

## مقاله پژوهشی

## سنتز نانوالیاف کامپوزیتی بر پایه فیبروئین ابریشم حاوی نانوذرات سریم اکسید و بررسی فعالیت ضدباکتریایی

فاطمه رواری<sup>۱</sup>، سیدحسین میرعماد<sup>۱\*</sup>، مهدی دادمهر<sup>۲</sup> و مرتضی احسانی<sup>۳</sup>

۱- دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۲- گروه زیست شناسی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

۳- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۰۱/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۳/۰۳/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۳/۰۴/۰۱

### چکیده

در این پژوهش، به بررسی تاثیر نانوذرات سریم اکسید (NCE) بر روی ویژگی‌های نانوالیاف ساخته شده بر پایه فیبروئین (SF) و پلی‌وینیل الکل (PVA) پرداخته شد و خصوصیات فیزیکی و مورفولوژی نانوالیاف طراحی شده بررسی گردید. نمونه‌ها به روش الکتروریسی با نسبت‌های مختلف ۱ و ۱/۵ درصد به مخلوط SF/PVA با نسبت بهینه ۴:۶ اضافه شدند. از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) و آنالیز ترموگراویمتری (TGA)، میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM) و پراش پرتو ایکس (XRD) برای بررسی مشخصات فیزیکی و ساختاری و از روش اندازه‌گیری قطر هاله عدم رشد برای بررسی خواص ضدباکتریایی نانوالیاف تهیه شده استفاده شد. میانگین قطر نانوالیاف دارای سطحی صاف و یکنواخت SF/PVA، SF/PVA/NCE1% و SF/PVA/NCE1.5% بوسیله FE-SEM، به ترتیب ۴۸، ۵۵ و ۶۰ نانومتر تعیین گردید. ساختار نانوذرات سریم اکسید با XRD تأیید شد. نتایج نشان داد که نانوالیاف حاوی ۱/۵٪ از نانوذرات NCE، عملکرد ضدباکتریایی بالایی در برابر هر دوسویه باکتری *S. aureus* و *B. cereus* دارد. به‌طور کلی یافته‌ها به‌وضوح نشان داد که وجود NCE در نانوالیاف الکتروریسی شده سبب بهبود خواص زیستی به‌ویژه رفتار ضدباکتریایی نانوالیاف گردیده است که در نتیجه می‌توان از آن به‌عنوان زخم‌پوش برای ترمیم زخم استفاده نمود.

**واژه‌های کلیدی:** فیبروئین ابریشم، الکتروریسی، پلی‌وینیل الکل، نانوذرات سریم اکسید، ضدباکتری.

### ۱- مقدمه

شده به دلیل داشتن قطر مناسب، نسبت سطح به حجم بالا و ساختار متخلخل در تهیه سیستم‌های انتقال مواد ضد میکروبی، دارو، ویتامین‌ها و غیره استفاده می‌شوند [۱]. به منظور جلوگیری از اثرات مضر حلال‌های آلی، از پلیمرهای

تکنیک الکتروریسی یک روش بسیار کارآمد و موثر برای تولید لایه پلیمری با ساختار نانوالیاف است. نانوالیاف تهیه

\* عهده‌دار مکاتبات: سیدحسین میرعماد

نشانی: دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور تهران، ایران

تلفن: ۰۵۱-۳۸۶۸۳۹۰۰، دورنگار: ۰۵۱-۳۸۶۸۳۹۰۰، پست الکترونیکی: h\_miramad2010@yahoo.com

کامپوزیت PVA/SF/AgNO<sub>3</sub> پس از انجام عملیات حرارتی در کوره و متعاقب آن، تابش UV، فعالیت ضد میکروبی بسیار قوی نشان داده است [۱۳]. افزودن PVA به SF باعث افزایش خواص مکانیکی SF شده است. الیاف PVA/SF/Ciprofloxacin HCl نیز خواص ضدباکتریایی خوبی به عنوان پوشش دهنده زخم نشان داده است [۱۴]. مطالعه رهایش سالیسیلیک اسید در نانوالیاف PVA/SF بررسی شد که در آن، میزان PVA بر مقدار و سرعت رهایش دارو نقش مستقیم داشته است [۱۵].

همچنین در تحقیق دیگر، کامپوزیت فیبری ترکیب شده از پلی کاپرولاکتون (PCL)، SF، و نانوذرات اکسید سریم (NCE) تهیه شد و در زمینه مهندسی بافت و انتقال دارو ارزیابی گردید [۱۶]. نتایج نشان داد که این نانوالیاف از دیدگاه ساختاری و زیست‌سازگاری برای استفاده در مهندسی بافت عصبی و پزشکی بازساختی مناسب است.

همچنین، مطالعات زیادی در زمینه بارگذاری انواع داروها و نیز عوامل ضد میکروبی مانند نانوذرات در بستر نانوالیاف برای انواع مصارف مخصوصا مصارف ترمیم بافت پوست انجام شده است [۱۷]. در این میان با توجه به خواص زیستی عالی نانوذرات سریم اکسید (NCE) به عنوان عامل درمانی، مطالعاتی درباره بارگذاری این نانوذره در ساختارهای نانوالیاف پلیمری انجام شده است. نانوذرات NCE به دلیل پایداری، زیست‌سازگاری و سمیت کم، به عنوان یک عامل ضدباکتریایی عالی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۸-۲۰]. همچنین نانوذرات NCE به دلیل توانایی ردوکس قوی، غیرسمی بودن، پایداری طولانی مدت و هزینه کم، فتوکاتالیست‌های مناسبی برای کاربردهای زیست‌محیطی هستند. مکانیسم ضدباکتریایی نانوذرات NCE بر اساس تبدیل برگشت پذیر بین دو حالت ظرفیت Ce(III)/Ce(IV) می‌باشد. هنگامی که نسبت‌های کمتری از Ce(III)/Ce(IV) وجود داشته باشد، نانوذرات NCE تمایل به نشان دادن کارایی ضد سرطانی و ضد میکروبی بالاتری دارند. از نانوذرات NCE به عنوان عامل ضد اکسنده و ضدباکتری به منظور افزایش

محلول در آب مانند پلی وینیل الکل (PVA)، پلی اتیلن اکسید (PEO)، فیروئین ابریشم (SF)، پلی اکریلیک اسید PAA و کلاژن برای ساخت نانوالیاف الکترورسی شده سبز و سازگار با محیط زیست برای کاربردهای بیوپزشکی از جمله بارگذاری و انتقال کنترل شده دارو و مواد ضدباکتری و زخم‌پوش و غیره استفاده شده است [۲].

پلی وینیل الکل (PVA) به دلیل خواص مطلوبی مانند عدم سمیت، زیست‌سازگاری و خواص مکانیکی خوب، یکی از پرکاربردترین پلیمرهای زیستی است [۳]. با توجه به انعطاف‌پذیری و خواص تورم خوب در محیط‌های آبی، PVA به عنوان پوشش زخم‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال، PVA، پایداری ضعیفی در آب دارد که کاربرد آن را در محیط‌های آبی به ویژه برای سیستم‌های دارورسانی با محدودیت همراه می‌سازد [۴]. برای حل این مشکل، PVA با سایر ترکیبات پیوند عرضی داده می‌شود [۶-۴]. در مطالعه‌ای که توسط یانگ و همکاران انجام شد، فیلم PVA اتصال عرضی شده با بخار گلو تار آلدهید (GA) تهیه شد که بدون نیاز به سم‌زدایی، توانست انحلال سیال فیزیولوژیک را به تاخیر بیاورد و دامنه کاربردی PVA را گسترش دهد [۷]. در این تحقیق، نانوالیاف PVA/کایتوزان/GA به روش الکترورسی تهیه شد که خواص ضدباکتریایی خوبی در مقابل استافیلوکوکوس اورئوس (*S. aureus*) و اشرشیاکلی (*E. coli*) نشان داده است.

فیروئین ابریشم (SF) یک ماده پروتئین فیبری طبیعی جذاب است که در کاربردهای مختلف بیوپزشکی مانند غشاء، اسفنج، ژل و فیلم‌ها استفاده شده است [۸]. از طرف دیگر، SF در مهندسی بافت و حامل انتقال دارو نیز به دلیل زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، پاسخ التهابی کم، نفوذپذیری خوب نسبت به بخار آب و اکسیژن و خواص مکانیکی و ضدباکتریایی خوب مورد توجه قرار گرفته است [۹، ۱۰]. در برخی از مقالات به بررسی الکترورسی نانوالیاف کامپوزیتی SF در کاربردهای مهندسی بافت بیوپزشکی مانند SF/PEO [۱۱] و SF/کیتوزان [۱۲] پرداخته‌اند. الیاف

کلسیم کلرید با نسبت‌های مولی ۱:۸:۲ در دمای °C ۷۰-۶۵ استفاده شد. در نهایت، عملیات خالص‌سازی و دیالیز، با استفاده از غشاهای سلولزی به مدت ۴۸ تا ۷۲ ساعت انجام شد. پس از انجماد و خشک کردن، فیبروئین بازیابی شده در مراحل بعدی استفاده گردید.

برای تهیه محلول PVA، ۴ گرم از آن را در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و سپس در دمای °C ۸۰ به مدت ۱ h بر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد [۲۵]. سپس، مجدد به مدت ۸ h به منظور یکنواخت شدن محلول، در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد.

محلول SF در اسید فرمیک ۹۸ درصد تهیه شد. محلول SF در اسید فرمیک و محلول آبی PVA با نسبت ۱:۳ مخلوط و سپس به مدت ۴ h در دمای اتاق هم‌زده شدند [۲۶].

برای سنتز نانوذرات سریم اکسید [۲۷]، ۱۷/۳۳ گرم از سریم نیترات (III) شش آبه در ۲ mL اتانول حل شد. مخلوط حاصل، در دمای °C ۵۵ بر روی هم‌زن مغناطیسی به مدت ۳۵ دقیقه هم‌زده شد، ۵/۲ mL از محلول آمونیاک ۲۵٪ به مخلوط واکنش به صورت قطره‌ای تا رسیدن pH محلول به ۷ اضافه شد. سپس، محلول زرد کم رنگ حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای °C ۵۰ هم‌زده شد. رسوب جمع‌آوری و چند بار با آب و اتانول شسته و سانتریفیوژ شد. ماده حاصل در دمای °C ۶۵ خشک و به مدت ۲ h در دمای °C ۴۰۰ کلسینه شد.

جهت تهیه محلول‌های ۱ و ۱/۵ درصد وزنی نانوذره، ابتدا نانوذره در حلال موردنظر که در محلول SF/PVA به کاررفته بود، پراکنده شد. سپس به مدت ۲۴ h روی همزن قرار داده شد تا محلول الکترورسی یکنواخت بدست آید.

جهت فرآیند الکترورسی، محلول ۱۰ درصد وزنی SF در اسید فرمیک با محلول آبی ۱۰ درصد وزنی PVA با نسبت‌های ۴:۶، ۳:۷، ۲:۸ مخلوط گردید. سپس، ۱/۵ درصد نانوذره سریم اکسید به محلول قبل اضافه شد. محلول آماده شده درون سرنگ ۲ mL با سر سرنگ ۰/۶ mm ریخته شد. غلظت بهینه با در نظر گرفتن ویسکوزیته و هدایت الکتریکی

قابلیت‌های زیستی طراحی بانداژها و پانسمان در کاربردهای ترمیم زخم استفاده شده است [۲۱]. از اکسیدهای فلزی و سایر مواد می‌توانند تفاوت قابل‌توجهی در فعالیت ضدباکتریایی نانوذرات NCE ایجاد کنند. به‌عنوان مثال، PVA می‌تواند بطور هم‌افزایی با نانوذرات NCE برای بهبود زیست‌سازگاری و تسریع روند بهبود زخم عمل کند [۲۲].

با توجه به اهمیت زیست‌سازگاری و سایر خواص مطلوب SF و PVA به عنوان پلیمر و خاصیت ضدباکتریایی نانوذرات NCE و عدم وجود گزارشی مبنی بر تهیه سیستم ضدباکتریایی حاصل از این ترکیبات، هدف و نوآوری این پژوهش، تهیه نانوالیاف سه جزئی SF، PVA و NCE به روش الکترورسی، ارزیابی ویژگی‌های شیمیایی الیاف الکترورسی شده در هر دو حالت بدون نانوذره و با آن و همچنین ارزیابی خاصیت ضدباکتریایی این نانوالیاف بر روی استافیلوکوکوس اورئوس (*S. aureus*) و باسیلوس سرئوس (*B. cereus*) می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

سریم نیترات شش آبه ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) پلی‌وینیل الکل ( $Na_2CO_3$ )، سدیم کربنات (PVA, MW= ۱۴۵۰۰۰ g/mol)،  $(M= ۱۰۵/۹۹ \text{ g/mol})$ ، اتانول ( $(M= ۴۶/۰۷ \text{ g/mol}, C_2H_5OH)$ ، فرمیک اسید ( $(M= ۴۶/۰۳ \text{ g/mol}, HCOOH)$ ، کلسیم کلرید ( $(CaCl_2, M= ۱۱۰/۹۹ \text{ g/mol})$  و دی‌متیل سولفو کسید (DMSO) از شرکت Merck آلمان، تهیه شدند. پیله کرم ابریشم نیز از شرکت صنعتی ابریشم بابل خریداری شد.

در این پژوهش، از دستگاه الکترورسی شرکت نانو آزما ساخت ایران، دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی Zeiss (FE-SEM) کشور آلمان مدل (Sigma 300-HV) و دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز تبدیل فوریه FT-IR مدل Perkin استفاده گردید.

برای تهیه SF به‌عنوان ماده پایه، ابتدا صمغ‌گیری پیله‌های ابریشم در مجاورت سدیم کربنات، درون حمام آب به مدت ۴۰ تا ۵۰ دقیقه در دمای °C ۹۰-۸۰ انجام شد [۲۳، ۲۴]. سپس، برای انحلال پیله ابریشم از حلال سه‌جزئی آب: اتانول:

تشکیل گره‌ها ممکن است به دلیل چگالی بار در جت الکترورسی ایجاد شده باشد که نشان‌دهنده نیروی کششی برای طول شدن محلول است. چگالی بار ناکافی منجر به تشکیل گره‌ها می‌گردد. در تصویر مربوط به SF/PVA با نسبت ۶:۴، مورفولوژی مطلوب با میانگین قطر ۴۸ nm بدون گره مشاهده می‌شود. نتایج بدست آمده مطابق با نتایج Niu و همکاران [۳۰] است که گزارش کردند افزایش محتوای پلی وینیل الکل در ترکیب نسبت به فیروئین سبب تشکیل گره می‌شود. بر اساس نتایج حاصل از تصاویر FE-SEM، نانوالیاف با نسبت ۶:۴ به عنوان نسبت بهینه برای ادامه مطالعات انتخاب شد.

شکل‌های ۱-ه-ی، مورفولوژی الیاف الکترورسی شده SF/PVA/NCe به همراه درصد‌های مختلف نانوذرات NCe را نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که SF/PVA/NCe1% دارای قطر میانگین ۵۵ nm و SF/PVA/NCe1.5% دارای قطر میانگین ۶۰ nm می‌باشند. در این نمونه‌ها، الیاف به صورت تصادفی قرار گرفته‌اند و در جهت خاصی جهت‌گیری ندارند. علت این عدم جهت‌گیری را می‌توان به دور نسبتاً کم جمع‌کننده مرتبط دانست. ساختار متخلخل این نانوالیاف جهت خشک کردن مواد مترشحه زخم مناسب است و موجب نفوذپذیری اکسیژن به زخم می‌شود. در نتیجه این عامل به عنوان یکی از عوامل مهم در تهیه زخم مورد توجه است.

در جدول ۱ و شکل ۲، میانگین قطر نانوالیاف پایه (PVA/SF) و نمونه حاوی نانوذره (PVA/SF/NCe) آورده شده است. برای شکل هر نمونه، قسمت‌های متفاوتی از قطر الیاف توسط نرم‌افزار J image انتخاب شد و قطر میانگین آن نمونه محاسبه گردید. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد با اضافه کردن نانوذرات NCe به پلیمر به علت افزایش ویسکوزیته، قطر الیاف به میزان قابل توجهی نسبت به نمونه پلیمر اولیه افزایش یافته است.

بعد از انجام الکترورسی انتخاب شد. ولتاژ مناسب جهت الکترورسی ۱۸ kV و دبی خروجی سیال  $0.2 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  و فاصله صفحه تا نوک سوزن، ۱۰ cm به صورت بهینه انتخاب شد [۲۸]. از آنجایی که باکتری‌های *B. cereus* و *S. aureus* از مهمترین عوامل عفونت‌زا برای انسان هستند، برای بررسی اثر ضدباکتریایی نانوالیاف طراحی شده استفاده شدند. برای اندازه‌گیری قطر هاله عدم رشد، ابتدا یک سواب پنبه‌ای استریل وارد سوسپانسیون میکروبی با کدورت نیم مک فارلند گردید. قبل از خارج کردن سواب، آن را به جدار داخلی لوله فشار آورده تا مایع اضافی آن خارج گردد. سپس سواب را به سطح محیط کشت جدید تماس داده و تمام سطح آن کشت شد. پلیت‌های کشت داده شده به مدت ۲ تا ۵ دقیقه در دمای آزمایشگاه بدون جابه‌جایی قرار داده شد. با استفاده از پنس استریل، دیسک‌های کاغذی حاوی نانوالیاف SF/PVA/Ce به دقت بر روی سطح جامد در داخل پلیت قرار داده شد. پس از قرار دادن پلیت‌ها به مدت ۲۴ تا ۴۸ ساعت در انکوباتور در دمای  $35^\circ\text{C}$ ، قطر ناحیه هاله عدم رشد با استفاده از کولیس اندازه‌گیری شد [۲۹].

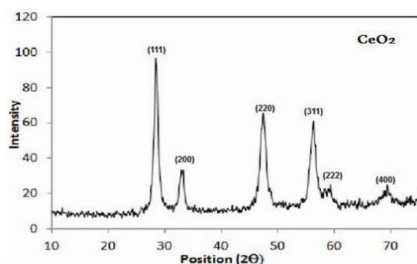
### ۳- نتایج و بحث

شکل الف، تصویر FE-SEM مربوط به نانوذره NCe سنتز شده می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود بلورهای NCe کلسینه شده در دمای  $400^\circ\text{C}$ ، به صورت ذرات کروی شکل با میانگین قطر ۲۲ nm می‌باشند. این بلورها به دلیل ریز بودن تمایل زیادی به آگلومراسیون دارند. این آگلومرها به صورت یک ذره در ابعاد نانومتری هستند.

شکل‌های ۱ب-د، تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف الکترورسی شده SF/PVA بدون حضور نانوذره با نسبت‌های مختلف از SF/PVA را نشان می‌دهد. در تصاویر مربوط به نسبت‌های ۷:۳ و ۸:۲ از SF/PVA، الیاف دارای توزیع قطر غیریکنواخت به همراه تعدادی گره قابل مشاهده هستند.

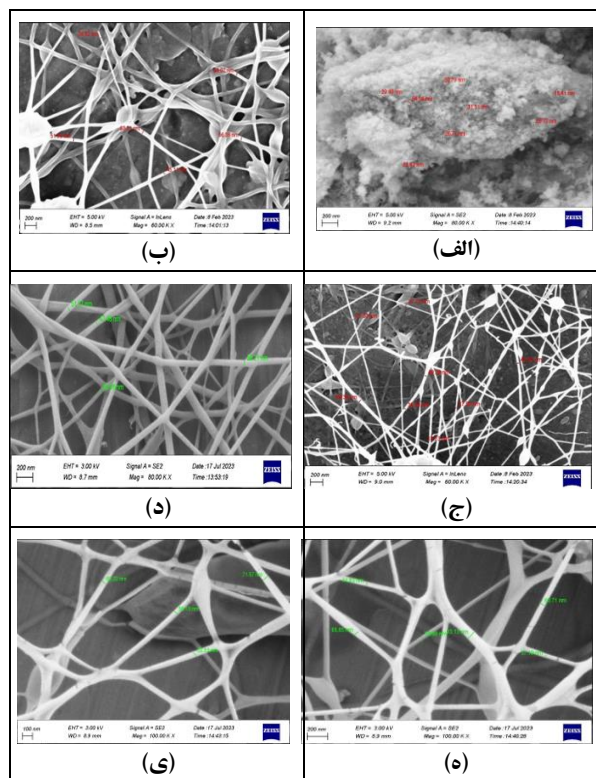
تشکیل Nce با فاز سریانیت (CeO<sub>2</sub>) است که دارای شبکه بلوری با ساختار وجوه مرکز پر (FCC) است که در جهت‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) نظم می‌گیرد [۳۱]. پیک‌های کلسینه شده پهن و دارای شدت کمی هستند که نشان دهنده بلوری شدن و رشد بلوره‌های اکسید سدیم است. با استفاده از معادله شرر اصلاح شده که در زیر آورده شده است، با رسم  $\ln B$  بر حسب  $\ln I / \cos \theta$  برای پیک‌های موجود و بدست آوردن خطی با شیب تئوری نزدیک به یک و استفاده از عرض از میدا خط بدست آمده که برابر  $\ln k\lambda / D$  است و داشتن  $k = 0.89$  و  $\lambda = 0.15406$  آنگستروم و اندازه بلورک (D) را بدست آورد [۳۲]. با استفاده از داده‌های الگوی XRD و رابطه شرر اصلاح شده، اندازه بلورک‌های Nce سنتز شده در ۴۰۰ °C، ۱۲ nm است.

$$\ln B = \ln \frac{k\lambda}{l} + \ln \frac{1}{\cos \theta} \quad (1)$$



شکل ۳: منحنی XRD نمونه پودری Nce کلسینه شده در دمای ۴۰۰ °C.

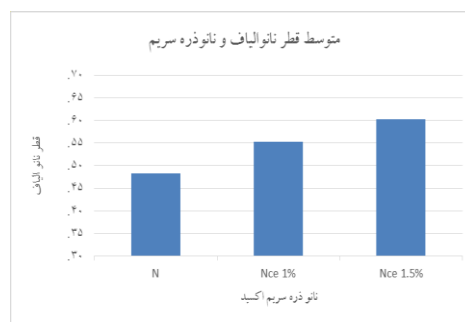
به‌منظور بررسی اثر دما در روند تشکیل سریم اکسید و فازهای احتمالی در هنگام عملیات حرارتی، پودر خشک شده در دمای ۶۰۰ °C به مدت ۲۴ h تحت آنالیز حرارتی افتراقی DTA و TG قرار گرفت. شکل ۴، منحنی آنالیز حرارتی انجام شده بر روی نمونه Nce را نشان می‌دهد. منحنی تغییرات وزنی TG، نشان‌دهنده یک کاهش وزن اولیه در محدوده دمایی ۸۰ تا ۱۰۰ °C است. این کاهش احتمالاً مربوط به خروج حلال و آب باقیمانده در نمونه است. پیک گرماگیر ظاهر شده در دمای حدود ۱۰۰ °C در منحنی تغییرات گرمایی، تأییدکننده کاهش وزن دیده شده در



شکل ۱: تصویر FE-SEM نانوذره (الف) Nce، (ب) نانوالیاف SF/PVA با نسبت ۸:۲، (ج) نانوالیاف SF/PVA با نسبت ۶:۴، (د) نانوالیاف SF/PVA با نسبت ۷:۳، (ه) SF/PVA/Nce 1% و (و) SF/PVA/Nce 1.5%.

جدول ۱: میانگین قطر نانوالیاف پایه و نمونه حاوی نانوذره.

قطر نانوالیاف (nm)	نمونه
۴۸/۲۵	SF/PVA
۵۵/۳۳	SF/PVA/Nce 1%
۶۰/۲۵	SF/PVA/Nce 1.5%



شکل ۲: متوسط قطر نانوذره سریم اکسید (N)، نانوالیاف حاوی ۱٪ Nce و حاوی ۱/۵٪ Nce.

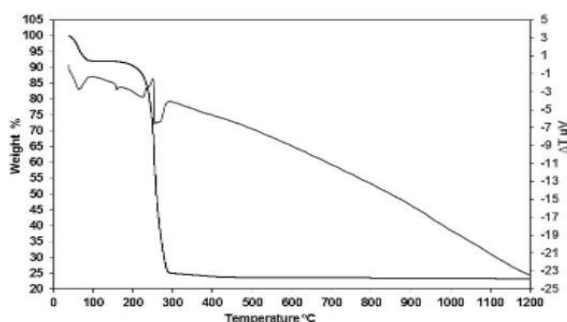
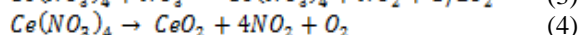
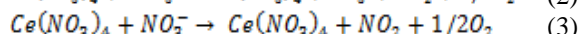
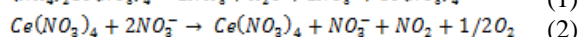
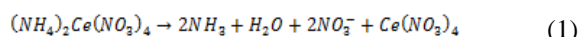
شکل ۳، نمودار XRD مربوط به نمونه پودری کلسینه شده Nce در دمای ۴۰۰ °C را نشان می‌دهد. نمودار حاکی از

$4000-400 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. بدین منظور قرص های پتاسیم برمید KBr دارای نمونه ها تهیه شدند و مورد آزمون قرار گرفتند. طیف FT-IR ترکیبات PVA، SF و SF/PVA در شکل ۵ نشان داده شده است. در طیف نمونه SF، پیک های نشان داده شده در  $1620 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1530 \text{ cm}^{-1}$  و  $1240 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه کربونیل (C=O)، پیوند N-H نوع دوم (ساختار صفحه ای) و پیوند C-N نسبت داده شده است. این پیک ها با آنچه در منابع برای طیف ساختار فیروئین ارائه شده است، تطبیق دارد [۱۵]. طیف PVA شامل یک پیک در  $3300-3200 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی OH و پیوند هیدروژنی، پیک در  $1090 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-O خارج از صفحه و پیک دیگر در  $835 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-C می باشد که با آنچه در منابع گفته شده است، مطابقت دارد [۳۶]. موقعیت باندهای C=O، N-H و C-N در طیف SF/PVA نسبت به SF پس از افزایش PVA تغییر کرد و به فرکانس های بالاتر انتقال یافت [۳۷]. علاوه بر این پهنای پیک ناحیه  $3200-3300 \text{ cm}^{-1}$  با ترکیب SF و PVA گسترش یافت که افزایش شدت پیوند هیدروژنی را به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکولی بین گروه آمید در SF و گروه هیدروکسیل در PVA نشان می دهد. پیک های مشخصه با آنچه در منابع گفته شده است، مطابقت خوبی را نشان می دهند [۳۰].

به منظور بررسی اثرات ضدباکتریایی نانوالیاف طراحی شده بر روی باکتری های *S. aureus* و *B. cereus* از روش دیسک کاغذی (تعیین قطر هاله عدم رشد) در سه تکرار استفاده گردید. NCE به عنوان ترکیب ضد میکروبی، در مقابل باکتری ها شناخته شده است. هدف از افزایش این ماده، تقویت خاصیت ضد میکروبی پلیمر طراحی شده است. پس از قرار گرفتن میکروارگانیسم ها در معرض نانوالیاف، فعالیت ضدباکتریایی نانوذرات از طریق تماس مستقیم با غشاهای باکتریایی تأثیر می یابند. نانوذرات NCE با بار مثبت می توانند به آسانی از طریق جاذبه الکترواستاتیکی بر روی غشای

منحنی TG است. در این منحنی در دمای حدود  $170^\circ \text{C}$ ، یک پیک گرماگیر ظاهر شده است که احتمالاً مربوط به خروج آب تبلور است [۳۳]. وجود یک پیک گرمازا در دمای حدود  $270^\circ \text{C}$  در منحنی DTA، نشان دهنده تجزیه آمونیوم نیترات و تشکیل اکسید سیریم است. معمولاً در محدوده دمایی  $200^\circ \text{C}$  تا  $300^\circ \text{C}$  چهار پیک گرماگیر به ترتیب در  $230^\circ$ ،  $250^\circ$ ،  $270^\circ$  و  $280^\circ$  دیده می شود که به ترتیب مربوط به واکنش های زیر است که به دلیل همپوشانی برخی از آن ها قابل تشخیص نیستند [۳۴].

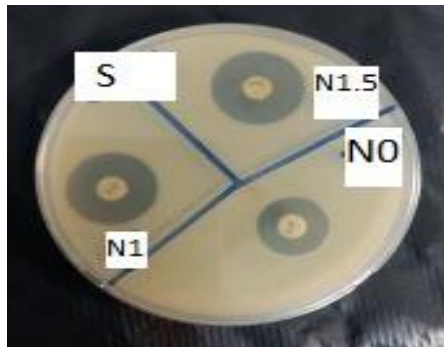
کاهش وزن شدید حدود  $70^\circ \text{C}$  دیده شده در منحنی TG احتمالاً به سبب خروج گازها و محصولات ناشی از این واکنش هاست. با کامل شدن خروج این گازها و تکمیل واکنش های مربوط به آن، مشاهده می گردد که در دماهای نزدیک به  $300^\circ \text{C}$  کاهش وزن نمونه متوقف می شود و نمونه به پایداری وزنی می رسد. از آنجا که در دماهای بالاتر از  $300^\circ \text{C}$  هیچ کاهش وزنی دیده نمی شود محدوده دمایی  $300^\circ \text{C}$  تا  $400^\circ \text{C}$  دمای بلوری شدن NCE است [۳۵]. بنابراین دمای  $400^\circ \text{C}$  به عنوان دمای کلسینه شدن انتخاب شد.



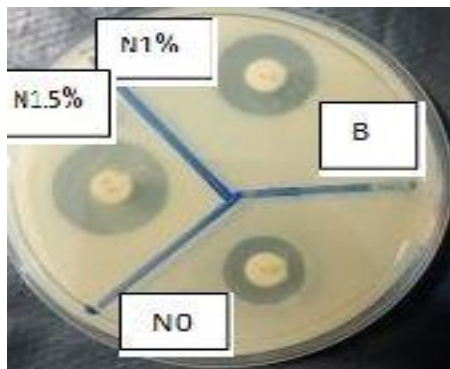
شکل ۴: منحنی تغییرات حرارتی و وزنی پودر NCE خشک.

به منظور بررسی ساختار شیمیایی و ارزیابی بر همکنش های احتمالی بین اجزای نانوالیاف، از طیف سنج زیر قرمز تبدیل فوریه FT-IR مدل Perkin در محدوده عدد موجی

ضدباکتریایی نانوالیاف تهیه شده در این مطالعه با محققین مذکور هم‌خوانی دارد و نانوالیاف در مواجهه با باکتری‌ها باعث کاهش رشد کلنی آن‌ها شد.



(الف)



(الف)

شکل ۶: میانگین قطر هاله عدم رشد دیسک‌های حاوی محلول SF/PVA/NCe با درصدهای مختلفی از NCe در برابر باکتری (الف) *S. aureus* و (ب) *B. cereus*.

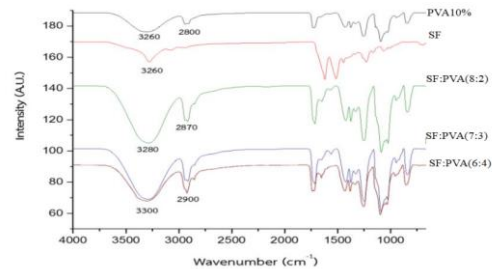
جدول ۲: قطر هاله عدم رشد در نمونه پایه و نمونه حاوی درصدهای مختلف نانوذره.

میانگین قطر هاله در برابر <i>B. cereus</i> (mm)	میانگین قطر هاله در برابر <i>S. aureus</i> (mm)	نمونه
۱۶	۱۹	(نمونه کنترل)
۱۷	۲۴	(SF/PVA/NCe1%)
۱۸	۲۵/۵	(SF/PVA/NCe1.5%)

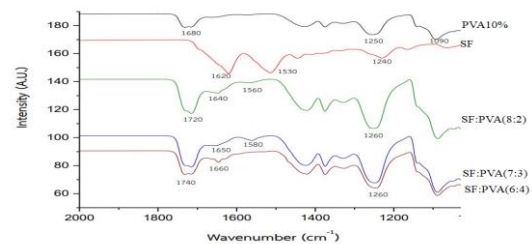
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانوذرات NCe سنتز شدند. در سنتز نانوذره سریم از سریم آمونیوم به‌عنوان نمک پیش‌ساز استفاده گردید. وجود نترات به دلیل حلالیت مناسب بر سایر نمک‌ها، ایجاد یک محلول همگن، و تأثیر آن در طول سنتز

باکتری با بار منفی جذب شوند که ضروری‌ترین عامل در این فرآیند است [۳۸].



(الف)



(ب)

شکل ۵: طیف‌های FTIR نمونه‌های PVA، SF، SF/PVA با نسبت‌های ۸:۲، ۷:۳ و ۶:۴.

فعالیت ضدباکتریایی نانوذره NCe در شکل ۶ و جدول ۲ نشان داده شده است. ارزیابی نتایج به‌خوبی نشان می‌دهد با افزایش غلظت نانوذره در نمونه‌ها از رشد باکتری‌های بیماری‌زا جلوگیری شده است، اما میزان این بازدارندگی در نمونه‌های مختلف متفاوت بود. اثر نانوالیاف حاوی نانوذره بر روی باکتری *S. aureus* (قطر هاله عدم رشد ۲۴ mm و ۲۵/۵ mm) بیشتر از اثر آن‌ها بر روی باکتری *B. cereus* بوده است. بر اساس نتایج بدست آمده، بیشترین قطر هاله عدم رشد میکروارگانیزم‌های *S. aureus* و *B. cereus* در نمونه با نانوذره ۱/۵ درصد (SF/PVA/NCe1.5%) است که خاصیت ضد میکروبی آن را تایید می‌کند. هر چه مقدار نانوذره در نمونه بیشتر شد، نانوالیاف فعالیت ضدباکتریایی بیشتری نشان داده است. Megahdari و همکاران در سال ۲۰۱۲ با مطالعه بر روی اثر ضدباکتریایی نانوذرات سریم اکسید در باکتری *S. aureus* نشان دادند که نانوذرات NCe دارای فعالیت ضد باکتریایی قوی هستند [۳۹]. نتایج حاصل از بررسی فعالیت

- [3] S.C. Kundu, *Woodhead Publishing Series in Biomaterials*, **74**, 2014, 547.
- [4] Y. Deng, M. Zhu, T. Lu, Q. Fan, W. Ma, X. Zhang, L. Chen, H. Min, R. Xiong, C. Huang, *Separation and Purification Technology*, **304**, 2022, 122235.
- [5] Y. Deng, T. Lu, J. Cui, S. Keshari Samal, R. Xiong, C. Huang, *Separation and Purification Technology*, **277**, 2021, 119623.
- [6] Chen, C. Huang, *S. Molecular Pharmaceutics*, **13**, 2016, 4152.
- [7] B. Yang, J. Wang, L. Kang, X. Gao, K. Zhao, *Materials Research Express*, **9**, 2022, 125002.
- [8] T. Lehmann, A.E. Vaughn, S. Seal, K.W. Liechty, C. Zgheib, *Pharmaceutics*, **14**, 2022, 651.
- [9] M. Santin, A. Motta, G. Freddi, *Journal of Biomedical Materials Research*, **46**, 199, 382.
- [10] Y. Cao, B.C. Wang, *International Journal of Molecular Sciences*, **10**, 2009, 1514.
- [11] M. Li, C. Vepari, H.J. Jin, *Biomaterials*, **27**, 2006, 3115.
- [12] Z.X. Cai, X.M. Mo, K.H. Zhang, *International Journal of Molecular Sciences*, **11**, 2010, 3529.
- [13] W.L. Li, J.J. Wang, H.X. Chi, *Journal of Applied Polymer Science*, **123**, 2012, 20.
- [14] El-Sh Ahmed, C. Wi-ming, M. Xiu-mei, *Journal of Donghua University*, **31**, 2014, 566.
- [15] N. Rahimi Tanha, M. Nouri, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **30**, 2018, 473.
- [16] J. Saremi, M. Khanmohammadi, M. Azami, A. Yousefi-Ahmadipour, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **15**, 2021, 1.
- [17] B. Singh, K. Kim, M.H. Park, *Nanomaterials*, **11**, 3411, 2021.
- [18] I. Albuquerque, P. Farias, C. Christiano, F.C. Sampaio, *BioMed Research International*, **29**, 2018, 14.
- [19] K. Kandhasamy, K. Premkumar, *Biosciences Biotechnology Research Asia*, **20**, 2023, 487.
- [20] L.S. Reddy Yadav, K. Manjunath, B. Archana, C. Madhu, H. Raja Naika, H. Nagabhushana, C. Kavitha, G. Nagaraju, *European Physical Journal Plus*, **131**, 2016.
- [21] H. Nosrati, M. Heydari, M. Khodaei, *Materials Today Bio*, **23**, 2023, 100823.
- [22] L. Cao, G. Shao, F. Ren, M. Yang, Y. Nie, Q. Peng, P. Zhang, *Drug Delivery*, **28**, 2021, 390.
- [23] B.M. Min, G. Lee, S.H. Kim, Y.S. Nam, T.S. Lee, W.H. Park, *Biomaterials*, **25**, 2004, 1289.
- [24] N. Amiraliyan, M. Nouri, M. Haghighat Kish, *Methodology Fiber Polymers*, **10**, 2009, 167.
- [25] Y. Bian, R. Wang, S.H. Ting, C. Chen, L. Zhang, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **17**, 2018, 934.
- [26] L. Dai, J. Li, E. Yamada, *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 2002, 2342.
- [27] M.A.M. Hussein, O. Gunduz, A. Sahin, M. Grinholc, M. Megahed, *Molecules*, **27**, 2022, 2146.
- [28] A. Raksa, R. Utke, C. Ruksakulpiwat, P.O. Numpaisal, Y. Ruksakulpiwat, *AIP Conference Proceedings*, **2279**, 2020, 080004.
- [29] P.O. Rujitanaroj, N. Pimpha, P. Supaphol, *Polymer*, **49**, 2008, 4723.
- [30] Ch. Niu, X. Li, Y. Wang, X. Liu, J. Shib, X. Wang, *RSC Advances*, **9**, 2019, 41074.
- [31] J. Melnik, X. Z. Fu, J.L. Luo, A. R. Sanger, K. T. Chaung, Q. M. Yang, *Journal of Powder Sources*, **195**, 2010, 2189.
- [32] B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, F. Pedraza, *Applied Surface Science*, **268**, 2013, 218.
- [33] F. Bondioli, A. Bonamartini Corradi, C. Leonelli, T. Manfredini, *Materials Research Bulletin*, **34**, 1999, 2159.
- [34] S.V. Chavan, A.K. Tyagi, *Ceramics International*, **31**, 2005, 731.
- [35] N. Phonthammachai, M. Rumruangwong, E. Gulari, A.M. Jamieson, S. Jitkarnka, S. Wongkasemjit, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, **247**, 2004, 61.

بر اندازه و شکل نانوبلورها و بهترین ماده پیش ساز برای کاربردهای بیولوژیکی علت انتخاب این روش سنتز بوده است. نانوالیاف متشکل از پلیمرهای SF و PVA با نانوذرات NCE و بدون نانوذرات NCE با روش الکترورسی تهیه شدند. مورفولوژی نانوذره و نانوالیاف توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی انتشار میدانی (FE-SEM) بررسی شدند. در تصاویر SEM مشخص شد که میانگین قطر بلورهای نانوذرات NCE، ۲۲ نانومتر و میانگین قطر نانوالیاف بدون گره در نسبت ۴:۶ از SF به PVA با افزودن نانوذره NCE به میزان ۱/۵ درصد وزنی به پلیمر مربوطه (SF/PVA/NCE1.5%)، ۵۴ nm هستند. در ادامه فعالیت ضدباکتریایی الیاف الکترورسی شده ارزیابی شد. تجزیه و تحلیل نتایج آزمون عدم رشد هاله‌ها در برابر دو باکتری *S. aureus* و *B. cereus*، حاکی از افزایش معنادار فعالیت ضدباکتریایی در نمونه دارای NCE، نسبت به نمونه بدون NCE است که بیشترین قطر هاله عدم رشد میکروارگانسیم‌های *S. aureus* و *B. cereus* در نانوالیاف با نانوذره ۱/۵ درصد است که خاصیت ضد میکروبی آن را تأیید می‌کند.

با توجه به نتایج بدست آمده، نانوالیاف دارای NCE با قابلیت ضد میکروبی بسیار زیاد و خواص زیستی عالی می‌تواند پوشش مناسبی برای مصارف پزشکی باشند. به استناد این مطالعه می‌توان نتیجه گرفت نانوذرات به دلیل اندازه نزدیک به مولکول‌های زیستی (مانند DNA)، در مقایسه با کریستال‌های حجیم، انتشار سریع و به‌ویژه نسبت سطح به حجم بالا، خواص برتری از خود نشان می‌دهند، فعالیت ضدباکتریایی، یکی از کاربردهای زیستی متعدد نانوذرات NCE است که زمینه‌های امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای پزشکی همانند اثرات ضدسرطانی وجود دارد که همگی باید در آینده بررسی شوند.

## مراجع

- [1] R. Jayakumar, M. Prabakaran, P.T. Sudheesh Kumar, S.V. Nair, H. Tamura, *Biotechnology Advances*, **29**, 2011, 322.
- [2] S.K. Purna, B. Mary, *Burns*, **26**, 2000, 54.



- [38] J.C. Stockert, A. Basques-Castro, M. Canete, R.W. Horobin, *Acta Histochemica*, **114**, 2012, 785.
- [39] M. Negahdary, G. Mohseni, *Annals of Biological Research*, **3**, 2012, 3671.
- [36] P. Bhattacharjee, B. Kundu, D. Naskar, T.K. Maiti, D. Bhattacharya, S.C. Kundu, *Biopolymers*, **103**, 2015, 271.
- [37] L. Xiaomeng, Q. Jinli, M. Jun Regen, *Biomaterials*, **2**, 2015, 97.