

# بررسی ویژگی ضدباکتری تیتانیوم دی اکسید آلاییده با روی تثبیت شده بر بنتونیت

محمد قربان پور<sup>۱\*</sup> و عارف عینی<sup>۲</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل

۲. گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سراب

**چکیده:** هدف از این پژوهش، بررسی اثر آرایش یون روی بر فعالیت ضدباکتری نانوذرات تیتانیوم دی اکسید تثبیت شده بر روی پایه بنتونیت با روش نمک مذاب است. نانوچندسازه‌های تهیه شده با پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی، طیف‌بینی تفکیک انرژی پرتو ایکس و طیف‌بینی بازتابش انتشاری شناسایی شدند. تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی کلوخه‌های نانوذرات تیتانیوم دی اکسید تشکیل شده بر سطح بنتونیت را نشان می‌داد. ویژگی مواد ورقه‌ای بنتونیت پس از تثبیت تیتانیوم دی اکسید حفظ شد و نانوچندسازه‌ها فعالیت ضدباکتری نشان دادند. گاف انرژی نانوذره تیتانیوم دی اکسید بدون پایه ۳/۲۰ الکترون‌ولت بود که پس از تثبیت نانوذرات بر فلز روی پایه گاف انرژی تغییر بسیار کمی کرد. پس از آرایش با مقدار ۵ و ۱۰٪ روی، مقدار گاف انرژی به ترتیب تا ۳/۰۴ الکترون‌ولت کاهش یافت. براساس آنالیز پراش پرتو ایکس با روش ارائه شده در این پژوهش، فاز بلوری نانوذرات در تمامی چندسازه‌ها آناز بود و اندازه بلورک نانوذرات تشکیل شده بر بنتونیت کمتر از ۵۰ نانومتر بوده است. در نهایت، آرایش روی در ساختار نانوچندسازه موجب افزایش ویژگی ضدباکتری آنها شد.

**واژگان کلیدی:** نانوچندسازه بنتونیت، تیتانیوم دی اکسید، آرایش، روی اکسید.

Ghorbanpour@uma.ac.ir

تخریب کنند. پژوهش‌های وسیعی بر ویژگی فتوکاتالیتیکی تیتانیوم دی اکسید برای تخریب ترکیبات آلی انجام شده است. گستره‌ای از ترکیبات آلی با نانوفتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید در دمای اتاق و در حضور تابش فرابنفش به آب و کربن دی اکسید تبدیل شده‌اند [۹]. مهمترین مشکل نانوذرات تیتانیوم دی اکسید به‌عنوان فوتوکاتالیست، داشتن باند انرژی بالا و در حدود ۳/۲۰ الکترون‌ولت است [۱۰]. به همین دلیل فقط در گستره‌ی طیف فرابنفش، قادر به جذب حدود چهار درصد انرژی نور خورشید است. راهکارهای متفاوتی برای غلبه بر این مشکل وجود دارد، از جمله می‌توان به آرایش نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با یون‌های فلزی مانند آهن، کروم، مس، روی و غیرفلزات مانند نیتروژن و کربن اشاره کرد

## ۱- مقدمه

در حال حاضر، پژوهش‌های زیادی برای استفاده از نانوفناوری در زمینه تهیه مواد با ویژگی ضدباکتری انجام می‌شود. براساس پژوهش‌های موجود، تعدادی از یون‌های فلزی (نقره، مس و روی) و نانوذرات اکسیدهای فلزی (تیتانیوم دی اکسید و روی-اکسید) دارای ویژگی ضد میکروبی هستند [۵-۱]. در میان نانوذرات متفاوت، تیتانیوم دی اکسید یا تیتانیا یک ماده شناخته شده است و با توجه به غیرسمی بودن، پایداری شیمیایی، در دسترس بودن، ثبات ساختار شیمیایی، قیمت پایین و زیست سازگاری، کاربرد بسیار زیادی یافته است [۸-۶]. از ویژگی‌های مشخصه تیتانیا فوتوکاتالیست بودن آن است. فتوکاتالیست‌ها می‌توانند بسیاری از ترکیبات آلی را در حضور تابش پرتو فرابنفش

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۶/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۲۶

www.SID.ir

[۱۱ و ۱۲]. در میان این عناصر، یون‌های روی دارای برخی مزیت‌ها همانند اثرات ضدباکتری، پایداری رنگ، کم هزینه بودن و سمیت پایین است [۱، ۳ و ۱۰]. در یک پژوهش که توسط وانگ و همکارانش (۲۰۱۴) انجام شده است. اثر آلیس آنیون‌های متفاوت روی بر باند انرژی و ویژگی فوتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج آنها مقدار باند انرژی نانوذرات پس از آلیس با نمک‌های متفاوت برای  $ZnCl_2/TiO_2$ ،  $Zn(Ac)_2/TiO_2$ ،  $ZnSO_4/TiO_2$  و  $Zn(NO_3)_2/TiO_2$  به ترتیب ۳/۰۴، ۳/۱۳، ۳/۱۱ و ۳/۲۴ eV برای بود. افزون بر این، آنها نشان دادند که آلیس نانوذرات تیتانیا با روی موجب افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات در حضور نور مرئی می‌شود [۱۳]. در پژوهشی دیگر، بر اثر آلیس مقادیر متفاوت نقره بر نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید باند انرژی نانوذرات آنتاز از حدود ۳/۲۰ eV تا حدود ۳ eV کاهش یافته و ویژگی فوتوکاتالیستی نانوذرات در حضور نور مرئی نیز تشدید شد [۱۴].

مشکل دیگر در استفاده از نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید جداسازی نانوذرات پس از استفاده در کاربرد مدنظر است. جداسازی نانوذرات تیتانیوم به دلیل اندازه ریزشان بسیار دشوار بوده و نیاز به عملیات واحد با هزینه قابل مشاهده همانند میکروفیلتراسیون دارد. این فرایند جداسازی باعث کاهش مزایای استفاده از فوتوکاتالیست می‌شود. بنابراین، تثبیت نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید بر یک پایه زیست سازگار، پایدار و بی‌اثر ضروری است تا جداسازی بعدی و استفاده مجدد از نانوذرات میسر شود. تاکنون پایه‌های متفاوتی برای تثبیت نانوذرات استفاده شده است [۱۵-۱۹] که یکی از مهمترین این پایه‌ها بنتونیت است. در دسترس بودن تجاری، قیمت پائین، تورم خوب، سطح زیاد و تخلخل بالا عوامل موثر بر مصارف زیاد این دسته از مواد معدنی سیلیکاتی است. تاکنون، در بسیاری مطالعات از رس‌ها بعنوان پایه برای نانوذرات متفاوت استفاده شده است [۱ و ۵].

مشکل اصلی در استفاده از نانوذرات قیمت تمام شده بالای آنها است. بنابراین، ارائه یک راهکار مناسب برای تولید نانوذرات بسیار مفید است. به‌تازگی، در تعدادی پژوهش از یک روش بسیار ساده، سریع و موثر برای سنتز و تثبیت همزمان نانوذرات اکسید فلزی بر پایه تحت عنوان روش نمک مذاب استفاده شده

است [۲ و ۴]. در روش نمک مذاب، از حرارت دهی پودر نمک و یا اکسیدفلز مورد نظر در دمای مطلوب و زمان کافی برای تشکیل نانوذرات استفاده می‌شود. در این زمینه، در تعدادی از پژوهش‌های انجام شده از روش نمک مذاب برای تهیه نانوچندسازه بنتونیت/تیتانیوم‌دی‌اکسید استفاده شده است [۸-۶]. ولی، تاکنون هیچ پژوهشی بر سنتز نانوچندسازه بنتونیت/تیتانیوم‌دی‌اکسید آلیس با روی انجام نشده است.

هدف از این پژوهش، سنتز نانوچندسازه بنتونیت/تیتانیوم‌دی‌اکسید آلیس با روی به کمک روش نمک مذاب است. در ادامه، نانوچندسازه‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، طیف‌بینی بازتابش انتشاری، پراش پرتو ایکس و تحلیل سنج شدت انرژی طیف پرتوایکس مورد شناسایی قرار گرفتند. در نهایت، فعالیت ضدباکتری نمونه‌ها علیه باکتری گرم منفی اشرشیاکلی و گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

مولر هینتون برات، نوترینت آگار، روی کلرید و پودر تیتانیوم‌دی‌اکسید از کمپانی مرک تهیه شد. باکتری اشرشیاکلی (PTCC 1270) و استافیلوکوکوس (PTCC 1112) از سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران تامین شد.

### ۲-۱- تهیه نانوچندسازه

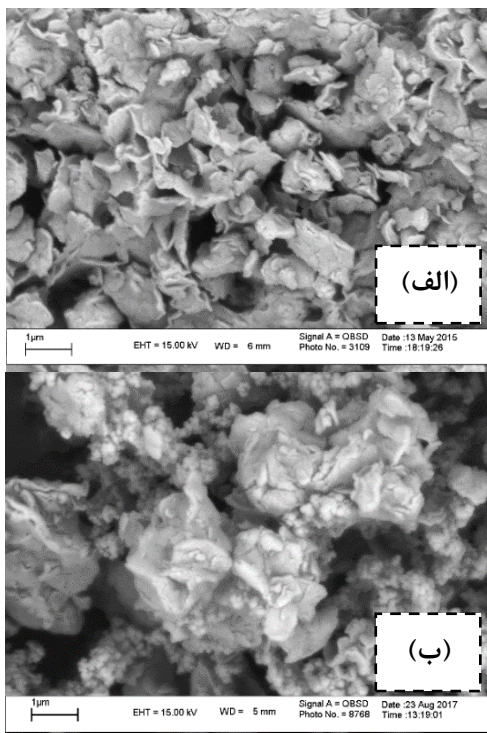
برای تهیه چندسازه بنتونیت/تیتانیوم‌دی‌اکسید، پودر تیتانیوم-دی‌اکسید و بنتونیت با نسبت وزنی ۳:۱ در یک بوتله چینی ریخته و پس از ساییدن، نمونه در کوره در دمای  $700^\circ C$  قرار داده شد. پس از ۶۰ دقیقه، نمونه از کوره خارج و پس از سرد شدن، با استفاده از آب و با کمک امواج فراصوت شسته شده و پس از فیلتر شدن در آون خشک شد. سنتز چندسازه بنتونیت/تیتانیوم‌دی‌اکسید آلیس با روی با همین روش انجام شد با این تفاوت که به مخلوط پودر تیتانیوم‌دی‌اکسید و بنتونیت نخست، پیش از حرارت دهی، روی کلرید با درصد وزنی ۵٪ و ۱۰٪ نسبت به وزن پودر تیتانیوم‌دی‌اکسید، به مخلوط افزوده شد.

شد. سپس، به مدت ۲۴ ساعت در ۳۷ درجه سانتی‌گراد تحت تابش نور فرابنفش (۴ وات، فیلیپس) و نور مرئی (۴ وات، فیلیپس) گرمخانه گذاشته شد. در نهایت، منطقه بازدارندگی رشد و یا هاله تشکیل شده هر نمونه اندازه‌گیری شده و به‌عنوان اثر ضدباکتری چندسازه‌ها در نظر گرفته شد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- میکروسکوپ الکترونی

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی بنتونیت و نانوجندسازه تیتانیوم‌دی‌اکسید / بنتونیت را نشان می‌دهد. عکس الکترونی روبشی بنتونیت در شکل (الف) ساختار لایه‌لایه‌ای معمولی با تکه‌های متعدد در ابعاد نانو از ذرات رس با ریخت‌شناسی ورق-مانند را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشاهده می‌شود، با قرار دادن بنتونیت در پودر تیتانیوم‌دی‌اکسید در حال حرارت دهی، ساختار اولیه بنتونیت باقی‌مانده است و نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید بر سطح آن‌ها تشکیل شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، ذرات اغلب کروی شکل بوده و یک حالت توده‌ای شدن در شکل مشاهده می‌شود. این مشاهده با نتایج پژوهش‌های پیشین مطابقت دارد [۶ و ۷].



نانوذره تیتانیوم‌دی‌اکسید بدون پایه نیز با حرارت‌دهی پودر تیتانیوم‌دی‌اکسید در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و به‌مدت ۶۰ دقیقه انجام شد.

#### ۲-۲- شناسایی نانوجندسازه

تغییرات ریخت‌شناسی نانوجندسازه بنتونیت / تیتانیوم‌دی‌اکسید با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی (LEO 1430VP, Germany) مجهز به دستگاه طیف‌بینی تفکیک انرژی پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. طیف جذب نور نانوجندسازه بنتونیت / تیتانیوم‌دی‌اکسید تهیه شده، پیش و پس از تثبیت نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید با استفاده از دستگاه طیف‌بینی بازتابش انتشاری (Korea Sinco S4100) مورد بررسی قرار گرفت. فازشناسی و بررسی ساختار فازی نانوذرات با استفاده از دستگاه آزمون پراش پرتو ایکس (Equinox 3000) انجام شد. الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از لامپ  $CuK\alpha$  با طول موج برابر با  $1/542$  انگستروم، در گستره  $2\theta = 4-90$  با اندازه گام‌های برابر  $0.02$  بررسی شد. قطر بلوری‌های تیتانیوم‌دی‌اکسید با کمک معادله شرر محاسبه شد:

$$\text{اندازه بلورک} = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

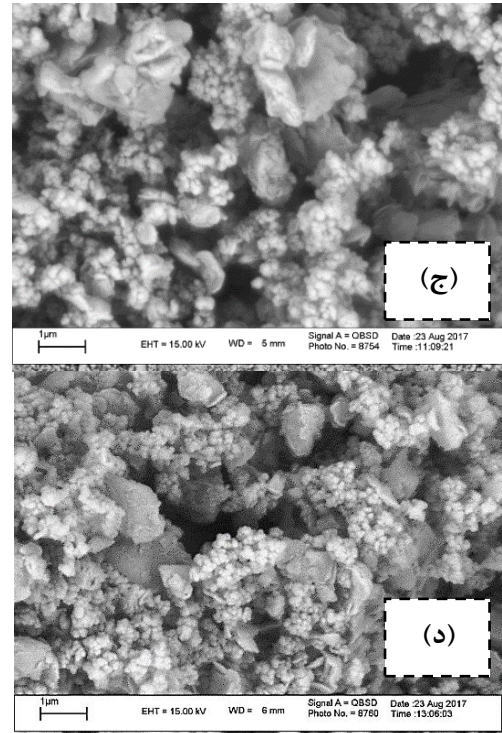
در این معادله  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\theta$  زاویه براگ (پیک) موجود در زاویه حدود  $25/4$  درجه) و  $\beta$  پهنا در نیم بیشینه ارتفاع<sup>۱</sup> است.

#### ۲-۳- ویژگی ضدباکتری نانوجندسازه

برای بررسی ویژگی ضدباکتری نانوجندسازه از روش بازدارندگی رشد استفاده شد. برای تهیه تعلیق میکروبی، چندکلی از کشت تازه و ۲۴ ساعته باکتری به محیط کشت مولر هیتتون برات منتقل و کدورتی معادل با نیم مک فارلند (کدورت معادل  $10^8$   $1/5 \times$  باکتری در هر میلی‌لیتر) تهیه شد. پلیت‌های حاوی آگار با  $100$  میکرولیتر تعلیق میکروبی تلقیح شد. چندسازه‌ها به شکل کروی با قطر  $0.5$  سانتی‌متر بر سطح آگار تلقیح داده، قرار داده

1 Full width at half maximum of the reflection

## ۳-۲- طیف‌بینی بازتابش انتشاری



شکل ۱: عکس میکروسکوپ الکترونی (الف) بنتونیت، (ب) نانوجندسازهای بنتونیت/تیتانیوم‌دی‌اکسید اولیه و آلییده با (ج) ۵٪ و (د) ۱۰٪ روی

با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌شود، افزودن روی کلرید به مخلوط اولیه موجب افزایش تعداد نانوذرات تشکیل شده بر سطح می‌شود (شکل ۱ج و ۱د). با توجه به کمتر بودن نقطه ذوب روی کلرید در مقایسه با تیتانیوم‌دی‌اکسید، دلیل این امر را می‌توان در کاهش نقطه ذوب مخلوط پودر تیتانیوم‌دی‌اکسید پس از افزودن روی کلرید جستجو کرد. مقدار تیتانیوم و روی آلییده موجود در نانوجندسازها با استفاده از دستگاه تحلیل سنج شدت انرژی طیف پرتوایکس بررسی شد (جدول ۱). این آنالیز حضور پیک‌های مربوط به تیتانیوم و روی را در نانوجندسازها تایید می‌کند. از سوی دیگر، در نمونه‌ای که ۵ درصد وزنی روی کلرید نسبت به وزن پودر تیتانیوم‌دی‌اکسید برای آلییدن استفاده شده است. نسبت وزنی روی به تیتانیوم موجود در نانوجندساز ۰/۹۱ است. در نمونه ۱۰ درصد این نسبت تا ۴/۲ افزایش یافته است. بنابراین، نتایج آلییدن روی در ساختار تیتانیوم با روش نمک مذاب محقق شده است.

نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید و نانوجندسازهای بنتونیت/تیتانیوم-دی‌اکسید اولیه و آلییده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، بنتونیت دارای یک پیک در طول موج حدود ۳۱۹ نانومتر است. این پیک در تمامی نانوجندسازها به شکل یک شانه وجود دارد. نانوذره تیتانیوم‌دی‌اکسید بدون پایه نیز تنها دارای یک پیک در طول موج حدود ۳۴۶ نانومتر است. همان‌طور که شکل ۲ نمایش می‌دهد، طیف جذبی نانوجندسازهای بنتونیت/تیتانیوم‌دی‌اکسید دارای مشابهت با طیف جذبی نانوذره تیتانیوم‌دی‌اکسید بدون پایه و بنتونیت اولیه است. طیف این نانوجندسازها دارای دو پیک در طول موجهای حدود ۳۴۶ و ۳۱۹ نانومتر است. با مقایسه طیف حاصل از نانوجندسازها با طیف بنتونیت و نانوذره تیتانیوم‌دی‌اکسید بدون پایه می‌توان نتیجه گرفت که پیک موجود در طول موج حدود ۳۴۶ نانومتر به نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید تشکیل شده بر روی بنتونیت و پیک دوم با بنتونیت اولیه ارتباط دارد.

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، آلییدن روی باعث حرکت قله پیک موجود در حدود طول موج حدود ۳۴۶ نانومتر به شکلی محدود به سمت طول موج بالاتر حرکت کرده است. برای بررسی بیشتر باند انرژی نمونه‌ها محاسبه و در جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، باند انرژی نانوذره تیتانیوم‌دی‌اکسید بدون پایه ۳/۲۰ الکترون‌ولت است که با مقادیر موجود در مراجع هم‌خوانی دارد [۱۱ و ۱۲]. تثبیت نانوذرات بر پایه، تاثیری بسیار ناچیز بر باند انرژی داشته است. پس از آلییدن با مقدار ۰/۹۱ و ۴/۲ درصد روی، مقدار باند انرژی تا ۳/۰۴ الکترون‌ولت کاهش یافته است. بنابراین، هدف از آلییدن که کاهش باند انرژی نانوذره تیتانیوم-دی‌اکسید بود، میسر شده است.

جدول ۱: نسبت وزنی روی به تیتانیوم موجود در نانوجندسازها

نمونه	Zn/Ti (%)
نانوذره	۰
نانوجندساز خالص	۰
نانوجندساز آلییده ۵٪	۰/۹۱
نانوجندساز آلییده ۱۰٪	۴/۲

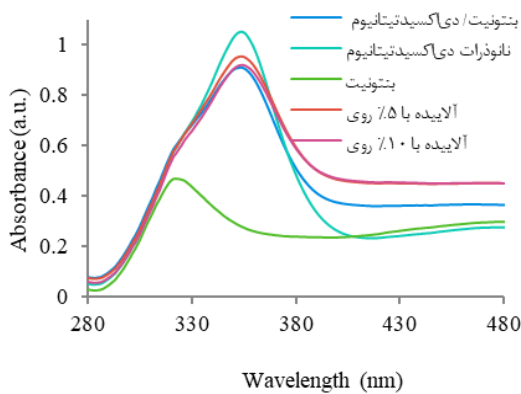
## ۳-۳- پراش پرتو ایکس

از سوی دیگر، در نمونه‌های نانوجندسازه آلاییده و نشده نیز تنها فاز موجود فاز آاناتاز است. در نتیجه، حضور پایه بر فاز نانوذرات تاثیر نمی‌گذارد.

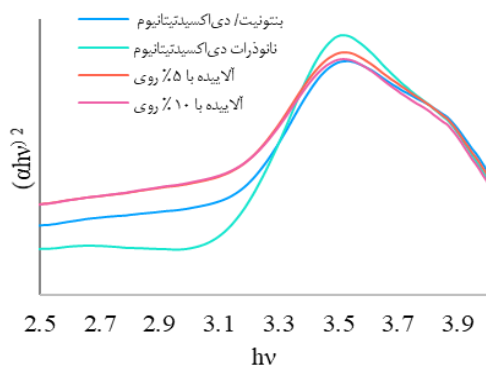
جدول ۳: اندازه بلورک نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید

نمونه	اندازه بلورک (نانومتر)
نانوذره	۵۲/۶
نانوجندسازه خالص	۳۷/۸
نانوجندسازه آلاییده ۵٪	۳۷/۳
نانوجندسازه آلاییده ۱۰٪	۳۷/۴

(الف)



(ب)



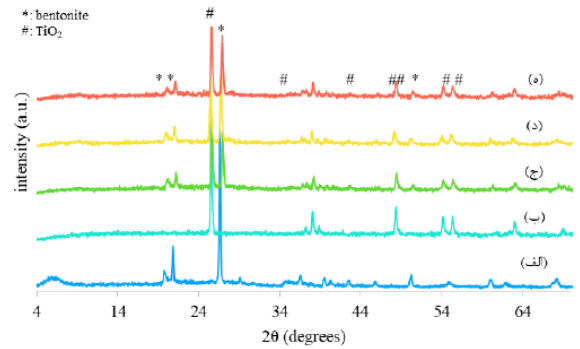
شکل ۳: طیف‌بینی بازتابش انتشاری (الف) و باند انرژی (ب) نمونه‌ها

برای بررسی بیشتر، با کمک معادله شرر اندازه بلورک نانوذرات محاسبه شد (جدول ۳). اندازه بلورک نانوذره تیتانیوم دی‌اکسید بدون پایه ۵۲ نانومتر است. با تشکیل نانوجندسازه‌های بنتونیت/تیتانیوم دی‌اکسید این اندازه تا ۳۷ نانومتر کاهش یافته و پس از آلاییدن روی اندازه بلورک در همین گستره باقی می‌ماند.

شکل ۳ نتایج پراش پرتو ایکس بنتونیت، نانوذره تیتانیوم-دی‌اکسید و نانوجندسازه‌های بنتونیت/تیتانیوم دی‌اکسید اولیه و مونت موریلینیت ( $2\theta = 20^\circ$  و  $2\theta = 28^\circ$ ) و برخی مواد معدنی مربوط به آن همانند کوآرتز ( $2\theta = 26^\circ$ ) است. در طیف مربوط به نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید پیک‌های موجود در زوایای  $25.03^\circ$ ،  $37.09^\circ$ ،  $48.01^\circ$ ،  $54.08^\circ$  و  $62.0^\circ$  نشان دهنده فاز آاناتاز است [۶]. بنابراین، تنها فاز موجود در نانوذرات سنتز شده فاز آاناتاز است. هیچ پیک مرتبط با فاز تیتانیا روتیل ( $2\theta = 37.04^\circ$ ) در نانوذرات دیده نمی‌شود [۲۰ و ۲۱]. مشاهده شدن تنها فاز آاناتاز ممکن است به دلیل حضور بنتونیت باشد، که مانع از انتقال فاز تیتانیوم دی‌اکسید از آاناتاز به روتیل شود. این نتیجه با نتایج دو گزارش موجود که با روش نمک مذاب برای سنتز نانوذرات تیتانیا استفاده شده، همخوانی دارد [۶ و ۷]. در این شکل هیچ پیک مرتبط با ساختارهای بلورین ترکیبات روی دیده نمی‌شود. دلیل این امر می‌تواند بدلیل کم بودن مقدار روی موجود در ساختار و یا حل شدن آن در ساختار نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید سنتز شده است.

با این حال، بیشتر مطالعات افزون بر آاناتاز، فاز روتیل و بروکیت گزارش داده‌اند. بنابراین، روش ساده و سریع در این مطالعه برای سنتز فاز آاناتاز برای استفاده فتوکاتالیست مطلوب که در مقایسه با روش‌های دیگر سنتز نانوجندسازه‌های که برای تولید نیاز به مواد شیمیایی و زمان طولانی‌تر ممکن است، فاز روتیل و بروکیت که باعث کاهش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود هم ظاهر نشود، با موفقیت انجام شد. فاز آاناتاز به دلیل ویژگی فیزیکی و شیمیایی و پایداری مناسب مزایای بیشتری دارد. فعالیت نوری بالای آاناتاز در مقایسه با روتیل ناشی از انرژی بندها که مربوط به طول موج در گستره ی نور فرابنفش و ساختار بلوری آن است. در مورد ساختارهای نانوجندسازه تیتانیوم دی‌اکسید پیک‌های مربوطه هر دوی بنتونیت و تیتانیوم دی‌اکسید مشاهده می‌شود. این امر نشانگر تشکیل موفقیت‌آمیز نانوجندسازه است.

آلاییدن استفاده کرد تا در محیط کشت براساس ویژگی فتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید رادیکال های آزاد هیدروکسیل تولید شده و ویژگی ضدباکتریال این نانوذرات تقویت شود. در این حالت، ویژگی ضدباکتریال نانوچندسازه های تیتانیوم دی اکسید/بنتونیت معادل و حتی بیشتر از نانوچندسازه های دیگر یاد شده، خواهد بود.



شکل ۳: پراش پرتو ایکس (الف) بنتونیت، (ب) نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و (ج) نانوچندسازه های بنتونیت/تیتانیوم دی اکسید اولیه و آلاییده با (د) ۵٪ و (ه) ۱۰٪ روی.

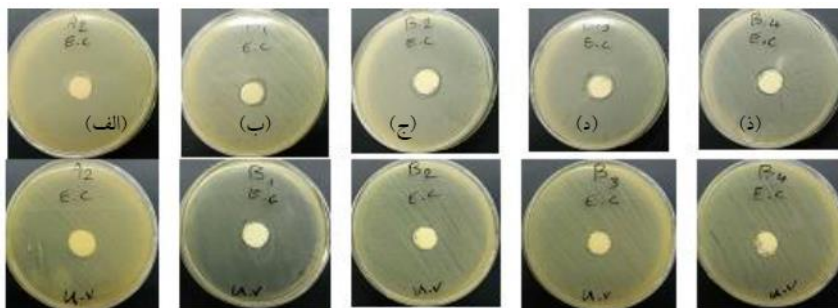
جدول ۴: نتایج بازدارندگی رشد نانوچندسازه ها

نمونه	بازدارندگی رشد (میلی متر)			
	اشرشیاکلی		استافیلوکوکوس اورئوس	
	نور مرئی	نور فرابنفش	نور مرئی	نور فرابنفش
بنتونیت	۰	۰	۰	۰
نانوذره	۰/۴ ± ۰/۱	۲/۱ ± ۰/۷	۰/۶ ± ۰/۱	۲/۱ ± ۰/۳
نانوچندسازه دوپ نشده	۰/۶ ± ۰/۲	۲/۱ ± ۰/۳	۰/۵ ± ۰/۴	۱/۸ ± ۰/۳
نانوچندسازه دوپ شده ۵٪	۲/۷ ± ۰/۲	۲/۳ ± ۰/۴	۵/۵ ± ۰/۸	۵/۴ ± ۰/۳
نانوچندسازه دوپ شده ۱۰٪	۳/۰ ± ۰/۶	۲/۳ ± ۰/۳	۴/۰ ± ۰/۲	۵/۳ ± ۰/۳

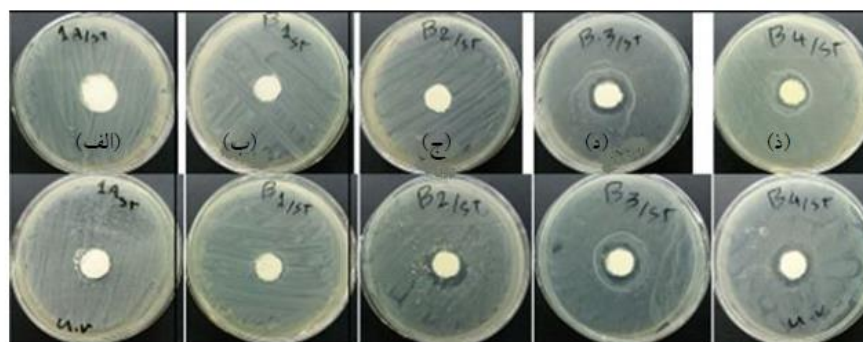
### ۳-۴- بررسی ویژگی ضدباکتری

جدول ۴ و شکل ۴ و ۵ نتایج آزمون ضدباکتریال نانوچندسازه ها را به ترتیب بر ضد دو باکتری اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس نشان می دهد. همان طور که از جدول ۴ مشاهده می شود، بنتونیت اولیه دارای ویژگی ضد میکروبی است. در حضور نور فرابنفش نانوچندسازه بنتونیت/تیتانیوم دی اکسید و نانوذرات تیتانیوم دی اکسید بدون پایه دارای ویژگی ضدباکتری بیشتری در مقابل هر دو نوع باکتری نسبت به حضور نور مرئی است. دلیل را می توان در باند انرژی بالای این نمونه ها جستجو کرد که در گستره نور فرابنفش قرار می گیرد. پس از آلاییدن یون های روی در ساختار نانوچندسازه ها ویژگی ضد میکروبی افزایش می یابد. با توجه به نتایج، باکتری گرم منفی اشرشیاکلی دارای مقاومت بیشتری نسبت به باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس بوده است. نمونه نانوچندسازه آلاییده با ۵٪ و ۱۰٪ روی دارای بازدارندگی رشد تقریباً مشابهی علیه باکتری ها بوده است. اینجا نیز دلیل را می توان در باند انرژی نزدیک به هم این نمونه ها جستجو کرد.

با مقایسه نتایج حاصل از نانوچندسازه های تیتانیوم دی اکسید/بنتونیت با نتایج حاصل از پژوهش های پیشین انجام شده با استفاده از نانوذرات دیگر همانند نانوچندسازه های نانوذرات مس، روی و نقره بر روی پایه بنتونیتی می توان نتیجه گرفت که نانوذرات تیتانیوم دارای ویژگی ضدباکتریال ضعیف تری هستند [۱۷-۱۵]. این امر را می توان با ویژگی فتوکاتالیستی تیتانیوم اکسید اصلاح کرد. بدین منظور، باید از تابش نور فرا بنفش و



شکل ۴: نتایج تست ضد باکتریال (الف) بنتونیت، (ب) نانوذره، (ج) نانوجندسازه دوپ نشده و نانوجندسازه دوپ شده با (د) ۵٪ و (ذ) ۱۰٪ در حضور نور مرئی (ردیف بالا) و نور فرابنفش (ردیف پائین) بر ضد باکتری اشرشیاکلی



شکل ۵: نتایج تست ضد باکتریال (الف) بنتونیت، (ب) نانوذره، (ج) نانوجندسازه دوپ نشده و نانوجندسازه دوپ شده با (د) ۵٪ و (ذ) ۱۰٪ در حضور نور مرئی (ردیف بالا) و نور فرابنفش (ردیف پائین) بر ضد باکتری استافیلوکوکوس اورئوس

پژوهش سنتز نانوذرات با اندازه به‌طور تقریب حدود ۳۶ نانومتر و تثبیت همزمان آنها بر پایه بنتونیتی میسر شد. آنالیز عنصری نشانگر حضور یون روی در ساختار نانوجندسازه‌های بنتونیت/تیتانیم دی‌اکسید بود. پس از آلییدن یون روی در ساختار نانوجندسازه‌ها ویژگی ضد میکروبی افزایش یافت.

## مراجع

- [1] H. Pouraboulghasem, M. Ghorbanpour, R. Shayegh, S. Lotfiman, "Synthesis, characterization and antimicrobial activity of alkaline ion-exchanged ZnO/bentonite nanocomposites," Journal of Central South University, 23, 787-792, 2016.
- Jadid, Gilani, M. Ghorbanpour, A.P. [2] S. "Antibacterial activity of ZnO films

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوجندسازه بنتونیت/تیتانیم دی‌اکسید آلییده با روی با کمک روش نمک مذاب سنتز شد. در ادامه، نانوجندسازه‌های تیتانیم دی‌اکسید/بنتونیت ساخته شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، طیف‌بینی تفکیک انرژی پرتو ایکس و طیف‌بینی بازتاب نفوذی و پراش پرتو ایکس مورد شناسایی قرار گرفتند. در نهایت، فعالیت ضدباکتری نمونه‌ها علیه باکتری گرم منفی اشرشیاکلی و گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس مورد بررسی قرار گرفت. تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی کلوخه‌های نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید تشکیل شده بر سطح بنتونیت را نشان می‌داد. ویژگی مواد ورقه-ای بنتونیت پس از تثبیت تیتانیم دی‌اکسید حفظ شد و نانوجندسازه‌ها فعالیت ضدباکتری نشان دادند. براساس آنالیز پراش پرتو ایکس با روش آورده شده در این

- review," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 3581-3599, 2013.
- [11] R. Thiruvengkatachari, S. Vigneswaran, I. S. Moon, "A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process," *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25, 64-72, 2008.
- [12] S. G. Kumar, L.G. Devi, "Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics," *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 13211-13241, 2011.
- [13] Y. Wang, X. Xue, H. (). Yang, "Modification of the antibacterial activity of Zn/TiO<sub>2</sub> nano-materials through different anions doped," *Vacuum*, 101, 193-199, 2014.
- [14] M. Madadi, M. Ghorbanpour, A. Feizi, "Antibacterial and photocatalytic activity of anatase phase Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Micro & Nano Letters*, 13(11), 1590-1593, 2018.
- [15] H. Pourabolghasem, M. Ghorbanpour, R. Shayegh, "Antibacterial Activity of Copper-doped Montmorillonite Nanocomposites Prepared by Alkaline Ion Exchange Method," *Journal of Physical Science*, 27, 1-12, 2016.
- [16] M. Mazloumi, M. Ghorbanpour, A. Nouri, S. lotfiman, "Antibacterial Silver-doped nanoclay with antibacterial activity," *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 50(2), 124-131, 2017.
- [17] A. Nouri, M. Ghorbanpour, S. lotfiman, "Diffusion of Cu Ions into Nanoclay by Molten Salt Ion Exchange for Antibacterial Application," *Journal of Physical Science*, 29(1), 31-42, 2018.
- [18]\*  
\* قربان پور محمد، "اثرات ضد میکروبی نانوذرات اکسیدروی بر پایه سیلیکاژل تهیه شده با روش نمک مذاب، بهداشت مواد غذایی، ۱۵-۲۴، ۱۳۹۶.
- prepared by anodizing." *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 6,, 183-189, 2016.
- [3] S. Lotfiman, Ghorbanpour M., "Antimicrobial activity of ZnO/silica gel nanocomposites prepared by a simple and fast solid-state method," *Surface and Coatings Technology*, 310, 129-133, 2017.
- [4] M. Ghorbanpour, M. Moghimi, S. Lotfiman, "Silica-Supported Copper Oxide Nanoleaf with Antimicrobial Activity against Escherichia Coli," *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 2, 112-117, 2017.
- [5] Ghorbanpour M., Nouri A., S. Lotfiman, "Preparation of Zinc Oxide-Nanoclay Hybrids by Alkaline Ion Exchange Method and Their Use in Antibacterial Activity," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34(4), 1055-1063, 2017.
- [6] M. Yousofi, Ghorbanpour M., S. Lotfiman, "Photocatalytic Decolorization of Methyl Orange by Silica-Supported TiO<sub>2</sub> Composites," *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 50, 43-50, 2017.
- [7] Ghorbanpour M., S. Lotfiman, "Solid-state immobilisation of titanium dioxide nanoparticles onto nanoclay," *Micro & Nano Letters*, 11,, 684-687, 2016.
- [8]\*  
\* آقازاده چورس فاطمه؛ قربان پور محمد؛ شایق راضیه، "روشی سریع و جدید برای ساخت نانوجندساره‌های بنتونیت / تیتانیوم‌دی‌اکسید با ویژگی بازدارندگی رشد میکروبی"، علوم و مهندسی سطح، ۱۲، ۹-۱، ۱۳۹۵.
- [9] Lou, Wang, L. Chen, K.Y., "Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO<sub>2</sub> particles under visible light irradiation," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 281-287, 2004.
- [10] R. Dagherir, P. Drogui, D. Robert, "Modified TiO<sub>2</sub> for environmental photocatalytic applications: a



and Photobiology A: Chemistry, 163, 281-287, 2004.

[21] M.V. Reddy, R. Jose, T.H. Teng, B.V.R. Chowdari, S. Ramakrishna, "Preparation and electrochemical studies of electrospun TiO<sub>2</sub> nanofibers and molten salt method nanoparticles," *Electrochimica Acta*, 55, 3109-3117, 2010

[19] R. Payami, M. Ghorbanpour, A.P. Jadid, "Antibacterial silver-doped bioactive silica gel production using molten salt method," *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 6, 215-221, 2016.

[20] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, "Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO<sub>2</sub> particles under visible light irradiation", *Journal of Photochemistry*





## Evaluation the antibacterial effect of Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles immobilized on the bentonite

M.Ghorbanpour<sup>1,\*</sup>, A. Eini<sup>2</sup>

1. Chemical Engineering Department, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil

2. Department of food science, Islamic Azad University-Sarab Branch

**Abstract:** The aim of this study was the evaluation of the antibacterial effect of Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles immobilized on the bentonite prepared via molten salt method. The prepared nanocomposites were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), UV-Vis diffusive reflectance spectrometer (UV-Vis DRS). SEM was showed that agglomeration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles formed on the bentonite surface. The band gap energy of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub>/bentonite was about 3.2 eV. After doping of 5 and 10% Zn, the band gap was decreased to 3.04 eV, respectively. According to XRD results, the crystalline phase of the TiO<sub>2</sub> nanoparticles in all of the nanocomposites was anatase. The crystalline size of nanoparticles was less than 50 nm. Finally, doping of Zn in the nanocomposites increased their antibacterial activity.

**Keywords:** Nanocomposite, Bentonite, TiO<sub>2</sub>, Doping, Zinc oxide.