

# سنتز و شناسایی نانو ذرات اکسید مس در ماتریس کانی - حفره ای با ساختار ناهمگن و بررسی خواص ضد باکتری آن

شبنم سهراب نژاد\*، مهناز اسفندیاری تکاس

رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۳/۰۵

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۳/۰۳

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۱/۲۷

## چکیده

این مطالعه آماده سازی و شناسایی ماتریس کانی - حفره ای با ساختار ناهمگن (PCH) به عنوان یک بستر با مساحت سطح بالا برای نانوذرات مس اکسید و عملکرد ضد باکتری آن در برابر باکتری های گرم مثبت و منفی را گزارش می کند. نانوذرات مس اکسید به روش تجزیه حرارتی درون بستر PCH قرار گرفتند و به وسیله اسپکتروسکوپی بازتابش انتشاری (DRS)، پراش پرتو ایکس (XRD)، اسپکتروسکوپی تبدیل فوریه - مادون قرمز (FT-IR)، اندازه گیری جذب - واجذب نیتروژن (BET) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشخصه یابی شدند. نتایج TEM نشان داد که نانوذرات مس اکسید تقریباً کروی شکل بوده و اندازه ذرات در محدوده کم تر از ۱۰ نانومتر است. پراش پرتو ایکس نشان داد که PCH شامل هر دو خاک رس MMT و MCM-41 است که در فضاهای بین لایه ای خاک رس قرار گرفتند. طیف های بازتابش انتشاری حضور  $CuO$ ،  $Cu_2O$  و نانوذرات مس را در PCH نشان داد. نانوکامپوزیت (CuO-PCH) برای آزمون ضد باکتری استفاده شد. فعالیت ضد باکتری نانوکامپوزیت CuO-PCH در برابر باکتری های گرم مثبت و گرم منفی مورد ارزیابی قرار گرفت. نانوکامپوزیت اثر ضد باکتری بهتری در برابر باکتری های گرم مثبت نشان داد. مکانیسم فعالیت ضد باکتری نانوکامپوزیت CuO-PCH بحث شد.

کلمات کلیدی: نانوذرات مس اکسید، کانی - حفره ای با ساختار ناهمگن، فعالیت ضد باکتری.

## ۱- مقدمه

صنایع آرایشی، غذایی، نساجی منشأ اصلی تولید رنگدانه های آلی هستند. این رنگدانه ها به دلیل انحلال در آب برای سلامتی انسان و محیط زیست مضر هستند [۱]. بنابر این تخریب و حذف آنها یکی از چالش های محققان در چند دهه گذشته است. برای حذف رنگدانه ها چندین روش گسترش پیدا کرده است [۲-۳]. یکی از روش ها با استفاده از نیمه هادی های اکسید فلزی است که در فرایند های فتو کاتالیستی باعث حذف و تخریب رنگدانه ها می شوند [۴].

اکسید مس (CuO) یکی از نیمه هادی ها از نوع p با شکاف انرژی باریک است. این نوع اکسید فلزی به راحتی تولید و خواص الکتریکی و نوری خوبی دارا می باشد. شکاف انرژی مس اکسید ها یعنی CuO و  $Cu_2O$  به ترتیب ۱/۷-۱/۳ و ۲/۵-۲ الکترون ولت می باشد.

بر این اساس آنها کاربرد های فراوانی در فرایندهای کاتالیزوری، مواد مغناطیسی و سنسور های گازی دارا می باشند [۵]. اما مس اکسید ها به ویژه CuO فعالیت فتو کاتالیستی پایینی به دلیل باز ترکیب سریع الکترون -حفره نشان می دهند [۶]. تحقیقات نشان داده است که مشارکت مس اکسید ها با موادی چون ZnO یا TiO<sub>2</sub> و یا افزودن پراکسید به محیط فتو کاتالیستی باعث افزایش خواص فتو کاتالیستی آنها می گردد [۷ و ۸].

ماده مزوپوری MCM-41 در سال ۱۹۹۲ برای اولین بار بر اساس مکانیسم قالبی سنتز شد [۹]. ماده مزوپوری MCM-41 در حالت سیلیسی دارای خواص ویژه ای چون مساحت سطح ویژه بالا، حجم حفره بزرگ، ساختارهای حفره ای منظم و یک شکل می باشد. در سال ۱۹۹۸ با ادغام کردن ماده مزوپوری MCM-41 با کانی ها به مشتقات جدیدی از ترکیبات بزرگ حفره به نام کانی-حفره ها با ساختار ناهمگن (PCH) دست یافتند [۱۰]. در سنتز این مواد منبع سیلیسی به طور همزمان مابین لایه های آلومینو سیلیکاتی، فرایند پلیمریزاسیون را انجام می دهند. سور فاکتانت های میله ای شکل و کمک سور فاکتانت ها با یون های موجود در بین لایه های کانی تبادل یونی انجام می دهند. بعد فرایند گرمادهی باعث حذف تر کیببات آلی در سنتز PCH شده، ماده مزوپوری MCM-41 بین لایه های کانی طبیعی تشکیل و ماده کانی-حفره ای با ساختار ناهمگن سنتز می گردد. معمولاً مساحت سطح ویژه PCH ها بین ۲۵۰-۱۰۰۰ مترمربع بر گرم است و این نوع مواد دارای حفره های مزوپوری و میکروپوری بطور همزمان می باشند. PCH در مقایسه با ماده مزوپوری MCM-41 از مقاومت حرارتی و مکانیکی بالاتری برخوردار می باشند [۱۱]. سسیلین و همکارانش برای اولین بار از نانو کامپوزیت CuO-CeO<sub>2</sub>/PCH برای اکسیداسیون منواکسید کربن استفاده کردند [۱۲]. نتایج بررسی ها نشان داده است که هیچگونه گزارشی مبنی بر سنتز نانو کامپوزیت مس (II) اکسید در بستر کانی-حفره ای با ساختارهای ناهمگن مبنی بر کاربردشان به عنوان یک ماده ضد باکتری، گزارش نشده است. بنابراین در این تحقیق سنتز ماده کانی-حفره ای با ساختار ناهمگن که کانی آن خاک رس طبیعی مونت موریلونیت (MMT) و حفره های مزوپور MCM-41 بین لایه های آن قرار گرفته شده است، به عنوان بستر مورد بررسی قرار گرفت. از بستر سنتز شده برای مشارکت CuO استفاده شد و در نهایت تست های ضد باکتری با نانو کامپوزیت سنتز شده برای باکتری های گرم مثبت و منفی انجام شد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مونومر یلونیت سدیمی با ظرفیت تبادل یونی ۹۲٫۶ meq/100 g از پژوهشکده پلیمر در تهران خریداری شد. ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB)، دو دسیل آمین (DDA)، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS)، اتانول، اتیل آمین، مس سولفات ۵ آبه و نوترینت<sup>۱</sup> ابراث و آگار همه ساخت شرکت مرک بوده و در سنتز مواد مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با استفاده از یک دیفراکتومتر مدل X Pert Prompt گرفته شد. برای اندازه‌گیری اندازه نانو ذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM10 که با ولتاژ ۱۰۰ کیلو ولت کار می‌کرد، استفاده شد. برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه و اندازه حفره‌های ماده مزوپور از دستگاه Sibata Surface Area Apparatus 1100 استفاده شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی و نوع انتقالات در نانو ذرات مس در نانو کامپوزیت به ترتیب دستگاه تبدیل فوریه-مادون قرمز مدل Bruck spectrophotometer و اسپکتروسکوپی باز تابش انتشاری مدل Scinco 4100 مورد استفاده قرار گرفت.

## ۲-۳- سنتز بستر PCH

۱/۵ گرم MMT به ۵۰ میلی لیتر محلول ستیل تری متیل آمونیوم بروماید ۰/۱ مولار اضافه گردید و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سپس رسوب حاصل با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ از محلول جدا شد و ۱۴ بار با آب و اتانول شسته شد تا به pH=۷ رسید، رسوب در دمای ۶۱ درجه سانتی گراد در آون خشک گردید، این رسوب O-MMT نامیده می‌شود که ۰/۷ گرم از این رسوب به همراه ۱۱/۲ گرم دودسیل آمین به مدت ۲۰ دقیقه تحت دمای ۵۰ درجه سانتی گراد هم زده شد و در نهایت ۳۱/۸ گرم تترا اتیل ارتوسیلیکات به محلول فوق اضافه گردید و محلول حاصل در دمای اتاق به مدت ۴ ساعت هم زده شد. سپس رسوب نهایی پس از جداسازی با دستگاه سانتریفیوژ چندین مرتبه با آب و اتانول شسته شد و در دمای محیط خشک گردید و به منظور حذف قالب آلی در کوره ای با دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت قرار گرفت نسبت مولی واکنشگرها O-MMT: DDA: TEOS = 1: 20: 150 محاسبه شد.

## ۲-۴- سنتز نانو کامپوزیت CuO-CPH

۰/۳ گرم مس سولفات پنج آبه و ۰/۴ گرم سدیم کربنات به ۲۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و با دور متوسط به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۶۰ درجه هم زده شد. سپس هیتر خاموش گردیده و ۰/۵ گرم PCH به محلول فوق اضافه شد و محلول فوق

<sup>1</sup> Nutrient broth

تا حصول رنگ سبز لجنی هم زده شد. سپس با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ رسوب حاصل را جدا نموده و چندین بار با آب مقطر نیمه گرم شسته و در آن ۵۱ درجه سانتی گراد برای خشک کردن قرار داده شد. در نهایت رسوب حاصل به مدت پنج ساعت در کوره در دمای ۶۰۰ سانتی گراد قرار داده شد تا نانوذرات مس اکسید روی PCH به روش تخریب حرارتی تشکیل شد. رنگ رسوب نهایی سیاه بود.

## ۲-۵- سنتر نانو کامپوزیت های CuO-MMT و CuO-MCM-41

روش سنتز این نانو کامپوزیت ها مشابه روش سنتز نانو کامپوزیت CuO-PCH می باشد با این تفاوت که بجای افزایش ۰/۵ گرم PCH از MMT و MCM-41 استفاده شد.

## ۲-۶- آزمون های ضد باکتری

جهت بررسی اثرات ضد میکروبی مواد می توان از روش های مختلفی بهره گرفت. از جمله این روش ها می توان به ناحیه بازدارندگی (ZOI) (نوعی روش انتشار)، اشاره کرد. روش های انتشار نیز به دو صورت افقی یا شعاعی و عمودی انجام می پذیرند. روش انتشار افقی نیز به دو صورت پلیت چاهک دار و دیسک کاغذی انجام می گیرد. در این پژوهش برای ارزیابی فعالیت ضد باکتری نمونه های نانوذرات مس اکسید، CuO-PCH و PCH از روش پلیت چاهک دار استفاده شد.

### ۲-۶-۱- روش پلیت چاهک دار

#### ۲-۶-۱-۱- آماده سازی محیط کشت

چهار نوع باکتری مورد استفاده برای انجام آزمون های میکروبی، باکتری های سودوموناس آیروژینوسا، اشیریشیا کلای، میکروکوکوس لوتئوس و استافیلوکوکوس ارئوس هستند که از آزمایشگاه میکروبیولوژی دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان تهیه گردیدند. محیط کشت مناسب برای رشد همه ی این باکتری ها، محیط کشت نوترینت آگار است. برای تهیه ی این محیط کشت مقدار ۳۸ گرم از محیط کشت جامد نوترینت آگار در یک لیتر آب مقطر دیونیزه که قبلا درون یک ارلن مایر ریخته شده اضافه گردید و کاملا حل شد. ارلن با پنبه محکم بسته شد و در دستگاه اتوکلاو با برنامه دمایی ۱۲۱ درجه سانتی گراد و به مدت ۲۰ دقیقه استریل شد. پس از طی این مدت ارلن حاوی محیط کشت نوترینت آگار از دستگاه خارج گردید و پس از رسیدن دمای محیط کشت به حدود ۴۰ درجه سانتی گراد در هر پلیت مقدار ۲۰-۱۵ میلی لیتر از محلول ریخته شد. به منظور جلوگیری از ورود هرگونه آلودگی میکروبی به داخل محیط کشت، پلیت های حاوی محیط کشت نوترینت آگار به مدت ۲۴ ساعت داخل انکوباتور با دمای ۳۷ درجه قرار گرفتند، تمامی این مراحل در کنار شعله و تحت شرایط استریل صورت گرفت. پلیت ها مدتی در دمای اتاق قرار گرفتند و اجازه داد شد تا محیط های کشت سفت شوند سپس به یخچال با دمای ۴ درجه سانتی گراد منتقل و آماده استفاده شد.

## ۲-۶-۱-۲- ارزیابی اثر ضد باکتری

جهت انجام این آزمایش، سوسپانسیون‌هایی محتوی ۶ میلی گرم از هر کدام از نمونه‌های نانو ذرات مس اکسید، نانوکامپوزیت CuO-PCH و PCH به صورت جداگانه در یک میلی لیتر آب مقطر تهیه شدند. برای آزاد سازی یون‌ها، سوسپانسیون‌های حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفتند. بدین ترتیب سه نمونه برای ارزیابی اثر ضد باکتری آماده شدند. روش انتشار افقی یا پلیت چاهک دار به عنوان روش میکروبی در این ارزیابی به کار برده شد. بدین منظور نیاز به تهیه‌ی سوسپانسیون باکتری خواهیم داشت. برای این کار از باکتری‌های تازه کشت داده شده که ۱۴ ساعت قبل در محیط کشت نوترینت برات کشت داده شده بودند، استفاده شد. ۴۰ میکرولیتر از سوسپانسیون مربوط به هر باکتری روی محیط‌های کشت جدید (نوترینت آگار) اضافه و با استفاده از پیپت پاستور به صورت سفره ای کشت داده شد. در مرحله‌ی بعد، به کمک انتهای پیپت پاستور استریل، تعدادی چاهک به قطر ۵ میلی متر در محیط‌های تازه کشت داده شده، ایجاد شد. هر پلیت به یک باکتری و هر چاهک درون پلیت‌ها به یک نمونه اختصاص داده شد. به این ترتیب درون هر چاهک، به میزان ۳۰ میکرولیتر نمونه ریخته شد. در انتها، پلیت‌ها در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت انکوبه شدند. پس از طی ۲۴ ساعت از انکوباتور خارج شده و در صورت وجود هاله‌ی مهار در نمونه‌ها، قطر آن برحسب میلی متر اندازه گیری شد. این آزمایش در ۳ غلظت و در هر غلظت دوبار تکرار شد و سپس نتایج به صورت میانگین  $\pm$  انحراف معیار (mean $\pm$ SD) محاسبه گردید. همه‌ی مراحل در کنار شعله و تحت شرایط استریل انجام پذیرفت.

## ۲-۶-۲- تعیین حداقل غلظت مهارکنندگی

برای تعیین حداقل غلظت مهارکنندگی (از روش دایلوژن برات<sup>۱</sup> استفاده گردید. این آزمون برای سه نمونه نانوذرات مس اکسید، نانوکامپوزیت CuO-PCH و PCH، با ۴ نوع باکتری سودوموناس آیروژینوسا، اشیریشیا کلای، میکروکوکوس لوتئوس و استافیلوکوکوس ارئوس انجام شد. نمونه‌ها مانند تست آزمون پلیت چاهک دار آماده شدند، بدین صورت که ۶ میلی گرم از هر کدام از نمونه‌ها دقیقاً وزن و به یک میلی لیتر آب مقطر اضافه شدند. سپس به مدت ۳۰ دقیقه در حمام التراسونیک قرار گرفتند. برای تهیه محیط کشت این آزمون، ۸ گرم از محیط کشت نوترینت برات در یک لیتر آب مقطر دیونیزه حل شد. سپس تعداد زیادی لوله آزمایش، بر اساس اطلاعات هر نمونه، هر غلظت و هر نوع باکتری برچسب گذاری و دسته بندی شدند و در نهایت به هر کدام ۲ میلی لیتر از محیط کشت اضافه و سر آن‌ها با پنبه کاملاً پوشانده شد. برای استریل شدن لوله‌های محتوی محیط کشت، لوله‌ها در اتوکلاو با برنامه دمایی ۱۲۱ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه قرار گرفتند. پس از طی این مدت لوله‌های آزمایش از اتوکلاو خارج و پس از اطمینان از خنک بودن دمای لوله‌ها (دمای معمولی اتاق)، به هر کدام از لوله‌ها ۵۰ میکرولیتر از سوسپانسیون مربوط به هر باکتری اضافه شد. در مرحله بعد حجم‌های مختلفی از نمونه‌ها در محدوده ۵۰ تا ۳۰۰

<sup>۱</sup> Broth dilution

میکرولیتیر به لوله های آزمایش اضافه گردید. سر لوله های آزمایش کاملاً با پنبه بسته و به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد قرار گرفت. پس از طی این زمان مشخص عدم وجود کدورت در محلول درون لوله های آزمایش، نشان دهنده عدم رشد باکتری است و کمترین غلظتی که در آن باکتری رشد نکرده باشد به عنوان حداقل غلظت مهارکنندگی در نظر گرفته می شود. وجود کدورت در لوله آزمایش در واقع نشان دهنده رشد و تجمع باکتری هاست که با چشم غیر مسلح قابل مشاهده است.

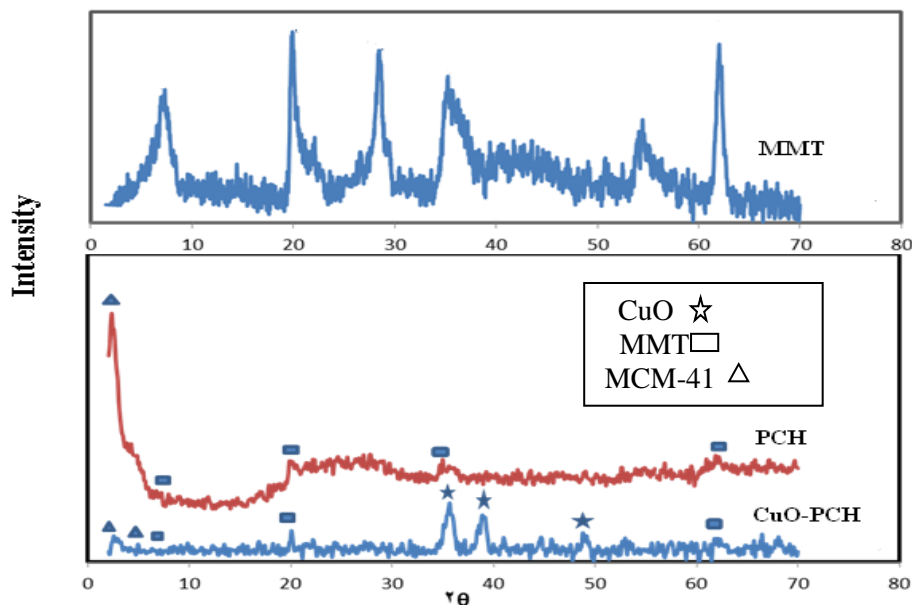
### ۲-۶-۳- تعیین حداقل غلظت کشندگی

آزمون MBC برای آن دسته از باکتری هایی انجام گرفت که نسبت به نمونه ها حساس و عدم رشد آن ها در آزمون MIC مشاهده شده بود. برای تعیین MBC به ترتیب زیر عمل شد: در تعدادی پلیت، محیط کشت نوترینت آگار به همان ترتیبی که در بخش های قبل گفته شد، آماده گردید. روی این محیط های کشت، بدون ایجاد چاهک، به میزان ۳۰ میکرولیتر از محتویات هر کدام از لوله های آزمایشی که به عنوان MIC تشخیص داده شده بودند، اضافه و سپس پلیت ها درون انکوباتور، در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد، به مدت ۲۴ ساعت انکوبه شدند. پس از طی این مدت، پلیت ها مورد بررسی قرار گرفتند. شفاف بودن محیط کشت نشانه عدم رشد باکتری و در نتیجه خاصیت کشندگی نمونه مورد نظر خواهد بود. کمترین غلظتی از نمونه ها که خاصیت کشندگی باکتری را نشان دادند، به عنوان MBC در نظر گرفته شد

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- آنالیز الگوی پراش اشعه ایکس

برای تعیین ساختار و تایید حضور نانوذرات مس اکسید در بستر PCH از پراش پرتو ایکس استفاده شد. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس را برای نمونه های MMT، PCH و نانوکامپوزیت CuO-PCH نشان می دهد. با استفاده از الگوی XRD مونت موریلونیت و طبق معادله براگ ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ )، مقدار فضای بین لایه ای MMT در  $2\theta = 7/23^\circ$  حدود  $1/22$  نانومتر محاسبه گردید که با سایر مقالات نیز مطابقت دارد [۱۳]. مطالعات نشان داده است که اگر در مونت موریلونیت فاصله بین لایه ای حدود  $1/22$  نانومتر باشد، یک لایه آب در فضای بین لایه ای آن قرار گرفته است. پیک پراش (۰۰۱) بسیار حائز اهمیت بوده و تغییرات آن می تواند حضور نانوذرات را در فضای بین لایه ای بستر نشان دهد [۱۴]. در الگوی پراش پرتو ایکس برای PCH همان طور که انتظار می رود پیک های متعلق به MMT و MCM-41 مشاهده می شود اما به دلیل بر هم کنش میان مواد از شدت این پیک ها کاسته شده است. MCM-41 یک پیک قوی در  $2\theta = 2/25^\circ$  و یک پیک ضعیف در  $2\theta = 4/25^\circ$



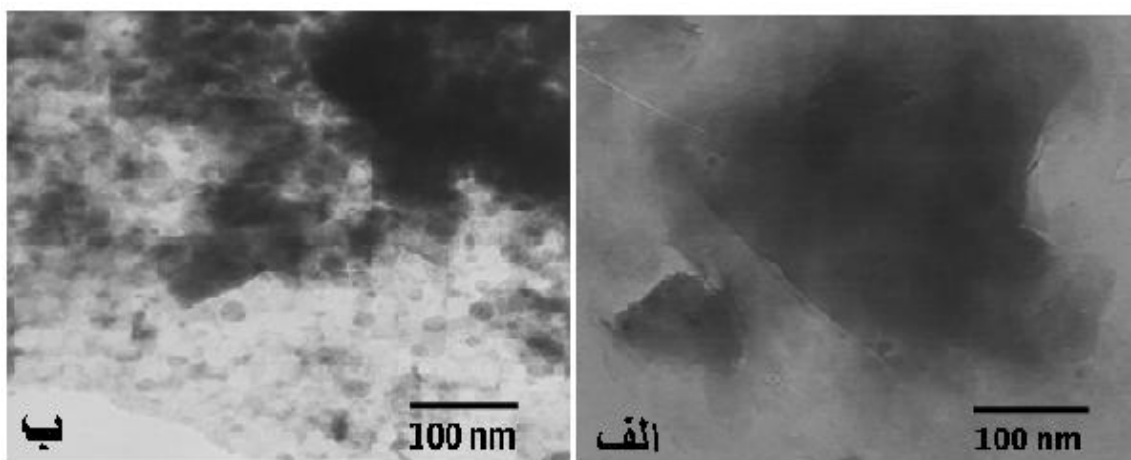
شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های سنتز شده

نشان داد که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰) و (۱۱۰) می باشد [۱۵]، پیک‌های مونت موریلونیت نیز در زوایای پراش  $7/15^\circ$ ،  $19/91^\circ$ ،  $35/02^\circ$  و  $62/02^\circ$  مشاهده شد که با سایر مقالات مطابقت دارد [۱۶]. در الگوی پراش پرتو ایکس برای CuO-PCH، پیک‌های نانوذرات مس اکسید در زوایای پراش  $35/55^\circ$ ،  $38/55^\circ$  و  $45/75^\circ$  که به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۱۱۱) و (۲۰۲) می‌باشد مشاهده می‌گردد و با کارت الگوی پراش استاندارد مس اکسید به شماره ۰۳۹۷-۴۵ به خوبی مطابقت دارد [۱۷]. در الگوی پراش پرتو ایکس PCH پیک پراش (۰۰۱) که در زاویه پراش  $2\theta$  ظاهر شده است، از  $7/23^\circ$  به  $6/75^\circ$  انتقال یافته است و طبق رابطه براگ مقدار فاصله بین لایه‌ای از  $1/22$  به  $1/30$  تغییر می‌کند. افزایش فاصله ی بین لایه‌ها را می‌توان به قرار گیری MCM-41 در بین لایه‌های MMT نسبت داد. همچنین در الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت CuO-PCH پیک پراش (۰۰۱) که در زاویه پراش  $2\theta$  ظاهر شده است، از  $6/75^\circ$  به  $6/35^\circ$  انتقال یافته است و طبق رابطه ی براگ مقدار فضای بین لایه ای از  $1/30$  به  $1/38$  تغییر می‌کند. افزایش فاصله ی بین لایه‌ها را می‌توان به جا گیری نانوذرات مس اکسید در فضای بین لایه‌ای MMT نسبت داد. البته چون در فضای بین لایه‌ای MCM-41 نیز قرار دارد پس احتمال مشارکت نانوذرات مس اکسید با MCM-41 نیز وجود دارد.

### ۳-۲- مطالعه تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نمونه ها

برای بررسی مورفولوژی و شناسایی دقیق نانوذرات مس اکسید سنتز شده در حضور بستر PCH، از تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری PCH و CuO-PCH سنتز شده را نشان می‌دهد. طبق شکل ۲ الف که تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری PCH را نشان می‌دهد، بیانگر ساختار لایه ای MMT است و در حقیقت گویای این موضوع است که MCM-41 در بین لایه‌های MMT قرار گرفته است و قابل مشاهده نیستند [۱۸]. در

شکل ۲ ب که تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت CuO-PCH را نشان می‌دهد بیانگر این موضوع است که نانوذرات مس اکسید دوپ شده روی سطح بستر PCH، با ابعاد مختلف در گستره نقاط کوانتومی مشاهده می‌گردد (زیر ۱۰ نانومتر). همچنین تشکیل نانوذرات مس اکسید با مورفولوژی کروی شکل را می‌توان به شیوه‌ی سنتز تخریب حرارتی نسبت داد. لازم به ذکر است که نتایج XRD حضور نانوذرات مس اکسید را در فضای بین لایه‌ای MMT نشان می‌دهد. تصاویر TEM حضور نانوذرات مس اکسید را با اندازه تقریباً ۱۰ نانومتر روی بستر PCH نشان می‌دهد. با توجه به دو نتیجه می‌توان گفت که نانوذرات مس اکسید می‌توانند بین لایه‌های MMT و یا روی آن قرار گرفته باشند.



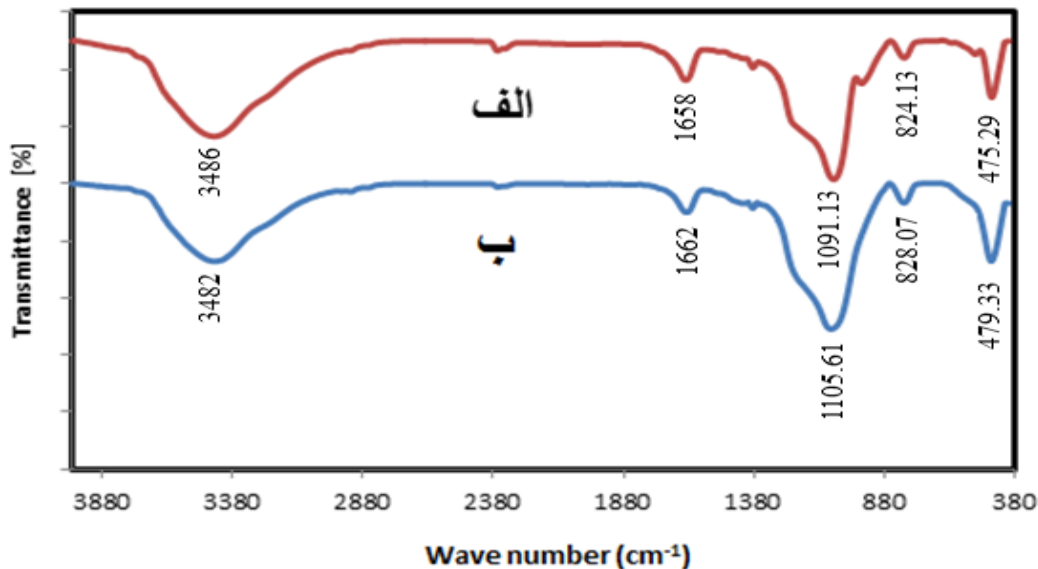
شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری الف) PCH و ب) CuO-PCH

### ۳-۳- مطالعه طیف سنجی تبدیل فوریه-مادون قرمز نانوکامپوزیت CuO-PCH و PCH

طیف های تبدیل فوریه-مادون قرمز PCH و نانوکامپوزیت CuO-PCH در شکل ۳ نشان داده شده است. طبق ۳ الف که طیف تبدیل فوریه- مادون قرمز نمونه PCH را نشان می‌دهد، شدیدترین نوار را در  $1091 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاشات کششی خارج صفحه ای Si-O در MMT و MCM-41 می‌باشد [۱۹]. حضور نوار در  $475 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات خمشی Si-O-Si است. نوار  $824 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی MgAlOH در MMT است که بیانگر این موضوع است که در ساختار MMT مقداری یون  $\text{Mg}^{2+}$  وجود دارد که توسط دستگاه تبدیل فوریه- مادون قرمز تشخیص داده شده است [۲۰]. نوارهای پهن در  $1658 \text{ cm}^{-1}$  و  $3486 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی گروه های هیدروکسیل مولکول های آب موجود در خاک رس هستند [۱۹]. طبق شکل ۳ ب که طیف تبدیل فوریه- مادون قرمز نانوکامپوزیت CuO-PCH را نشان می‌دهد شدت پیک‌های مربوط به CuO-PCH در مقایسه با شدت پیک‌های PCH کاهش یافته که این حضور نانو ذرات CuO را در بستر نشان می‌دهد. جایگزینی جزئی کاتیون‌های  $\text{Al}^{3+}$  با  $\text{Cu}^{2+}$  در لایه ی هشت وجهی به طور واضح در طیف‌های تبدیل فوریه- مادون قرمز مشاهده می‌گردد چون ارتعاشات پروتون‌ها و مخصوصاً گروه



های هیدروکسیل، مستقیماً تحت تاثیر محیط کاتیونی اطراف خود قرار دارند. شدت نوار  $3486\text{ cm}^{-1}$  در نانوکامپوزیت CuO-PCH نسبت به PCH کاهش یافته است که این نشان دهنده جایگزینی جزئی کاتیونهای  $\text{Al}^{3+}$  با یونهای  $\text{Cu}^{2+}$  در لایه هشت وجهی می باشد [۲۱].

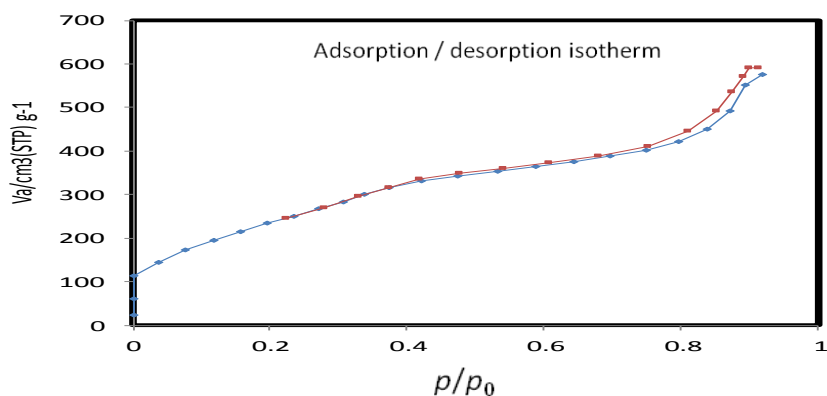


شکل ۳- طیف تبدیل فوریه-مادون قرمز نمونه های الف) PCH و ب) CuO-PCH

### ۳-۴- مطالعه منحنی ایزوترم جذب و واجذب نمونه CuO-PCH

آنالیز اندازه گیری سطح ویژه (BET) برای نمونه CuO-PCH در شکل ۴ آورده شده است. از مقایسه منحنی به دست آمده با پنج نوع ایزوترم جذب که توسط برونر و همکارانش طبقه بندی شده است [۲۲]، می توان با قطعیت گفت که ساختار PCH سنتز شده دارای ایزوترم نوع چهارم است. این نوع ایزوترم عمدتاً برای کاتالیست های صنعتی مشاهده می شود. طبق شکل ۴ که وجود جذب گاز نیتروژن در ناحیه  $0.02-0.0$  را نشان می دهد پس می توان گفت که ماده میکروپوری در ترکیب حضور دارد که حضور MMT را تایید می نماید. وجود پیک جذبی در  $0.09-0.02$  نیز نشانگر حضور ماده مزوپوری است که حضور MCM-41 را تایید می کند. فاصله ایجاد شده بین منحنی جذب و واجذب نشانگر یک هیسترسیس است و علاوه بر این که حضور مزو حفره را نشان می دهد بلکه به کمک آن می توان هندسه حفرات را تعیین نمود. هیسترسیس PCH نشانگر حفرات استوانه ای شکل در کامپوزیت است. علت ایجاد این هیسترسیس قرارگیری دیواره MCM-41 سنتز شده در بین لایه های MMT است که در تماس با یکدیگر می باشند. به این ترتیب هنگامی که مولکول های نیتروژن بین این دیواره ها قرار بگیرند، به صورت ترمودینامیکی مکانی با انرژی کم تر را اشغال می کنند و چون تمایل به ترک این جایگاه ندارد نیاز است حین واجذب فشار به میزان بیشتری کاهش یابد و اختلاف بین منحنی جذب و واجذب به صورت شکل ایجاد می گردد. مساحت سطح ویژه PCH

سنتز شده  $905/329 \text{ m}^2/\text{g}$  محاسبه گردید.



شکل ۴- منحنی ایزوترم جذب و واجذب گاز نیتروژن برای نمونه CuO-PCH

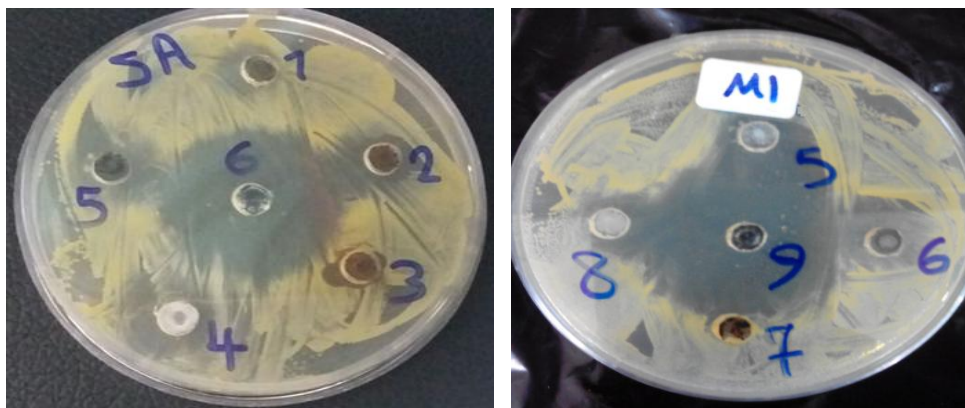
### ۳-۵- بررسی فعالیت های ضد باکتری نانو کامپوزیت ها

اثر ضد باکتری نانوذرات مس اکسید و نانوکامپوزیت CuO-PCH به روش انتشار چاهک مورد بررسی قرار گرفت. اثر ضد باکتری نمونه ها را در این روش می توان با اندازه گیری قطر هاله مهار مورد بررسی قرار داد. خاصیت ضد باکتری یک ترکیب از روی قطر هاله ایجاد شده اطراف دیسک مشخص می شود به طوری که هر چه قطر هاله بیشتر باشد، خاصیت ضد باکتری نمونه مورد نظر بیشتر خواهد بود. اندازه قطر هاله های مهار برای نمونه های مختلف در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- اندازه قطر هاله مهار برای نمونه‌های مختلف در مقابل انواع باکتری‌های گرم مثبت و منفی

قطر ناحیه بازداری در مقابل انواع مختلف باکتری‌ها بر حسب میلی متر				
بakteri‌ها	گرم منفی	گرم منفی	گرم مثبت	گرم مثبت
نمونه‌ها	سودوموناس آیروژینوسا	اشریشیا کلای	میکروکوکوس لوتئوس	استافیلوکوکوس ارئوس
نانوذرات اکسید مس	---	---	۱۴/۲±۱	۱۳/۶±۲
CuO-PCH	---	---	۲۴/۵±۲	۲۳/۷±۳
CuO-MMT	---	---	۱۷/۵±۳	۱۵/۲±۱
CuO-MCM-41	---	---	۱۶/۳	۱۴/۵±۲
PCH	---	---	---	۱۲/۷±۱
MMT	---	---	---	---

هم چنین در شکل ۵ هاله مهار برای نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود نانوذرات مس اکسید در حضور بستر هاله مهارکنندگی بزرگ‌تری نسبت به نانوذرات مس اکسید بدون حضور بستر تشکیل داده‌اند که این نشان می‌دهد نانوذرات مس اکسید در حضور بستر خاصیت ضد باکتری بهتری نسبت به نانوذرات مس اکسید بدون حضور بستر دارند. این افزایش خصلت ضد باکتری را می‌توان این گونه توجیه کرد که بستر، نانوذرات مس اکسید را پایدار کرده و باعث می‌شود که رها سازی یون توسط نانوذرات مس اکسید به محیط کشت به صورت کنترل شده، در مدت زمان بیشتر و با سرعت مشخصی آزاد شود و خاصیت ضد باکتری برای مدت زمان طولانی‌تری حفظ می‌شود به این ترتیب باکتری نمی‌تواند با گذشت زمان در برابر نمونه مقاومت پیدا کند و در نتیجه خاصیت ضد باکتری افزایش می‌یابد. البته از آن جایی که اندازه ذرات مس اکسید در PCH کم‌تر از ۱۰ نانومتر است پس احتمال نفوذ این نانوذرات به دیواره باکتری می‌تواند عامل دیگری در مهار کردن باکتری‌ها باشد.



شکل ۵- تصاویر خاصیت آنتی باکتریایی نمونه‌های الف) (۱) PCH، (۲) CuO، (۳) MMT، (۴) CuO-MCM-41، (۵) CuO-MMT، (۶) CuO-PCH روی باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس ارئوس و ب) (۵) CuO-MCM-41، (۶) CuO-MMT، (۷) PCH، (۸) CuO و (۹) CuO-PCH روی باکتری گرم مثبت میکروکوکوس لوتئوس

با توجه به جدول ۲ نتایج آزمون MIC و MBC را برای باکتری‌ها و نمونه‌های مختلف نشان می‌دهند، بررسی‌های MIC و MBC نیز تایید کرد که اثر ضد باکتری نانوکامپوزیت CuO-PCH به مراتب قوی تر از اثر ضد باکتری نانوذرات مس اکسید خالص است. در ضمن نانو کامپوزیت سنتز شده روی باکتری‌های گرم مثبت اثر ضد باکتری بیشتری نسبت به باکتری‌های گرم منفی دارد و این احتمالاً به دلیل ساختار دیواره سلولی آنهاست که ساده‌تر است و نفوذ پذیری بیشتری نسبت به باکتری‌های گرم منفی دارد.

جدول ۲ نتایج آزمون MIC و MBC برای باکتری‌ها و نمونه‌های مختلف

MBC	MBC	MIC	MIC	نمونه
برای باکتری SA	برای باکتری ML	برای باکتری SA	برای باکتری ML	
-----	۱۸۰ میلی گرم	۱۸۰ میلی گرم	۱۵۰ میلی گرم	CuO
-----	-----	۱۸۰ میلی گرم	۱۸۰ میلی گرم	PCH
۱۸۰ میلی گرم	۱۲۰ میلی گرم	۱۵۰ میلی گرم	۱۲۰ میلی گرم	CuO-PCH

#### ۴- نتیجه گیری

نانوذرات مس اکسید به روش تخریب حرارتی سنتز شدند و برای بهبود خواص نانوذرات، از بستر PCH استفاده گردید. برای شناسایی نمونه‌های سنتز شده از دستگاه‌های طیف سنجی الگوی پراش پرتو ایکس، طیف سنجی تبدیل فوریه-مادون قرمز، طیف سنجی بازتابش انتشاری، میکروسکوپ الکترونی عبوری و دستگاه BET استفاده شد. نتایج نشان داد که نانو ذرات مس اکسید با اندازه کمتر از ۱۰ نانو متر در بستر PCH مشارکت داده شده است. با بررسی خاصیت ضد باکتری نمونه‌های سنتز شده می‌توان اشاره کرد که بستر و اندازه نانو ذرات مس اکسید تاثیر بسزایی در از بین بردن باکتری‌ها بازی می‌کنند.

#### ۵- مراجع

- [1] J. Xie, H. Wang, M. Duan, L. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 6358.
- [۲] جواهریان، محمد؛ کاظمی، فواد؛ رجب کلانترزاده، محمد؛ معتمدی، حسین، مجله شیمی کاربردی دانشگاه سمنان، شماره ۴۲، (۱۳۹۶) ص ۹.
- [۳] علی عابدی، فردین؛ طائی، معصومه، مجله شیمی کاربردی دانشگاه سمنان، شماره ۴۲، (۱۳۹۶) ص ۳۵.
- [4] F. Petronella, A. Truppi, C. Ingrosso, T. Placido, M. Striccoli, M.L. Curri, A. Agostiano, R. Comparelli, *Catal. Today* **281** (2017) 29.
- [5] M. Yin, F. Wang, H. Fan, L. Xu, S. Liu, *J. Alloys Compd.* **672** (2016) 3749.
- [6] R. Gusain, P. Kumar, O.P. Sharma, S.L. Jain, O. P. Khatri, *Appl. Catal. B* **181** (2016) 352.
- [7] K. Mageshwari, D. Nataraj, T. Pal, R. Sathyamoorthy, J. Park, *J. Alloys Compd.* **625** (2015) 362.
- [8] B. Fang, Y. Xing, A. Bonakdarpour, S. Zhang, D. P. Wilkinson, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **3** (2015) 2381.

- [9] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, T-W. Chu, D.H. Olson, E.W. *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- [10] T.J. Pinnavaia, *US patent* 1998. (US 5834391).
- [11] A. Galarneau, A. Barodawalla, T.J. Pinnavaia, *Nature* **374** (1995) 529.
- [12] J.A. Cecilia, A. Arango-Díaz, F. Franco, J. Jiménez-Jiménez, L. Storaro, E. Moretti, E. Rodríguez-Castellón, *Catal. Today* **253** (2015) 126.
- [13] R. M.T. Sanchez, M.J. Genet, E.M. Gaigneaux, M. dos Santos Afonso, S. Yunes, *Appl. Clay Sci.* **53** (2011) 366.
- [14] M.S. Whittingham, *Solid State Ionics*, **25** (1987) 295.
- [15] S. Sohrabnezhad, M.M. Moghaddam, T. Salavatiyan, *Spectrochimica Acta A* **125** (2014) 73.
- [16] S. Sohrabnezhad, A. Valipour, *Spectrochimica Acta A* **114** (2013) 298.
- [17] M.C. Chao, H.P. Lin, C. Y. Mou, B.W. Cheng, C.F. Cheng, *Catal. Today*, **97** (2004) 81.
- [18] P. Zhao, L. Zhu, *Environ. Sci. Eng.* **10** (2016) 219.
- [19] N. Khanikar, K.G. Bhattacharyya, *J. Chem. Eng.* **233** (2013) 88.
- [20] N.Sarier, E. Onder, S. Ersoy, *Colloids Surf. A* **371** (2011) 40.
- [21] B. Tyagi, C.D. Chudasama, R.V. Jasra, R.V. *Spectrochim. Acta A* **64** (2006) 273.
- [22] M.R. Lemus, *Vitae* , **18** (2011) 325.

