paul Wang, H., Song Lin, K., Huang, Y.J., Li, M.C., Tsaur, L.K., 1998, Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 58, pp. 147-152.
8. Rosinski, E.J., Rubin, M.K.. 1974. US Patent 3,832,449.
9. LaPierre, R.B., Rohrman, A.C., Schlenker, J.L., Wood, J.D., Rubin, M.K., Rohrbaugh, W.J., 1985. The framework topology of ZSM-12: A high-silica zeolite, *Zeolites*. 5, 346-348.
10. Fyfe, C.A., Gies, H., Kokotailo, G.T., Marler, B., Cox, D.E., 1990. Crystal structure of silica-ZSM-12 by the combined use of hgh-resolution solid-state MAS NMR spectroscopy and synchrotron x-ray powder diffraction, *Journal Physical Chemistry*, Vol. 94, pp. 3718-3721.
11. Ishii, H., Itabashi, K., Okubo, T., Shimojima, A., 2011. Synthesis of silicalite-1 using a disiloxane-based structure-directing agent, *Microporous Mesoporous Materials* Vol. 139, pp. 158-163.
12. Jegatheeswaran, S., Cheng, Ch.-M., Cheng, Ch.-H., 2015. Effects of adding alcohols on ZSM-12 synthesis, *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 201, pp. 24-34.
13. Bhuyan, D., Saikia, M., Saikia, L., 2018. ZnO nanoparticles embedded in SBA-15 as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of dihydropyrimidinones via Biginelli

رشد باکتری مشاهده شد. دستور کار سنتز نانوذره ها اغلب به راحتی در دسترس می باشد، بنابراین جایگزینی نانوذره های متنوع در ساختار های زئولیتی و مزوپوری جهت کارایی بهتر می تواند مورد تحقیق و بررسی بیشتری قرار گیرد. همچنین توسعه این نانو چندسازه ها استفاده از داروهای شیمیایی جهت کنترل عفونت را می تواند به حداقل رساند.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت صمیمانه تشکر می کنند.

### Reference

1. Adam, F., Appaturi, J.N., Iqbal, A., 2012. The utilization of rice husk silica as a catalyst: Review and recent progress, *Catalysis Today*, Vol. 190, pp. 2-14.
2. Ziksari, M., Pourahmad, A., 2016. Green synthesis of CuO/RHA-MCM-41 nanocomposite by solid state reaction: Characterization and antibacterial activity, *Indian Journal of Chemistry -Section A*, Vol. 55A, pp. 1347-1351.
3. James, J., Rao, M.S., 1986. Characterization of silica in rice husk ash, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 65, pp. 1177–1180.
4. Adam, F., Kandasamy, K., Balakrishnan, S., 2006. Iron incorporated heterogeneous catalyst from rice husk ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 304, pp. 137–143.
5. Maiti, S., Dey, S., Purakayastha, S., Ghosh, B., 2006. Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source, *Bioresource Technology*, Vol. 97, pp. 2065–2070.

20. Dimitrov, L., Mihaylov, M., Hadjiivanov, K., Mavrodinova, V., 2011. Catalytic properties and acidity of ZSM-12 zeolite with different textures, *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 143, pp. 291-301.
21. Loiha, S., Prayoonpokarach, S., Songsirithigun, P., Wittayakun, J., 2009. Synthesis of zeolite beta with pretreated rice husk silica and its transformation to ZSM-12, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 115, pp. 637-640.
22. Bindhu, M. R., Umadevi, M., Micheal, M. K., Arasu, M. V., Al-Dhabi, N. A., 2016. Structural, morphological and optical properties of MgO nanoparticles for antibacterial applications, *Materials Letters*, Vol. 166, pp. 19-22.
23. Alaei, M., Jalali, M., Rashidi, A. M., 2014. Simple and Economical Method for the Preparation of MgO Nanostructures with Suitable Surface Area, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 33, pp. 21-28.
24. Veerapandian, M., Yun, K., 2011. Functionalization of biomolecules on nanoparticles: specialized for antibacterial applications, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 90, pp. 1655-1667.
25. Sohrabnezhad, Sh., Sadeghi, A., 2015. Matrix effect of montmorillonite and MCM-41 matrices on the antibacterial activity of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanoparticles, *Applied Clay Science*, Vol. 105-106, pp. 217-224.
26. Eshed, M., Lellouche, J., Gedanken, A., Banin, E., 2014. A Zn-doped CuO nanocomposite shows enhanced antibiofilm and antibacterial activities condensation reaction, *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 256, pp. 39-48.
14. Hu, X., Bai, J., Hong, H., Li, Ch.; 2016. Synthesis of Ag-loaded 4A-zeolite composite catalyst via supercritical CO<sub>2</sub> fluid for styrene epoxidation, *Microporous Mesoporous Materials*, Vol. 228, pp. 224-230.
15. He, L., Liu, Y., Mustapha, A., Lin, M., 2011. Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*, *Microbiological Research*, Vol. 166, pp. 207-15.
16. Maleki Dizaj, S., Lotfipour, F., BarzegarJalali, M., Zarrintan, M. H., Adibkia, Kh., 2014. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles, *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 44, pp. 278-284.
17. Jafari, L., Pourahmad, A., Asadpour, L., 2017. Rice husk based MCM-41 nanoparticles loaded with Ag<sub>2</sub>S nanostructures by a green and room temperature method and its antimicrobial property, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 47(11), pp. 1552-1559.
18. Jorfi, S., Barzegar, G., Ahmadi, M., Soltani, R.D.C., Takdastan, A., Saeedi, R., Abtahi, M., 2016. Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles, *Journal of Environmental Management*, Vol. 177, pp. 111-118.
19. Liou T-H., 2004. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 364(1-2), pp. 313-323.

29. Carolina Londono, S., Hartnett, H. E., Williams, L. B., 2017. Antibacterial Activity of Aluminum in Clay from the Colombian Amazon, *Environmental Science & Technology*, Vol. 51, pp. 2401–2408.
30. Tang, Z.X., Lv, B.F., 2014. MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 31, pp. 591- 601.
31. Yamamoto, O., Ohira, T., Alvarez, K., Fukuda, M., 2010. Antibacterial characteristics of CaCO<sub>3</sub>-MgO composites, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 173, pp. 208–212.
27. Akhil, K., Jayakumar, J., Gayathri, G., Khan, SS., 2016, Effect of various capping agents on photocatalytic, antibacterial and antibiofilm activities of ZnO nanoparticles, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol. 160, pp. 32- 42.
28. Tang, Z.X., Lv, B.F., 2014, MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 31, pp. 591-601.