

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و دوم، شماره هشت، آبان ماه ۹۹

خاصیت ضد میکروبی و فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت بنتونیت/دی اکسید تیتانیوم

دوپ شده با نقره

مهسا مددی^۱

محمد قربان پور^{۲*}

Ghorbanpour@uma.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۸/۴/۵

تاریخ دریافت: ۹۶/۱۲/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: یکی از کاربردهای مهم نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در از بین بردن میکروارگانیسم های مولد فساد در مواد غذایی و آب آشامیدنی و تصفیه فاضلاب می باشد.

روش بررسی: نانوکامپوزیت های بنتونیت /دی اکسید تیتانیوم خالص و دوپ شده ۳، ۵، ۱۰ درصد نقره با روش روش نمک مذاب تهیه شد. در این پژوهش از خاصیت میکروب کشی نانوکامپوزیت بنتونیت /دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با نقره استفاده شد و میزان تأثیر آن را بر روی دو میکروارگانیسم شاخص مولد فساد در مواد غذایی یعنی /شرشیا کلسی و /استافیلوکوکوس /اورئوس تحت نور ماوراءبنفش و مرئی مورد آزمون قرار گرفت. همچنین، فعالیت فتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت ها برای حذف آلاینده های رنگی متیل اورانژ نیز بررسی شد. نانوکامپوزیت های تهیه شده توسط پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی، تجزیه و تحلیل عناصر و طیف سنجی بازتابی شناسایی شدند.

یافته ها: تجزیه و تحلیل میکروسکوپ الکترونی تجمع نانوذرات کروی دی اکسید تیتانیوم تشکیل شده بر روی سطح بنتونیت را نشان می داد. بر اساس آنالیز پراش اشعه ایکس با روش ارائه شده در این تحقیق سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با فاز آاناتاز با اندازه کمتر از ۵۰ نانومتر میسر شد. آنالیز عنصری نشان گر حضور یون نقره در ساختار نانوکامپوزیت های بنتونیت /دی اکسید تیتانیوم بود. با توجه به نتایج طیف سنجی بازتابی، افزایش مقدار نقره دوپ شده در نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم /بنتونیت باعث افزایش جذب قابل ملاحظه نور مرئی شد. بر اساس نتایج حاصله، بنتونیت هیچ خاصیت ضد میکروبی نداشت. نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم /بنتونیت نیز خاصیت ضد میکروبی ضعیفی از خود نشان داد. دوپ کردن نقره موجب تقویت قابل ملاحظه خاصیت ضد میکروبی در مقایسه با نانوکامپوزیت خالص شد. این مطالعه همچنین نشان داد که فتوکاتالیست های تهیه شده تأثیر ضد عفونی بیشتری بر روی باکتری گرم مثبت /استافیلوکوکوس

۱- کارشناس ارشد گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، ایران.

۲- دانشیار گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، ایران. * (مسئول مکاتبات)

اورئوس نسبت به باکتری گرم منفی /شرشیا کلی داشتند. یافته‌های فعالیت فتوکاتالیستی نشان دادند که دوپینگ نقره به مقدار ۵ درصد وزنی بیشترین درصد حذف متیل اورانژ را داشته است. این امر به دلیل افزایش قابلیت جذب نور به دلیل حضور یون‌های نقره می‌باشد. **بحث و نتیجه‌گیری:** فعالیت ضد باکتریایی و فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسیدتیتانیوم/بنتونیت در اثر افزودن نقره به شدت افزایش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان به رهش یون‌های نقره از نانوکامپوزیت‌ها و افزایش تولید رادیکال‌های آزاد و اکسیژن فعال در اثر افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در اثر کاهش شکاف انرژی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم موجود در نانوکامپوزیت‌ها ارتباط داد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، بنتونیت، دی‌اکسید تیتانیوم، دوپینگ، نقره.

Antimicrobial and Photocatalytic Properties of Bentonite/Titanium Dioxide Nanocomposites Doped with Silver

Mahsa Madadi¹

Mohammad Ghorbanpour^{2*}

Ghorbanpour@uma.ac.ir

Admission Date: June 26, 2019

Date Received: March 14, 2018

Abstract

Background and Objective: One of the main applications of titanium dioxide nanoparticles is killing the microorganisms spatially in drinking water and wastewater treatment.

Method: Pure bentonite/Titanium Dioxide nanocomposites and doped with 3, 5 and 10% w/w silver were prepared by molten salt method. In this study, the antibacterial activity of silver doped titanium dioxide/bentonite nanocomposites was studied against two important microorganisms in food industry i.e. *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* under visible or UV radiation. The photocatalytic activity of these composites against methyl orange was also investigated. 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).

Findings: The scanning electron microscope was showed, that agglomeration of spherical TiO₂ nanoparticles formed on the bentonite surface. The XRD pattern revealed that all of the samples have only an anatase phase with crystalline size less than 50 nm. According to EDX analysis, the silver ions successfully doped to the TiO₂ nanoparticles. According to UV-Vis DRS results, increasing amounts of doped Ag content in the silver-doped titanium dioxide results in a higher visible absorbance capability of the materials. Parent bentonite did not show antibacterial activity. Titanium dioxide/bentonite nanocomposites showed very weak antibacterial activity. The results showed that the antibacterial ability was significantly improved by doping silver content comparing with pure TiO₂/bentonite nanocomposites. This study also showed that Gram-positive bacteria (*S. aureus*) were more readily disinfected by the photo catalysts than a Gram-negative bacterium (*E. coli*). According to photocatalytic activity findings, doping of nanocomposites with 5 % silver ions showed maximum photocatalytic activity. This is attributed to the increasing visible absorption capacity due to the presence of silver ions.

Discussion and Conclusion: Antibacterial and photocatalytic activity of titanium dioxide/bentonite nanocomposites increases dramatically due to the addition of silver ions. This can be attributed to the release of silver ions from nanocomposites and the increase in the production of free radicals as a result of increased photocatalytic activity due to reducing the energy gap of titanium dioxide nanoparticles in nanocomposites.

Key words: Nanocomposites, Bentonite, Titanium Dioxide, Doping, Silver.

1- M.Sc., Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

2- Associated Professor of of Chemical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran*(Corresponding Author)

مقدمه

می‌باشد (۹-۱۱). بنابراین، فعالیت ضد باکتریایی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در اثر افزودن نقره تشدید می‌شود. در بسیاری از کاربردهای فتوکاتالیستی از فرم سوسپانسیون شده پودر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم استفاده می‌شود. کلوخه شدن ذرات در سیستم دوغابی از مشکلات اساسی این فرم می‌باشد. علاوه بر این، جداسازی فتوکاتالیست از مخلوط واکنش و فرآیند بازیافت این ذرات از محیط، وقت گیر و پرهزینه است. لذا برای غلبه بر این مسائل، تثبیت کاتالیست بر روی یک پایه مناسب حائز اهمیت است. تاکنون از پایه‌های بسیار متنوعی مانند شیشه، کربن فعال، سیلیکا و کلی برای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شده است (۱۴-۱۲، ۳). یکی از مهم‌ترین این پایه‌ها بنتونیت می‌باشد. بنتونیت در دسته مواد متخلخل رسی قرار می‌گیرد و در حال حاضر به‌عنوان جاذب و کاتالیزور استفاده می‌شود (۱۵). در دسترس بودن تجاری، قیمت پایین، تورم خوب، سطح زیاد و تخلخل بالا عوامل مؤثر بر مصارف زیاد این دسته از مواد معدنی سیلیکاتی می‌باشد. تاکنون، در بسیاری از مطالعات از رس‌ها به‌عنوان پایه برای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شده است (۱۸-۱۶، ۱). اخیراً، در تعدادی تحقیق روش نمک مذاب برای سنتز و تهیه کامپوزیت‌های نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم/پایه مورد استفاده قرار گرفته است (۱۲، ۳، ۱). در تمامی این تحقیقات باند گپ نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در محدوده نور ماوراءبنفش بوده است. بنا بر تحقیق ما، تاکنون هیچ تحقیقی بر روی تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت بنتونیت/دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نقره با روش نمک مذاب انجام نشده است. در این پژوهش نانوکامپوزیت بنتونیت/دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نقره، سنتز و شناسایی شده و خاصیت ضد میکروبی آن بر روی دو میکروارگانیسم بررسی گردید. میکروارگانیسم‌های انتخاب شده در این تحقیق پاتوژن‌های مهم مواد غذایی می‌باشند که در صنعت و در نگهداری مواد غذایی ایجاد فساد و آلودگی می‌کنند. علاوه بر این، فعالیت فتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت‌ها برای حذف آلاینده‌ی رنگی متیل اورانژ به‌عنوان رنگ مدل نیز بررسی شد.

بسیاری از نانوذرات دارای خواص ضد میکروبی مناسبی می‌باشند که به دلیل نسبت سطح به حجم بالای آن‌ها می‌باشد. دی‌اکسید تیتانیوم از اکسیدهای فلزی است که با دارا بودن قابلیت‌های مختلفی همانند اکسیداسیون قوی، زیست‌سازگاری و ویژگی‌های مورد قبول مکانیکی و خواص ضد میکروبی، در دسته نانوذراتی قرار می‌گیرد که در گستره وسیعی از علوم کاربرد فراوانی یافته است (۳-۱). دی‌اکسید تیتانیوم یک کاتالیست نوری است که به‌طور گسترده‌ای برای تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود. اساساً فتوکاتالیست‌ها موادی هستند که باعث نابودی آلاینده‌های موجود در آب و فاضلاب و در نتیجه تبدیل آن‌ها به مواد بی‌خطر نظیر آب و دی‌اکسید کربن می‌شوند (۵-۳). از واکنش فتوشیمیایی دی‌اکسید تیتانیوم می‌توان برای غیر فعال‌سازی میکروارگانیسم‌ها استفاده نمود. مهم‌ترین میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا، مولد سم و یا عامل فساد عبارتند از باکتری گرم منفی/شرشیا کلی و باکتری گرم مثبت/استافیلوکوس اورئوس/شرشیا کلی از پاتوژن‌های مهم صنایع غذایی بوده و به‌خصوص در سلامت آب شرب با اهمیت است. آلوده بودن آب آشامیدنی به این باکتری دلیل بر آلوده شدن آب توسط فاضلاب می‌باشد و به دلیل مهم بودن سلامت آب نابودی این باکتری از اهمیت خاصی برخوردار است. باکتری/استافیلوکوس اورئوس نیز از پاتوژن‌های مهم می‌باشد که در بهداشت مواد غذایی به ویژه فرآورده‌های لبنی حائز اهمیت می‌باشد.

مهم‌ترین مشکل نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان فوتوکاتالیست، داشتن شکاف انرژی بالا و در حدود ۳/۲ الکترون ولت می‌باشد (۵). به همین دلیل فقط در گستره‌ی طیف فرابنفش، قادر به جذب حدود چهار درصد انرژی نور خورشید است. راه کارهای متفاوتی برای غلبه بر این مشکل وجود دارد، از جمله می‌توان به دوپ نمودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با یون‌های فلزی مانند آهن، کروم، مس و روی و غیرفلزات مانند نیتروژن و کربن اشاره کرد (۸، ۷). در میان این عناصر، نقره دارای برخی خاصیت ضد باکتریایی بسیار قوی

مواد و روش‌ها

بنتونیت فعال از کارخانه گوهر خاک خاور (ایران، میانه) خریداری شد. مولر هینتون برات، نوترینت آگار، متیل اورانژ، نیترات نقره و پودر دی‌اکسید تیتانیوم از کمپانی مرک تهیه شد. باکتری/شرشیاکلی (PTCC 1270) و استافیلوکوکوس (PTCC 1112) از سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران تأمین شد.

برای تهیه کامپوزیت بنتونیت /دی‌اکسید تیتانیوم، پودر دی‌اکسید تیتانیوم و بنتونیت با نسبت وزنی ۳:۱ در یک بوته‌ی چینی ریخته و پس از ساییدن، نمونه در کوره در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. پس از ۶۰ دقیقه، نمونه از کوره خارج شده و پس از سرد شدن، توسط آب و اولتراسوند شسته شده و بعد از فیلتراسیون در آون خشک شد. سنتز کامپوزیت بنتونیت /دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده با نقره با همین روش انجام شد با این تفاوت که به مخلوط پودر دی‌اکسید تیتانیوم و بنتونیت اولیه قبل از حرارت دهی، نیترات نقره با درصد وزنی ۳، ۵ و ۱۰ درصد وزنی نسبت به وزن پودر دی‌اکسید تیتانیوم، به مخلوط افزوده شد. سنتز نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم بدون پایه نیز با حرارت دهی پودر دی‌اکسید تیتانیوم در دمای ۷۰۰°C و به مدت ۶۰ دقیقه انجام شد.

تغییرات مورفولوژی نانوکامپوزیت‌های بنتونیت /دی‌اکسید تیتانیوم توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی (Germany LEO1430VP) مجهز به دستگاه تحلیل سنج شدت انرژی طیف پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. طیف جذب نور نانوکامپوزیت بنتونیت /دی‌اکسید تیتانیوم تهیه شده، قبل و بعد از تثبیت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر طیف جذبی (Sinco S4100, Korea) مورد ارزیابی قرار گرفت. فازشناسی و بررسی ساختار فازی نانوذرات توسط دستگاه آزمون پراش پرتو ایکس (Equinox 3000) انجام شد. الگوهای پراش پرتو ایکس بررسی شد. قطر کریستال‌های دی‌اکسید تیتانیوم با کمک معادله شرر محاسبه گردید.

برای ارزیابی خاصیت ضد میکروبی نانوکامپوزیت از روش بازدارندگی رشد استفاده شد. برای تهیه سوسپانسیون میکروبی، چند کلنی از کشت تازه و ۲۴ ساعته باکتری به محیط کشت مولر هینتون برات منتقل و کدورتی معادل با نیم مکفارلند (کدورت معادل $1/5 \times 10^8$ باکتری در هر میلی‌لیتر) تهیه گردید. پلیت‌های حاوی آگار با ۱۰۰ میکرولیتر سوسپانسیون میکروبی تلقیح شد. کامپوزیت‌ها به شکل کروی با قطر ۰/۵ سانتی‌متر بر روی سطح آگار تلقیح داده شده قرار داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در حضور نور فرابنفش نزدیک (Philips, Netherland) با توان ۴ وات و نور مرئی (Osram, Germani) با توان ۲۵۰ وات در ۳۷°C گرم‌خانه گذاری شد. در نهایت، منطقه بازدارندگی رشد و یا هاله تشکیل شده هر نمونه اندازه‌گیری شده و به‌عنوان اثر ضد میکروبی نانوکامپوزیت‌ها در نظر گرفته شد.

۰/۱ گرم از نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم /بنتونیت دوپ شده با نقره تهیه شده، توزین شده و در یک بشر ۲۵۰ ml ریخته شد، سپس به آن ۲۵۰ ml محلول متیل‌ورانژ با غلظت ۲۵ ppm اضافه کرده، و بر روی استیرر تحت نور فرابنفش و نور مرئی قرار داده، به‌منظور بررسی فعالیت فتوکاتالیزوری در بازه‌های زمانی مشخص نمونه‌برداری انجام گرفت و پس از جداسازی آن توسط دستگاه سانتریفیوژ، جذب محلول رویین توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری شد. بازدهی حذف هر آزمایش با استفاده از رابطه زیر به دست آمد:

$$\text{درصد حذف} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (۲)$$

که در این رابطه C_i (mg/L) غلظت اولیه و C_f (mg/L) غلظت نهایی متیل‌ورانژ در محلول می‌باشند.

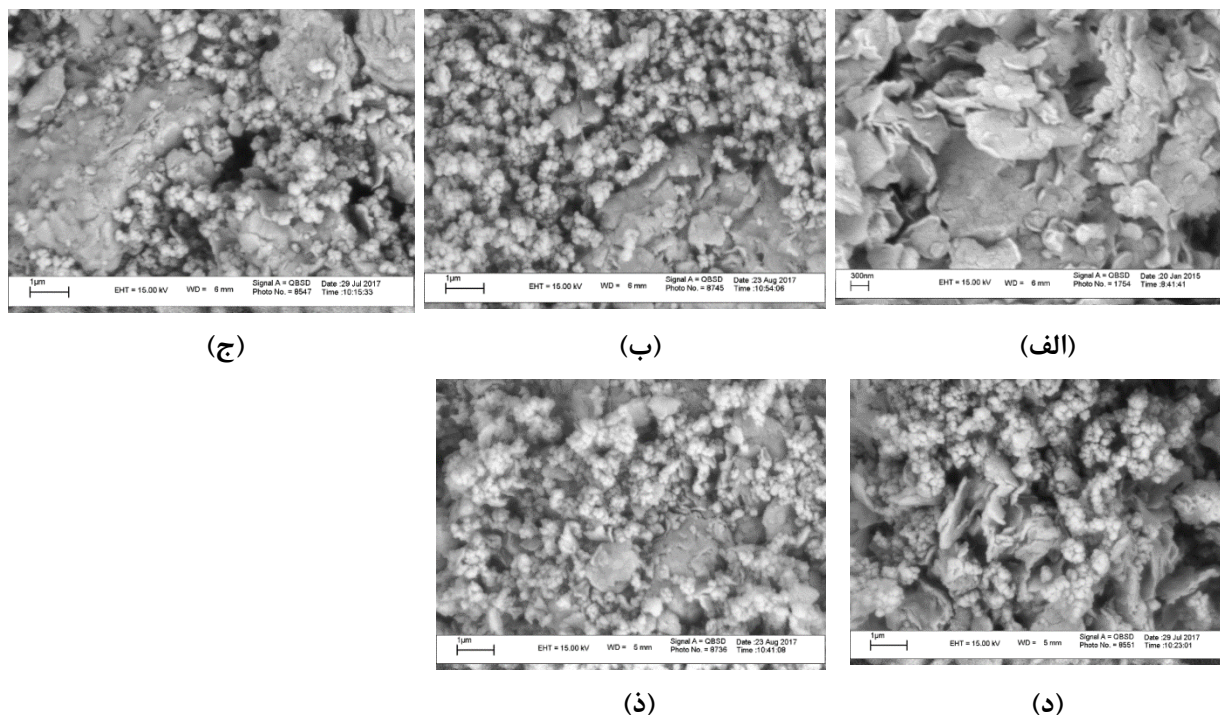
یافته‌ها

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی بنتونیت و نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم /بنتونیت را نشان می‌دهد. عکس الکترونی روبشی بنتونیت در شکل (۱. الف) ساختار لایه‌لایه‌ای معمولی با تکه‌های متعدد در ابعاد نانو از ذرات رس با مورفولوژی ورق مانند را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشاهده می‌شود، پس از قراردادن بنتونیت در پودر دی‌اکسید تیتانیوم و حرارت-

تیتانیوم و نقره را در شبکه بلوری نانوکامپوزیت‌ها تأیید می‌کند. از سوی دیگر، در نمونه‌ای که ۳ درصد وزنی نیترات نقره نسبت به وزن پودر دی‌اکسید تیتانیوم برای دوپ کردن استفاده شد نسبت وزنی نقره به تیتانیوم موجود در نانوکامپوزیت ۲ درصد بود. در نمونه ۱۰ درصد این نسبت تا ۹/۲ درصد افزایش یافت. بنابراین نتایج دوپ کردن نقره در ساختار تیتانیوم با روش نمک مذاب محقق شده است. دلیل کاهش مقدار نقره موجود در ساختار نانوکامپوزیت نسبت به مقدار اولیه را می‌توان در عدم ورود کامل یون‌های نقره به ساختار نانوذرات تیتانیوم و در نتیجه شست‌وشوی آن‌ها طی مراحل سنتز جستجو نمود.

دهی بعدی آن‌ها، ساختار اولیه‌ی بنتونیت باقی مانده و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روی سطح آن‌ها تشکیل می‌شود. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود اکثر نانوذرات شکلی کروی دارند و یک حالت توده‌ای شدن در شکل مشاهده می‌شود. علاوه‌براین، با توجه به شکل مشاهده می‌شود که بلورها به صورت منظم بر روی سطح پراکنده شده‌اند. بنابراین، دوپ کردن با نقره باعث ایجاد تغییر شکل در نانوذرات تیتانیوم نشده است.

مقدار تیتانیوم و نقره دوپ‌شده موجود در نانوکامپوزیت‌ها توسط دستگاه تحلیل سنج شدت انرژی طیف پرتوایکس بررسی شد (جدول ۱). این آنالیز حضور پیک‌های مربوط به



شکل ۱- عکس میکروسکوپ الکترونی (الف) بنتونیت، (ب) نانوکامپوزیت‌های بنتونیت/دی‌اکسید تیتانیوم اولیه و دوپ‌شده با (ج) ۳، (د) ۵ و (ذ) ۱۰ درصد نقره

Figure 1. The SEM images of (a) bentonite; (b) pure bentonite/titanium dioxide nanocomposites and doped with (c) 3, (d) 5 and (d) 10% silver

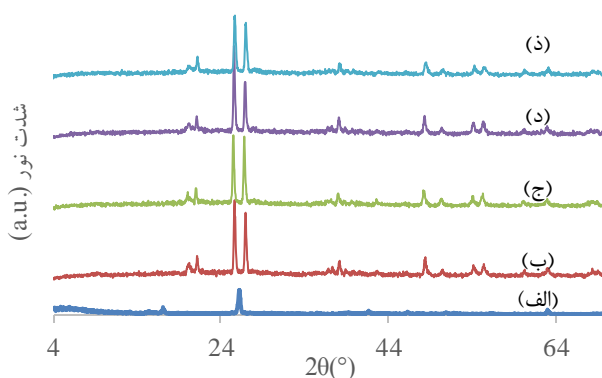
جدول ۱- نسبت وزنی نقره به تیتانیوم موجود در نانوکامپوزیت ها

Table 1. Weight ratio of silver to titanium in nanocomposites

نانوکامپوزیت	نقره /تیتانیوم (درصد وزن /وزن)
دوپ نشده	۰
دوپ شده ۳ درصد	۲
دوپ شده ۵ درصد	۳/۴
دوپ شده ۱۰ درصد	۹/۲

حال، در اکثر مطالعات علاوه بر فاز آاناتاز، فاز روتیل و بروکیت نیز مشاهده شده است (۲۰، ۱۹). فاز آاناتاز به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب مزایای بیشتری دارد. فعالیت نوری بالای فاز آاناتاز در مقایسه با فازهای دیگر ناشی از ساختار کریستالی آن است. در مورد ساختارهای نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم پیک های مربوطه هر دوی بنتونیت و دی اکسید تیتانیوم مشاهده می شود. این امر نشانگر تشکیل موفقیت آمیز نانوکامپوزیت می باشد. از سوی دیگر، در نمونه های نانوکامپوزیت دوپ شده و نشده نیز تنها فاز موجود فاز آاناتاز می باشد. در نتیجه، دوپ کردن نقره بر روی فاز نانوذرات تأثیری نداشته است.

شکل ۲ نتایج پراش اشعه ایکس بنتونیت و نانوکامپوزیت های بنتونیت /دی اکسید تیتانیوم اولیه و دوپ شده را نمایش می دهد. براساس این شکل، بنتونیت حاوی مونت موریلینیت ($2\theta = 6^\circ$ و 20°) و برخی مواد معدنی مربوط به آن همانند کوآرتز ($2\theta = 26^\circ$) می باشد. در طیف مربوط به نانوذرات دی اکسید تیتانیوم پیک های موجود در زوایای $37/9^\circ$ ، $25/34^\circ$ ، $48/1^\circ$ ، $54/8^\circ$ و $62/0^\circ$ نشان دهنده فاز آاناتاز می باشد (۱). بنابراین، تنها فاز موجود در نانوذرات سنتز شده موجود در ساختار نانوکامپوزیت ها فاز آاناتاز می باشد. این نتیجه با نتایج دو گزارش موجود که با روش نمک مذاب برای سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده شده است هم خوانی دارد (۳). با این



شکل ۲- پراش اشعه ایکس (الف) بنتونیت، (ب) نانوکامپوزیت های بنتونیت /دی اکسید تیتانیوم اولیه و دوپ شده با (ج) ۳،

(د) ۵ و (ذ) ۱۰ درصد نقره

Figure 2. XRD of (a) bentonite; (b) pure bentonite/titanium dioxide nanocomposites and doped with (c) 3, (d), 5 and (ذ) 10% silver

نانوکامپوزیت دوپ نشده ۳۸ نانومتر می باشد. با دوپ کردن نقره به میزان ۳ و ۵ درصد، این اندازه تا ۴۴ نانومتر کاهش یافته و پس از دوپ کردن نقره به میزان ۱۰ درصد اندازه کریستال ها

برای بررسی بیشتر، با کمک معادله شرر اندازه کریستالی نانوذرات محاسبه گردید (جدول ۲). همان طور که مشاهده می شود اندازه کریستالی نانوذره دی اکسید تیتانیوم در

تا ۳۴ نانومتر کاهش می‌یابد. بنابراین دوپ کردن نقره موجب کاهش اندازه نانوذرات موجود در نانوکامپوزیت می‌شود.

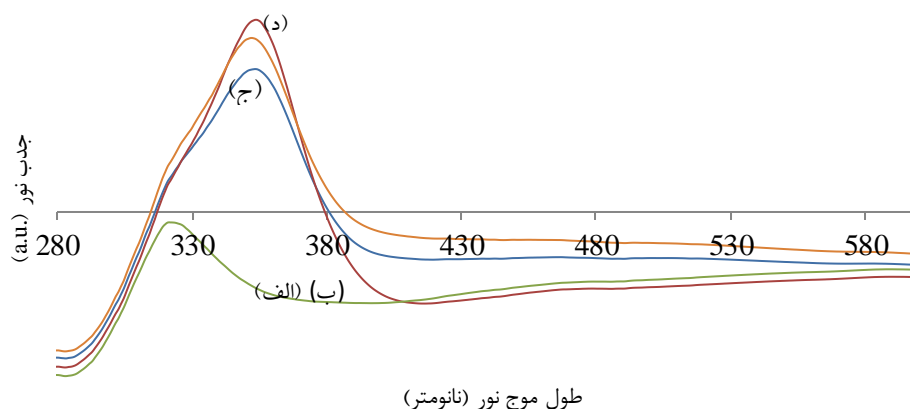
جدول ۲- اندازه کریستالی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

Table 2. Crystalline Size of Titanium Dioxide Nanoparticles

اندازه کریستالی (nm)	نانوکامپوزیت با پایه
۳۷/۸	دوپ نشده
۴۴/۳	دوپ شده ۳ درصد
۴۴/۰	دوپ شده ۵ درصد
۳۴/۶	دوپ شده ۱۰ درصد

۳۱۹ نانومتر می‌باشد. با مقایسه طیف حاصل از نانوکامپوزیت‌ها با طیف بنتونیت و نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم بدون پایه می‌توان نتیجه گرفت که پیک موجود در طول موج حدود ۳۴۶ نانومتر به نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم تشکیل شده بر روی بنتونیت و پیک دوم با بنتونیت اولیه ارتباط دارد. با رجوع دوباره به شکل ۳ مشاهده می‌شود میزان جذب نور مرئی در نانوکامپوزیت‌های بنتونیت /دی‌اکسید تیتانیوم دوپ شده بیشتر از نانوکامپوزیت‌های بنتونیت /دی‌اکسید تیتانیوم دوپ نشده است. بنابراین انتظار می‌رود فعالیت فتوکاتالیستی نمونه دوپ شده در معرض نور مرئی بیشتر از نمونه دوپ نشده باشد.

شکل ۳ طیف جذب نور بنتونیت، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانوکامپوزیت‌های بنتونیت /دی‌اکسید تیتانیوم اولیه و دوپ شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بنتونیت دارای یک پیک در طول موج حدود ۳۱۹ نانومتر می‌باشد. این پیک در تمامی نانوکامپوزیت‌ها به شکل یک شانه وجود دارد. نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم بدون پایه نیز تنها دارای یک پیک در طول موج حدود ۳۴۶ نانومتر می‌باشد. همان‌طور که شکل ۳ نمایش می‌دهد طیف جذبی نانوکامپوزیت‌های بنتونیت /دی‌اکسید تیتانیوم دارای مشابهت با طیف جذبی نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم بدون پایه و بنتونیت اولیه می‌باشد. طیف این نانوکامپوزیت‌ها دارای دو پیک در طول موج‌های حدود ۳۴۶ و



شکل ۳- طیف جذب نور (الف) بنتونیت، (ب) نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و (ج) نانوکامپوزیت‌های بنتونیت /دی‌اکسید تیتانیوم اولیه و دوپ شده با (د) ۱۰ درصد نقره

Figure 3. DRS spectra of (a) bentonite; (b) pure bentonite/titanium dioxide nanocomposites and doped with (c) 10% silver

نانوکامپوزیت‌های نانوذرات مس، روی و نقره بر روی پایه بنتونیتی و سیلیکاژل می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم دارای خاصیت آنتی باکتریال ضعیف‌تری می‌باشند (۹, ۱۲, ۱۳). این امر را می‌توان با خاصیت فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم اصلاح نمود. بدین منظور باید از تابش نور ماوراءبنفش و دوپ کردن استفاده نمود تا در محیط کشت بر اساس خاصیت فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل تولید شده و خاصیت آنتی باکتریال این نانوذرات تقویت شود. در این حالت خاصیت آنتی باکتریال نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم /بنتونیت معادل و حتی بیشتر از نانوکامپوزیت‌های دیگر ذکر شده خواهد بود.

جدول ۳ نتایج تست آنتی‌باکتریال نانوکامپوزیت‌ها را به ترتیب بر ضد دو باکتری /شرشیاکلی و /استافیلوکوکوس اورئوس نشان می‌دهد. همان‌طور که از جدول ۳ مشاهده می‌شود بنتونیت اولیه دارای خاصیت ضد میکروبی نمی‌باشد. نانوکامپوزیت بنتونیت /دی‌اکسید تیتانیوم دارای خاصیت ضد میکروبی می‌باشد. این نانوکامپوزیت در حضور نور ماوراءبنفش دارای خاصیت ضد میکروبی بیشتری در مقابل هر دو نوع باکتری نسبت به حضور نور مرئی می‌باشد. دلیل را می‌توان در شکاف انرژی بالای این نمونه‌ها جستجو کرد که در محدوده نور ماوراءبنفش قرار می‌گیرد. با مقایسه نتایج حاصل از نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم /بنتونیت با نتایج حاصل از تحقیقات قبلی انجام شده با استفاده از نانوذرات دیگر همانند

جدول ۳- بازدارندگی رشد میکروبی نانوکامپوزیت

Table 3 . Inhibition of microbial growth of nanocomposite

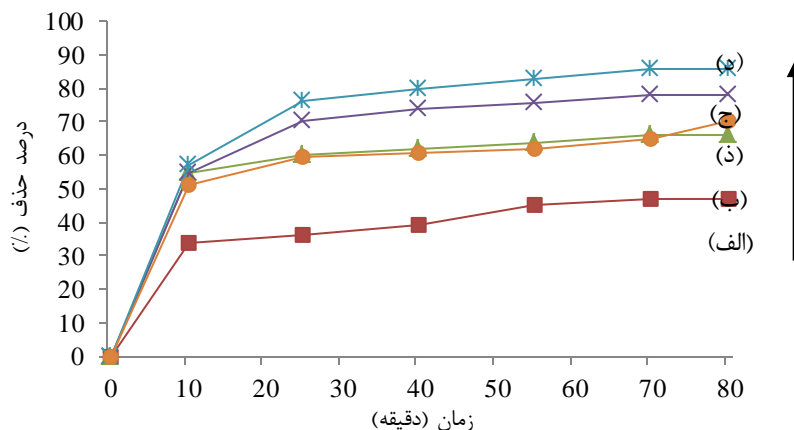
نمونه	هاله رشد (mm)			
	اشرشیاکلی		استافیلوکوکوس اورئوس	
	نور مرئی	نور ماوراءبنفش	نور مرئی	نور ماوراءبنفش
بنتونیت	۰	۰	۰	۰
نانوکامپوزیت دوپ‌نشده	۰/۶	۲/۱	۰/۵	۱/۸
نانوکامپوزیت دوپ‌شده ۳ درصد	۳/۲	۳/۴	۵/۶	۷/۵
نانوکامپوزیت دوپ‌شده ۵ درصد	۳/۱	۲/۷	۵/۸	۱۰/۵
نانوکامپوزیت دوپ‌شده ۱۰ درصد	۳/۰	۳/۵	۱۰/۳	۹/۳

فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت‌ها هم در معرض نور مرئی (شکل ۴) و هم در معرض نور ماوراءبنفش (شکل ۵) می‌شود. همچنین با توجه به درصد حذف به دست آمده برای نانوکامپوزیت‌ها مشاهده می‌شود که دوپینگ نقره به مقدار ۵ درصد وزنی بیشترین درصد حذف را داشته است. در مقادیر بیشتر از ۵ درصد فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت کاهش یافت. علاوه بر این، با توجه به شکل ۵ مشاهده می‌شود که دوپینگ نقره تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت دوپ‌شده در حضور نور مرئی هم داشته است. نانوکامپوزیت دوپ‌نشده در حضور نور مرئی فعالیت ندارد زیرا

برای بررسی میزان تأثیر دوپینگ نقره بر روی فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم /بنتونیت در شکل ۴ میزان درصد حذف نمونه‌های دوپ‌شده با نمونه‌ی دوپ‌نشده در حضور نور فرابنفش و در شکل ۵ در حضور نور مرئی مقایسه شده است. غلظت رنگ متیل اورانژ مورد استفاده در این آزمایش ۱۵ ppm و مقدار کاتالیست ۰/۵ گرم بر لیتر بود. در ۱۰ دقیقه ابتدایی واکنش برای محاسبه مقدار جذب، محلول در تاریکی قرار داده شد و پس از آن در معرض نور قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان دادند که دوپینگ نقره بر روی نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم /بنتونیت سبب افزایش فعالیت

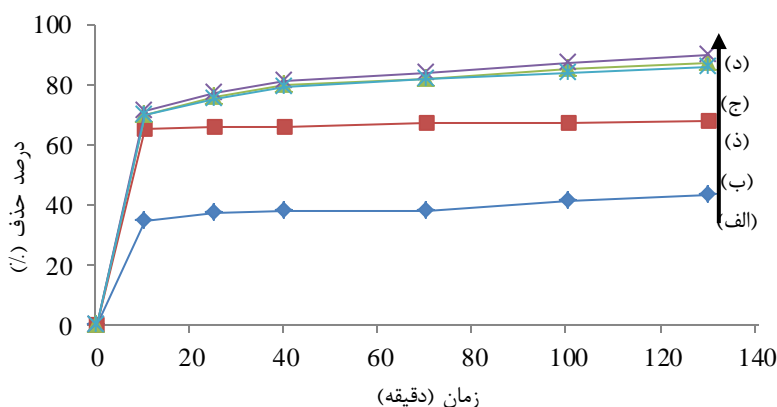
فرمی آن بدون تغییر می ماند.

دی اکسید تیتانیوم تحت نور مرئی برانگیخته نمی شود و تراز



شکل ۴- فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (الف)، نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم / بنتونیت اولیه (ب) و دوپ شده با (ج) ۳، (د) ۵، (ذ) ۱۰ درصد نقره در حضور نور فرابنفش.

Figure 4. photocatalytic activity of (a) bentonite; (b) pure bentonite/titanium dioxide nanocomposites and doped with (c) 10% silver under UV irradiation.



شکل ۵- فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (الف)، نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم / بنتونیت اولیه (ب) و دوپ شده با (ج) ۳، (د) ۵، (ذ) ۱۰ درصد نقره در حضور نور مرئی.

Figure 5. photocatalytic activity of (a) bentonite; (b) pure bentonite/titanium dioxide nanocomposites and doped with (c) 10% silver under visible irradiation.

بحث و نتیجه گیری

دارای انرژی بیشتر از انرژی باند گپ خودش، مورد تابش قرار گیرد جداسازی الکترون اتفاق می افتد. با جدا شدن الکترون از باند ظرفیت حفره ای در آن ایجاد می شود. فوتوکاتالیست با این کار در واقع یک واکنش اکسیداسیون و احیاء را انجام می دهند. در باند ظرفیت با کاهش الکترون و افزایش بار مثبت، رادیکال هیدروکسیل تولید می شود و در باند هدایت هم بار الکتریکی

در این پژوهش نانوکامپوزیت بنتونیت / دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با نقره سنتز و شناسایی شد. خاصیت ضد میکروبی این نانوکامپوزیت بر روی دو میکروارگانیسم یعنی *اشرشیا کلی* و *استافیلوکوکوس اورئوس* و خاصیت فتوکاتالیستی آن بر روی تخریب آلاینده رنگی متیل اورانژ بررسی گردید. وقتی یک ماده نیمه هادی با نور

میکروبی دارند. همان‌طور که پیشتر ذکر شد فعالیت ضد باکتریایی نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم/بنتونیت در اثر افزودن نقره به شدت افزایش می‌یابد. دلیل این امر را می‌توان به رهش یون‌های نقره از نانوکامپوزیت‌ها و افزایش تولید رادیکال‌های آزاد و اکسیژن فعال در اثر افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در اثر کاهش شکاف انرژی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم موجود در نانوکامپوزیت‌ها ارتباط داد.

یافته‌های فعالیت فتوکاتالیستی نشان دادند که دوپینگ نقره به مقدار ۵ درصد وزنی بیشترین درصد حذف متیل اورانژ را داشته است. علت این است که نقره نقش تله برای به دام انداختن الکترون را دارد و جداسازی جفت الکترون-حفره در دی‌اکسید تیتانیوم را افزایش می‌دهد. در مقادیر بیشتر از ۵ درصد فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت کاهش یافت. با افزایش مقدار نقره دوپ شده، نقره از عامل تله برای الکترون به عامل باز ترکیبی الکترون - حفره تبدیل می‌شود. زیرا با افزایش تعداد مولکول‌های دوپ شده داخل یک ذره میانگین فاصله بین مکان‌های تله کاهش می‌یابد و این عامل سبب افزایش باز ترکیبی الکترون - حفره می‌شود و در نهایت فعالیت فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد (۲۳، ۲۴).

با توجه به شکل ۵ مشاهده می‌شود که فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت دوپ شده در حضور نور مرئی هم بهبود یافته است. نانوکامپوزیت دوپ نشده در حضور نور مرئی فعالیت ندارد زیرا دی‌اکسید تیتانیوم تحت نور مرئی برانگیخته نمی‌شود و تراز فرمی آن بدون تغییر می‌ماند. وقتی که یون نقره وارد شبکه دی‌اکسید تیتانیوم می‌شود مکان‌هایی از شبکه Ti^{4+} را اشغال می‌کند. این‌گونه سطوح ناخالصی بین باند هدایت و باند ظرفیت دی‌اکسید تیتانیوم ظاهر می‌شود. بنابراین، این کاهش باند گپ انرژی باعث می‌شود که ناحیه جذب از منطقه ماوراءبنفش به منطقه نور مرئی انتقال یابد (۲۵، ۲۶). با مقایسه نتایج به دست آمده در این تحقیق با نتایج تحقیقات انجام شده پیشین این نکته دریافت می‌شود که دوپینگ فلزات مختلف اعم از نقره، مس، آهن و روی اثراتی مانند: کاهش اندازه کریستالی کاتالیست، افزایش سطح ویژه کاتالیست و کاهش باند گپ

منفی تولید شده و اکسیژن مولکولی را احیاء و به سوپر اکسید تبدیل می‌نماید. رادیکال هیدروکسیل به‌عنوان یک عامل اکسیدکننده اصلی و قوی در تجزیه آلاینده‌های آلی و تبدیل آن‌ها به CO_2 و آب نقش ایفاء می‌نماید (۲۱، ۲۲). تمامی کامپوزیت‌های تهیه شده بر روی باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* خاصیت ضد میکروبی قوی تری نسبت به *شرشیاکلی* داشتند. پس از دوپ کردن یون‌های نقره در ساختار نانوکامپوزیت‌ها خاصیت ضد میکروبی آن‌ها افزایش می‌یابد. بنابراین، با توجه به نتایج حاصله، باکتری گرم منفی *شرشیاکلی* دارای مقاومت بیشتری نسبت به باکتری گرم مثبت *استافیلوکوکوس اورئوس* بوده است. نمونه نانوکامپوزیت دوپ شده با ۵ و ۱۰ درصد نقره دارای بازدارندگی رشد تقریباً مشابهی علیه باکتری‌ها بوده است. اثر ضد میکروبی نانوذرات به‌طور کلی در دو بخش قابل بررسی است: تأثیر روی دیواره سلولی و بخش خارجی سلول باکتری و ورود به سلول و تأثیر روی بخش‌های درونی مختلف سلول باکتری. در قسمت اول نانوذرات به علت بار الکترونی مثبت جذب بار منفی سطح خارجی سلول باکتری می‌شوند. این اتصال هم سبب بر هم زدن تعادل الکترولیتی باکتری و هم می‌تواند روی چرخه تنفسی سلول‌های باکتری تأثیرگذار باشد. نانوذره نقره توانایی برهم زدن ساختار اول و دوم دیواره سلولی و تأثیرگذاری روی باندهای هیدروژنی و ساختار آلفا هلیکس را دارد. نانوذرات به علت توانایی اتصال به گروه‌های سولفیدریل، کربوکسیل و فسفات بر روی آنزیم‌ها و پروتئین‌های چرخه تنفسی تأثیر دارد و سبب تغییر کانفورماسیون آن‌ها شده و به دنبال آن‌ها این چرخه ناکارآمد می‌شود. در قسمت دوم اثرگذاری نانوذرات روی پروتئین‌ها و آنزیم‌هایی که نقش اساسی در رشد سلول دارند. DNA باکتری‌ها به علت وجود گروه فسفات به نانوذرات متصل گشته و در نتیجه آن را از حالت انعطاف به حالت سخت تبدیل و چرخش و حرکت DNA دچار اشکال شده و در نتیجه عملکردهایی مانند همانندسازی و رونویسی تحت تأثیر واقع می‌گردد. نانوذرات همچنین در داخل سلول سبب ایجاد رادیکال‌های آزاد و اکسیژن فعال می‌کنند که این مواد اثر ضد

6. Mogyrosi, K., Dekany, I. and Fendler, J.H., 2003. Preparation and characterization of clay mineral intercalated titanium dioxide nanoparticles. *Langmuir*, vol. 19(7), pp. 2938-2946.
7. Zaleska, A., 2008. Doped-TiO₂: a review. *Recent Patents on Engineering*, vol. 2(3), pp. 157-164.
8. Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S. and Moon, I.S., 2008. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process. *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 25(1), pp. 64-72.
9. Payami, R., Ghorbanpour, M., Jadid, A.P., 2016. Antibacterial silver-doped bioactive silica gel production using molten salt method. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 6(3), pp. 215-221.
10. Wang, X., Hou, X., Luan, W., Li, D., Yao, K (2012). The antibacterial and hydrophilic properties of silver-doped TiO₂ thin films using sol-gel method. *Applied Surface Science*, vol 258, pp. 8241-8246.
11. Ghorbanpour, M., Mazloumi, M. and Nouri, A., 2017. Silver-Doped Nanoclay with Antibacterial Activity. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, vol 50(2), pp.124-131.
12. Ghorbanpour, M., Moghimi, M., Lotfiman, S., 2017. Silica-Supported Copper Oxide Nanoleaf with Antimicrobial Activity Against Escherichia Col. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, vol. 2(2), pp. 112-117.
13. Garshasbi, N., Ghorbanpour, M., Nouri, A., and Lotfiman, S. 2017. Preparation of Zinc Oxide-Nanoclay Hybrids by Alkaline Ion Exchange

انرژی آن را سبب می‌شود. از همین رو دوپینگ این ناخالصی‌ها بر روی دی‌اکسید تیتانیوم نقش مهمی را در افزایش تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی مانند رنگ‌ها هم در حضور نور فرابنفش و هم در حضور نور مرئی دارد. همچنین مقدار ماده‌ی دوپ شده مقداری بهینه را می‌طلبد و افزایش آن بیشتر از حد بهینه نتیجه‌ای منفی بر فعالیت فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم خواهد داشت (۳۰-۲۶).

تعارض منافع

نویسندگان هیچ گونه تعارض منافی برای اعلام ندارند.

Reference

1. Ghorbanpour, M., Lotfiman, S., 2016. Solid-state immobilisation of titanium dioxide nanoparticles onto nanoclay. *Micro & Nano Letters*, vol. 11, pp. 684-687.
2. Daghrrir, R., Drogui, P., Robert, D., 2013. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52(10), pp. 3581-3599.
3. Ghorbanpour, M., Yousofi, M., Lotfiman, S., 2017b. Photocatalytic Decolorization of Methyl Orange by Silica-Supported TiO₂ Composites. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, vol. 50(1), pp. 43-50.
4. Madadi, M., Ghorbanpour, M., and Feizi, A., 2019. Preparation and characterization of solar light-induced rutile Cu-doped TiO₂ photocatalyst by solid-state molten salt method. *Desalination and Water Treatment*, vol. 145, pp. 257-261.
5. Wang, Y., Yang, H. and Xue, X., 2014. Synergistic antibacterial activity of TiO₂ co-doped with zinc and yttrium. *Vacuum*, vol. 10, pp. 28-32.

20. Chen, Y., Wang, K., Lou, L., 2004. Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 16(1), pp. 281-287.
21. K. Insoo et al., 2006. Method for Synthesizing Nano-Sized Titanium Dioxide Particles. *Euro. Sci.*
22. López-Muñoz M-J, G.R., Aguado J, Marugán J., 2005. Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts. *Catalysis Today*, vol. 101, pp. 307-321.
23. Cheng Chen, C., Wang, Z., Ruan, S., Zou, B., Zhao, M., Wu, F., 2008. Photocatalytic degradation of C.I. Acid Orange 52 in the presence of Zn-doped TiO₂ prepared by a stearic acid gel method. *Dyes and Pigments*, vol. 77, pp. 204-209.
24. Zhang, X., Zhou, G., Zhang, H., Wu, C., Song, H., 2011. Characterization and activity of visible light-driven TiO₂ photocatalysts co-doped with nitrogen and lanthanum. *Transition Met Chem*, vol. 36, pp. 217-222.
25. Ping Ji, P. L., Kong, X. Z., Wang, J. G., Zhu, X. L., 2012. Characterization and photocatalytic properties of silver and silver chloride doped TiO₂ hollow nanoparticles. *Chinese Chemical Letters*, vol. 23, pp. 1399-1402.
26. Mesgari, Z., Gharagozlou, M., Khosravi, A., Gharanjig, K., 2012. Spectrophotometric studies of visible light induced photocatalytic degradation of methyl orange using phthalocyanine-modified Fe-doped TiO₂ nanocrystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Method. Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 34(4), pp. 1055-1063.
14. Ghorbanpour, M., Hakimi, B., and Feizi, A. 2018. A Comparative Study of Photocatalytic Activity of ZnO/activated Carbon Nanocomposites Prepared by Solid-state and Conventional Precipitation Methods. *Journal of Nanostructures*, vol. 8(3), pp. 259-265.
15. Ghorbanpour, M. 2018. Soybean Oil Bleaching by Adsorption onto Bentonite/Iron Oxide Nanocomposites. *Journal of Physical Science*, vol 29(2), pp. 113-119.
16. Devi, R.R., Gogoi, K., Konwar, B.K., Maji, T.K., 2013. Synergistic effect of nanoTiO₂ and nanoclay on mechanical, flame retardancy, UV stability, and antibacterial properties of wood polymer composites. *Polymer bulletin*, vol. 70(4), pp. 1397-1413.
17. Rossetto, E., Petkowicz, D.I., dos Santos, J.H., Pergher, S.B. and Penha, F.G., 2010. Bentonites impregnated with TiO₂ for photodegradation of methylene blue. *Applied Clay Science*, vol. 48(4), pp. 602-606.
18. Sun, Z., Chen, Y., Ke, Q., Yang, Y., Yuan, J., 2002. Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 149(1), pp. 169-174.
19. Reddy, M.V., Jose, R., Teng, T.H., Chowdari, B.V.R., Ramakrishna., 2010. Preparation and electrochemical studies of electrospun TiO₂ nanofibers and molten salt method nanoparticles. *Electrochimica Acta*, vol. 55(9), pp.3109-3117.

- Guo., 2014. The Effects of Doping Copper and Mesoporous Structure on Photocatalytic Properties of TiO₂, Journal of Nanomaterials. doi.org/10.1155/2014/178152.
30. Thanh Binh Nguyen, Moon-Jin Hwang, Kwang-Sun Ryu., 2012. Synthesis and High Photocatalytic Activity of Zn-doped TiO₂ Nanoparticles by Sol-gel and Ammonia Evaporation Method , Bull. Korean Chem. Soc, vol. 33, pp. 243-247.
- Biomolecular Spectroscopy, vol. 92, pp. 148-153.
27. Xi-jia YANG, Shu WANG, Hai-ming SUN, Xiao-bing WANG, Jian-she LIAN., 2015. Preparation and photocatalytic performance of Cu-doped TiO₂ nanoparticles, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, vol. 25, pp. 504-509.
28. Girginov, C., Stefchev, P., Vitanov, P., Dikov, H., 2012. Silver Doped TiO₂ Photocatalyst for Methyl Orange Degradation. Engineering Science and Technology Review, vol. 5(4), pp. 14-17.
29. Yang Wang, Wubiao Duan, Bo Liu, Xidong Chen, Feihua Yang, Jianping