

## ساخت نانوذره‌های CuO در بستر موردنیت و بررسی ویژگی ضدباکتری آن

سمیرا کریمی<sup>۱</sup>، افشین پوراحمد<sup>۲\*</sup> و لیلا اسدپور<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، ایران

۲- دانشیار شیمی معدنی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، ایران

۳- استادیار میکروبیولوژی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۶، بازنگری: اردیبهشت ۱۳۹۷، پذیرش: تیر ۱۳۹۷

**چکیده:** بررسی‌های اخیر نشان داده که مس و ترکیب‌های مس، عامل‌های ضد باکتری مؤثری هستند. برخلاف نقره، مس یک عنصر ضروری برای سلامتی انسان است، اگرچه مقدار بیش از حد آن، تأثیر نامطلوبی دارد. در این پژوهش، نانوذره‌های کروی CuO در بستر موردنیت با اندازه بلورهای بزرگ به روش واکنش حالت جامد تهیه شد. نمونه‌ها با پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و هم‌دما جذب-واجذب نیتروژن (BET) مورد شناسایی قرار گرفتند. نتایج XRD، هر دو ترکیب را در نانوجندسازه نشان داد. در طیف‌های FTIR، همه نوارهای جذبی نمونه نانوجندسازه جابه‌جایی‌هایی را نسبت به بستر نشان داد که نشان‌دهنده مشارکت نانوذره‌های CuO در بستر است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان دادند که بیش‌ترین قطر برای نانوذره‌های کروی CuO، ۲۲ نانومتر بود. در بررسی ویژگی ضدباکتری نمونه تهیه‌شده، قطر هاله‌ها با نانوجندسازه موردنیت CuO- برای باکتری‌های گرم منفی اشرشیاکلی و گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس، ۱۴ میلی‌متر بودند.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذره‌های مس (II) اکسید، ژئولیت موردنیت، نانوجندسازه، واکنش حالت جامد، فعالیت ضدباکتری

### مقدمه

نانوذره‌های فلز اکسیدی در کاربردهای متفاوت این مواد ضروری و مهم است. روش واکنش حالت جامد می‌تواند روشی مناسب در این زمینه باشد که بدون استفاده از حلال‌های متفاوت نانوذره‌هایی با کیفیت مناسب تهیه می‌شوند [۳]. ریخت‌شناسی سطح، اندازه، شکل و ساختار بلوری نانومواد بر ویژگی شیمیایی، نوری، الکتریکی و حتی زیستی آن‌ها تأثیرگذار است. به تازگی مانند

در سال‌های اخیر علاقه روزافزون به نانومواد به دلیل ویژگی منحصر به فرد و طیف گسترده‌ای از کاربردهای آن‌هاست [۱]. نانوذره‌های فلز اکسیدی برای انواع زیادی از کاربردها از جمله: کاتالیست‌ها، حسگرها، مواد الکترونیک نوری<sup>۱</sup> و بازسازی محیط‌زیست مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. تهیه کنترل شده

موردنیت یکی از زئولیت‌های با سیلیکای بالاست که دو کانال منفذ دارد؛ یعنی  $7.0 \times 6.7 \text{ \AA}$  که موازی محور c و  $5.7 \times 2.6 \text{ \AA}$  که موازی محور b است [۹]. موردنیت یک زئولیت مهم با کاربرد صنعتی است که به عنوان کاتالیست برای تبدیل هیدروکربن‌ها به کار می‌رود. اهمیت زیاد صنعتی زئولیت موردنیت به دلیل پایداری گرمایی بالا و قدرت اسیدی آن است که به عنوان کاتالیست اسید جامد در پالایشگاه‌ها و در فرایندهای کاتالیستی پتروشیمی استفاده می‌شود. به تازگی کاربردهایی از آن مانند میزبان‌های مواد نیم‌رسانا، حسگرهای شیمیایی و مواد نوری غیرخطی<sup>۵</sup> مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. تعدادی از پژوهشگران، مس (II) اکسید را با روش‌هایی مانند تبادل یونی، مخلوط کردن مکانیکی CuO و زئولیت موردنیت تهیه و فعالیت‌های کاتالیستی آن‌ها را بررسی کردند [۱۲ و ۱۱]. اگرچه تعداد کمی از پژوهشگران در مورد روش تهیه و ویژگی‌های موردنیت با اندازه بلورهای بزرگ پژوهش‌هایی انجام داده‌اند [۹] اما گزارشی از کاربرد این نوع موردنیت به‌عنوان بستر برای تهیه نانوساختارها در مراجع علمی وجود ندارد. با تغییراتی که در روش تهیه زئولیت ایجاد می‌شود، تشکیل زئولیت موردنیت با اندازه بلورهای بزرگ‌تر می‌تواند بر کارایی زئولیت موردنیت در کاربردهای متفاوت این ترکیب تأثیرگذار باشد. بنابراین، در این پژوهش تهیه موردنیت با اندازه بلورهای بزرگ انجام شد و سپس، به‌عنوان بستر موردبررسی قرار گرفت. از بستر تهیه‌شده برای مشارکت CuO استفاده و در نهایت آزمون‌های ضد باکتری با نانوچندسازه [۱۳] تهیه‌شده برای باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی انجام شد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی مورد استفاده

سدیم آلومینات، سیلیکاژل، سدیم هیدروکسید، مس (II) استات، باریم کلرید، سولفوریک اسید و آگار ساخت شرکت مرک و دیسک‌های آنتی‌بیوتیکی استاندارد برای تهیه ترکیب‌ها و بررسی ویژگی ضد باکتری آن‌ها به‌کار گرفته شد.

سایر نانوذره‌های CuO به دلیل کاربردهای اساسی و گسترده خود در زمینه‌های متفاوت علمی به‌طور ویژه در مهندسی و داروسازی اهمیت قابل توجهی یافته است [۴ و ۵]. مس (II) اکسید یک نیم رسانای نوع p با شکاف انرژی حدود  $1.2 \text{ eV}$  است که آن را به‌عنوان یک ماده صنعتی مهم برای انواع کاربردهای عملی مانند: کاتالیست‌ها، باتری‌ها، چندسازه‌های ضدباکتری، حسگرهای گاز، دستگاه‌های گسیل میدانی<sup>۱</sup>، ذخیره‌سازی مغناطیسی، تبدیل انرژی خورشیدی و غیره معرفی می‌کند [۶]. طیف گسترده‌ای از ریزاندامگان‌ها<sup>۲</sup> در تعادل با محیط زندگی انسان‌ها هستند اما رشد سریع و کنترل نشده آن‌ها می‌تواند منجر به بروز مشکل‌هایی جدی شود. در پژوهش‌های انجام‌شده، برخی از اکسیدهای سرامیکی و بسیاری از نانوذره‌های اکسیدی، مانند نانوذره‌های مس، روی و نقره فعالیت ضد میکروبی قابل توجهی از خود نشان داده‌اند [۷]. ویژگی ضد میکروبی نانوذره‌ها، توجه پژوهشگران و صاحبان صنایع را به خود جلب کرده است که از این مواد به عنوان جایگزین گندزدهای آلی مانند ترکیب‌های چهارتایی آمونیم و ترکیب‌های کلرینه برای کنترل باکتری‌های مضر در محیط‌هایی چون بیمارستان‌ها استفاده شود. یون‌های مس، نقره و روی از جمله موادی هستند که به‌طور سنتی از دیرباز ویژگی ضد میکروبی آن‌ها شناخته‌شده و مورد تأیید است. بیشتر وسایل بیمارستانی قدیمی هم از جنس برنج (آلیاژ مس و روی) بوده است. در راستای تولید پوشاک ضدباکتری، پارچه‌های جدیدی اختراع شده‌اند که روکشی از جنس مس دارند که از رشد باکتری‌ها جلوگیری می‌کند. همانند تأثیر نقره بر باکتری‌ها، یون‌های مس نیز به سمت دیواره‌های سلولی باکتری هجوم برده و آن را تخریب می‌کنند. استفاده از نانوذره‌های مس با نسبت سطح به حجم بسیار بالا باعث افزایش چشمگیر ویژگی ضد باکتری این ماده می‌شود [۸]. چالش برانگیزترین مرحله در تهیه نانوذره‌های CuO، این است که متوسط اندازه ذره‌ها با خود انباشته شدن<sup>۳</sup> آن‌ها افزایش می‌یابد که البته می‌توان به کمک عوامل دربندی<sup>۴</sup> مانند زئولیت‌ها، سپارها و غیره از آن جلوگیری کرد.

1. Field emission devices 2. Microorganism 3. Self-agglomeration 4. Capping agents 5. Nonlinear optical materials

## دستگاه‌ها

موردنیت تهیه شده به همراه ۰/۰۳۱۹۴ گرم مس (II) استات درون یک هاون تمیز و خشک ریخته و ساییده شد. پس از آن پودری یکدست و همگن به دست آمد. سپس، نمونه به دست آمده به مقداری مساوی در دو بوته چینی تمیز و خشک تقسیم و ریخته شد. در ادامه، یک بوته چینی به مدت ۵ ساعت با دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد و بوته دیگر در همان مدت و با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد داخل کوره گرمادهی شد.

تعیین حساسیت میکروبی به روش انتشار از دیسک

تهیه محیط کشت آگار مولر هیتون

۳۴ گرم از پودر محیط کشت آگار مولر هیتون در یک لیتر آب مقطر حل و با گرمادهی شفاف شد. سپس، این محلول در اتوکلاو سترون<sup>۱</sup> به مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه قرار داده شد تا محیط کشت آماده شود.

تهیه استاندارد ۰/۵ مک فارلند

به منظور تهیه استاندارد ۰/۵ مک فارلند، ۰/۵ میلیلیتر باریم کلرید ۰/۱ مولار به همراه ۹۹/۵ میلیلیتر از سولفوریک اسید ۱٪ رقیق شد. سپس، در لوله آزمایش ۱۰ میلیلیتر از اسیدی را که تهیه شده بود ریخته و ۵۰ میکرولیتر از آن خارج و ۵۰ میکرولیتر از باریم کلرید به آن افزوده شد. جذب نوری محلول تهیه شده در طول موج ۶۲۵ نانومتر خوانده شد. سپس، محلول را در یک لوله خشک و تمیز ریخته و در لوله به طور کامل بسته و در دمای اتاق و در تاریکی نگهداری شد.

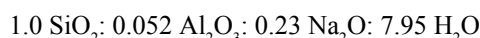
تهیه تعلیق میکروبی

ابتدا در دو لوله آزمایش، ۴ میلیلیتر از سرم کاراندام<sup>۲</sup> ریخته و سترون شد. سپس، کلونی باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس گرم مثبت و اشرشیا کلی گرم منفی جدا شده از نمونه‌های بالینی در لوله‌های جداگانه تلقیح شد تا کدورتی مشابه ۰/۵ مکفارلند داشته باشند.

برای ریخت‌شناسی بستر و نانوجندساز از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 1430VP استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با یک پراش‌سنج مدل X Pert Prompd گرفته شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی زئولیت و نانوذره‌های تهیه شده در آن، دستگاه فرسرخ تبدیل فوریه مدل Shimadzu 8900 مورداستفاده قرار گرفت. مساحت سطح ویژه با استفاده از دستگاه PHS-1020(PHSCINA) اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری اندازه نانوذره‌ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM10 که با ولتاژ ۱۰۰ کیلو ولت کار می‌کرد، انجام شد.

تهیه موردنیت با اندازه بلورهای بزرگ

نمونه موردنیت با کمی تغییرات با روش گزارش شده [۱۴] تهیه شد. استوکیومتری ژل به صورت زیر بود:



در یک ظرف تفلون، ۱/۴۷ گرم سدیم هیدروکسید و ۲/۱۸ میلی‌لیتر آب مقطر با مگنت هم‌زده شدند. پس از حل شدن، ۰/۶۸ گرم سدیم آلومینات ( $\text{NaAlO}_2$ ) کم‌کم به آن افزوده و سپس، ۴/۷۸ گرم سیلیکاژل کم‌کم افزوده شد. درب ظرف تفلون بسته و ۲ ساعت هم‌زده شد. برای کامل شدن واکنش ظرف تفلون را داخل یک اتوکلاو گذاشته و به مدت ۴ روز در دمای ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد داخل آن گرمادهی شد. رسوب سفید به دست آمده را با آب مقطر داغ ۴-۵ بار شستشو داده و برای خشک شدن در آن به مدت ۱۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و سپس، رسوب سفید خشک شده به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد در کوره الکتریکی قرار گرفت.

تهیه نانوجندساز موردنیت-CuO

برای تهیه نانوذره‌های مس (II) اکسید، ۱ گرم از زئولیت

### تلقیح تعلیق میکروبی به محیط کشت

پس از تهیه تعلیق میکروبی مطابق با کدورت استاندارد ۰٫۵ مکفارلند، یک سوپ استریل آغشته به تعلیق میکروبی شد. پس از گرفتن مایع اضافی آن با فشار دادن سوپ به دیواره داخلی لوله، سوپ مرطوب در سطح محیط مولر هیتون آگاری که پیش‌تر به دمای اتاق رسیده بود، در تمام جهات به‌طور یکنواخت کشت داده شد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### بررسی طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه

طیف‌های فرسرخ تبدیل فوریه بستر ژئولیتی و نانوجندسازه تهیه‌شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  در شکل ۱ نشان داده شده است. در شکل ۱ الف، ارتعاش‌های رایج ترکیب موردنیت مشاهده می‌شود. ارتعاش‌های کششی نامتقارن پیوندهای Si-O در  $1040\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش‌های کششی متقارن Al-O در  $785\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش‌های گونه‌های چهاروجهی  $\text{SiO}_4$  و  $\text{AlO}_4$  و یا حلقه‌های تکی چهار عضوی در  $633\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش حلقه‌های پنج عضوی در  $574\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاش‌های خمشی T-O (Si یا Al) در  $458\text{ cm}^{-1}$ ، و نوار پهن در منطقه گروه‌های هیدروکسیل بین  $3300\text{ cm}^{-1}$  تا  $3550\text{ cm}^{-1}$  ناشی از چارچوب SiO-H نتایج مشابهی در سایر کارهای پژوهشی نیز قابل مشاهده است [۱۵ و ۱۶]. طیف فرسرخ تبدیل فوریه ترکیب نانوجندسازه موردنیت-CuO در شکل ۱-ب نشان داده شده است. واسیم و همکارانش<sup>۲</sup> بررسی‌هایی بر ساختار و ویژگی فتوکاتالیستی نانوساختارهای CuO انجام دادند و نتیجه گرفتند که نوارهای مشاهده‌شده در  $432\text{ cm}^{-1}$ ،  $526\text{ cm}^{-1}$  و  $596\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فاز منوکلینیک مس (II) اکسید است [۱۷]. اما از آنجایی که در این نواحی بستر نیز پیک دارد با آن‌ها همپوشانی می‌کند. بنابراین، با مقایسه طیف ترکیب نانوجندسازه و بستر ژئولیتی مشاهده می‌شود که شدت بعضی از نوارها کاهش یا افزایش یافته است. یا جابه‌جایی‌هایی در موقعیت نوارها دیده می‌شود که می‌توان آن را به حضور نانوذره‌های مس (II) اکسید در بستر ژئولیتی نسبت داد [۱۸].

#### قرار دادن دیسک‌های آنتیبیوتیکی

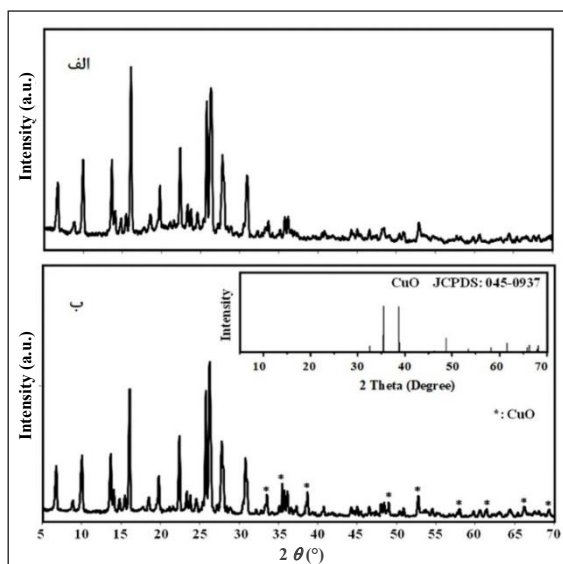
۱۵ دقیقه پیش از شروع این مرحله، دیسک‌های آنتیبیوتیک مورد استفاده از یخچال خارج شد تا دمای آن‌ها به دمای اتاق برسد. دیسک‌های آنتیبیوتیک با استفاده از پنس سترون و سرد شده، برداشته و در سطح پلیت قرار داده شدند. با پنس دیسک مختصری فشار داده شد تا به‌طور کامل با سطح محیط کشت تماس یابد. دیسک‌ها با فاصله ۲۰ میلی‌متر از لبه پلیت و ۲۰ میلی‌متر از دیسک دیگر قرار داده شد. سپس، کشت به مدت ۲۴ ساعت در گرم‌خانه  $37^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پس از ۲۴ ساعت قطر هاله عدم رشد اندازه گرفته شد.

#### تعیین اثر ضد باکتری نانوجندسازه موردنیت-CuO

۵ میلی‌گرم از نانوجندسازه موردنیت-CuO تهیه‌شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  با ۱ میلی‌لیتر سرم کارانداز سترون مخلوط و به مدت یک ساعت در دمای  $37^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد در گرم‌خانه مجهز به تکاننده<sup>۱</sup> با دور ۱۰۰ rpm قرار داده شد. سپس، با دستگاه گریزان<sup>۲</sup> در دور ۱۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه جداسازی انجام شد و با استفاده از سرم کارانداز از محلول رویی رقت‌های متوالی در مبنای ۲ تهیه و از هر رقت ۲۰ میکرولیتر به دیسک خالی افزوده شد. به این ترتیب، دیسک‌هایی با غلظت‌های متفاوت نانوجندسازه موردنیت-CuO از ۱۰۰ میکروگرم تا ۱ میکروگرم تهیه شد. پس از کشت باکتری از تعلیق ۰٫۵ مک فارلند با سوپ سترون دیسک‌ها بر کشت میکروبی گذاشته شد. سپس، پلیت‌ها در گرم‌خانه با دمای

1. Shaker 2. Centrifuge 3. Vaseem

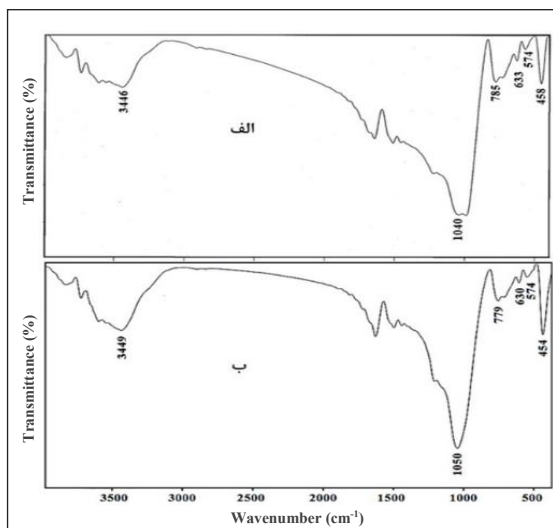
پایدار کننده‌هایی است تا از کلوخه شدن ترکیب جلوگیری شود. همچنین، بدون حضور پایدارکننده‌ها (زئولیت‌ها، مزوحفره‌ها، بسپارها، لیگاندهای آلی، حلال‌ها و غیره) امکان تشکیل نانومواد امکان‌پذیر نیست و ترکیب در ابعاد بزرگ و توده‌ای به وجود می‌آید. استفاده از بسترهای زئولیتی و مزوحفره برای تهیه نانوساختارها و کارایی آن‌ها برای جلوگیری از تجمع و انباشتگی ذره‌ها در هنگام تهیه نانومواد توسط سایر پژوهشگران هم گزارش شده است [۲۲ و ۲۳]. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه نانوچندسازه تهیه‌شده در دمای  $500^{\circ}\text{C}$ ، پیک‌های پراش ترکیب مس (II) اکسید مشاهده نشد و این الگوی پراش شباهت زیادی به الگوی پراش بستر زئولیتی داشت.



شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت (الف) موردنیت تهیه‌شده و (ب) نانوچندسازه موردنیت-CuO

#### بررسی مساحت سطح نمونه‌ها

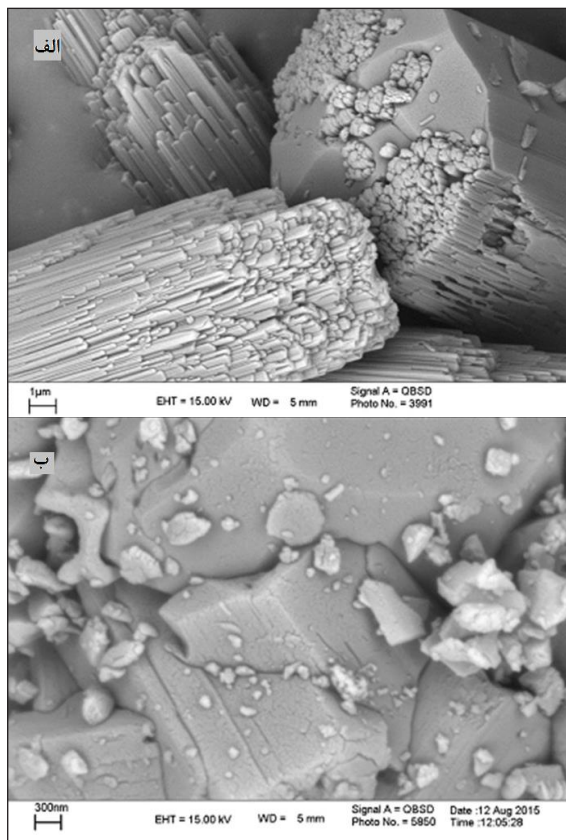
نتایج آزمون BET در شکل ۳ آورده شده است. هم‌دم جذب - واجذب نیتروژن نشان می‌دهد که نمونه‌ها از تخلخل خوبی برخوردار هستند. داده‌ها نشان می‌دهد که قرارگرفتن نانوذره‌های CuO در بستر زئولیتی سبب شده است که مساحت سطح ویژه زئولیت کاهش یابد و در ضمن اندکی از مقدار تخلخل آن کاسته شود. مساحت سطح



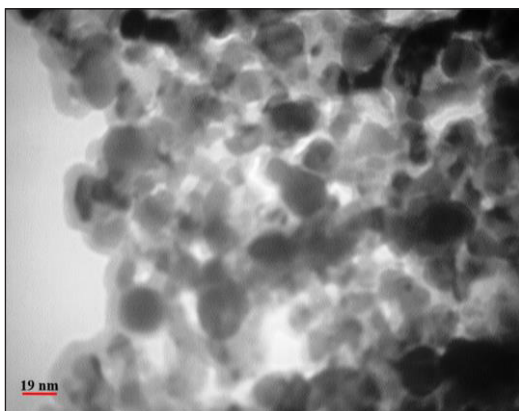
شکل ۱ طیف فرسرخ تبدیل فوریه نمونه‌های (الف) موردنیت تهیه‌شده و (ب) موردنیت-CuO

#### بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس

در شکل ۲-الف الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت موردنیت مشاهده می‌شود. این الگوی پراش با الگوی پراش این ترکیب در مراجع متفاوت مطابقت کامل دارد [۹ و ۱۴]. الگوی پراش پرتو ایکس نانوچندسازه تهیه‌شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  در شکل ۲-ب آورده شده است. در این شکل، پیک‌های پراش بستر زئولیتی به خوبی مشاهده می‌شود. به بیان دیگر، که ساختار زئولیت موردنیت حفظ شده است. همچنین، افزون بر آن پیک‌های پراش نانوذره‌های مس (II) اکسید در زوایای  $35.73^{\circ}$ ،  $32.60^{\circ}$ ،  $38.76^{\circ}$ ،  $49.05^{\circ}$ ،  $52.86^{\circ}$ ،  $58.20^{\circ}$ ،  $61.59^{\circ}$  و  $66.51^{\circ}$  و  $69.63^{\circ}$  مربوط به صفحه‌های بلوری ترکیب CuO مشاهده می‌شود. با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نانوذره‌های مس (II) اکسید تهیه‌شده با الگوی پراش نمونه استاندارد (JCPDS No.: 045-0937) می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب CuO به صورت مونوکلینیک تهیه‌شده است [۲۰ و ۱۹]. همچنین، پهن شدن پیک‌های پراش پرتو ایکس ذره‌های مس (II) اکسید تهیه‌شده دلالت بر این دارد که CuO در ابعاد نانومتری تهیه‌شده است [۲۱]. به کمک معادله شرر اندازه ذره‌های مس (II) اکسید حدود ۲۴ نانومتر محاسبه شد. به‌طورکلی برای تهیه نانومواد نیاز به



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف) زئولیت موردنیت تهیه شده و (ب) نانوجندسازه تهیه شده

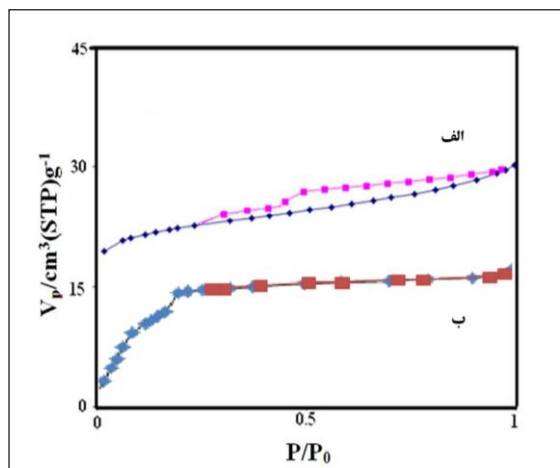


شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، نانوجندسازه موردنیت-CuO

تعیین مقدار یون مس رهائده از نانوجندسازه

طیف سنج جذب اتمی (AAS) مدل وارین ۱۱۰ برای اندازه گیری مقدار یون مس رهائده در محیط کشت به کار گرفته شد. هالو کاتد

ویژه و حجم حفره در بستر زئولیتی نسبت به نانوجندسازه تهیه شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  به ترتیب از  $358.4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  و  $0.1\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  به  $209.3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  و  $0.19\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  می یابد.



شکل ۳ هم‌دم جذب - واجذب نیتروژن (الف) برای زئولیت و (ب) نانوجندسازه

#### بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی زئولیت و ترکیب نانوجندسازه تهیه شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  در شکل ۴ آورده شده است. در شکل ۴-الف ذره‌های سوزنی شکل برای بستر زئولیتی مشاهده می شود که دارای طول تقریبی  $8\text{ }\mu\text{m}$  و ضخامت تقریبی  $80\text{ nm}$  است. در شکل ۴-ب تصویر ترکیب نانوجندسازه تهیه شده نشان داده شده است.

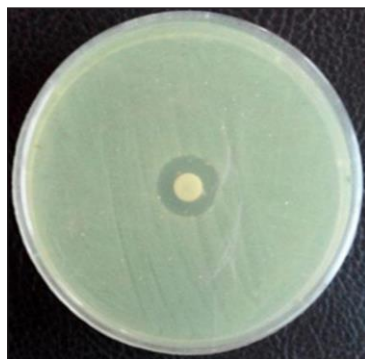
#### بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

در شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری ترکیب نانوجندسازه موردنیت-CuO تهیه شده در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود ترکیب زئولیت در ابعاد میکرومتری ساخته شده است. همچنین، نانو ذره‌های کروی شکل مس(II) اکسید در اندازه‌های نانومتری در بستر زئولیت تهیه شده‌اند.

رشد ترکیب نانوجندسازه موردنیت-CuO برای باکتری اشرشیاکلی  $25 \mu\text{g}$  و در مورد باکتری استافیلوکوکوس اورئوس  $50 \mu\text{g}$  به دست آمد. در نتیجه می توان گفت که اثر ضد میکروبی نانوجندسازه موردنیت-CuO بر باکتری اشرشیاکلی بیشتر از استافیلوکوکوس اورئوس بوده است. مقایسه قطر هاله عدم رشد ایجاد شده با برخی دیسک های استاندارد آنتی بیوتیک در جدول ۱ آورده شده است. بستر زئولیتی نانوذره های مس (II) اکسید را پایدار کرده و باعث می شود که رها سازی یون با نانوذره های مس (II) اکسید به محیط کشت به صورت کنترل شده، در مدت زمان بیشتر و با سرعت مشخصی آزاد شود و ویژگی ضد باکتری برای مدت زمان طولانی تری حفظ می شود. به این ترتیب باکتری نمی تواند با گذشت زمان در برابر نمونه مقاومت پیدا کند و در نتیجه ویژگی ضد باکتری افزایش می یابد. همچنین، تصویر نتایج آزمایش اثر ضد باکتری ترکیب تهیه شده در شکل ۶ مشاهده می شود.

جدول ۱ قطر هاله عدم رشد ایجاد شده با نانوجندسازه و مقایسه آن با برخی دیسک های استاندارد آنتی بیوتیک

عامل ضد باکتری	قطر هاله عدم رشد استافیلوکوکوس اورئوس (mm)	قطر هاله عدم رشد اشرشیاکلی (mm)
نانوجندسازه موردنیت-CuO ( $25 \mu\text{g}$ )	-	۱۴
نانوجندسازه موردنیت-CuO ( $50 \mu\text{g}$ )	۱۴	-
جنتامایسین ( $10 \mu\text{g}$ )	۳۰	۲۳
سفتو تاسیم ( $30 \mu\text{g}$ )	۰	۱۲
آموکسی سیلین ( $25 \mu\text{g}$ )	۱۸	۰
تتراسیکلین ( $30 \mu\text{g}$ )	۰	۱۴
اریترومایسین ( $15 \mu\text{g}$ )	۲۴	۲۰
آمپی سیلین ( $10 \mu\text{g}$ )	۰	۰
سلفپیم ( $30 \mu\text{g}$ )	۱۴	۰



شکل ۶ نتیجه آزمون حساسیت باکتری های اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس به نانوجندسازه موردنیت-CuO (به ترتیب با غلظت های  $25 \mu\text{g}$  و  $50 \mu\text{g}$  از نانوجندسازه)

لامپ مس و شعله استیلین/هوا برای تعیین مقدار یون مس استفاده شد. محلول های استاندارد جذب اتمی با نیتریک اسید ۱٪ رقیق شد. هر نمونه ۳ بار مورد اندازه گیری قرار گرفت. نتایج مقدار یون مس رهائده را  $0.9 \text{ ppm}$  ( $0.9 \text{ g/ml}$ ) نشان داد. همین روش، برای بررسی یون سدیم با هالو کاتد لامپ سدیم انجام گرفت. نتایج نشان داد که مقدار یون سدیم موجود در محیط کشت حدود  $3550 \text{ ppm}$  بود.

بررسی فعالیت های ضد باکتری نانوجندسازه تهیه شده

در بررسی اثر ضد میکروبی نانوجندسازه موردنیت-CuO، تهیه شده در دمای  $30^\circ \text{C}$ ، با روش انتشار از دیسک، هر دو باکتری استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیاکلی جدا شده از نمونه های بالینی به این ماده حساس بوده اند و در اطراف دیسک هاله عدم رشد باکتری مشاهده شد. مقدار قطر هاله عدم رشد برای هر دو باکتری  $14 \text{ mm}$  بود. حداقل غلظت مهار کننده

## نتیجه‌گیری

CuO به صورت منوکلینیک تهیه شده است. نتایج TEM نشان داد که ذره‌های مس (II) اکسید با اندازه‌های در مقیاس نانو در بستر زئولیت موردنیت مشارکت داده شده است. با بررسی ویژگی ضدباکتری نمونه‌های تهیه شده می‌توان اشاره کرد که نانوذره‌های CuO فعالیت ضد باکتری مناسبی دارند.

## سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو معاونت علمی ریاست جمهوری صمیمانه تشکر میکنند.

بستر زئولیتی موردنیت با اندازه بلورهای بزرگ که بررسی‌های کمی بر آن انجام شده است تهیه و شناسایی شد. نانوذره‌های مس (II) اکسید با روش واکنش حالت جامد در دمای  $300^{\circ}\text{C}$  در بستر زئولیت تهیه شد. برای شناسایی نمونه‌های تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی و روش‌های پراش پرتو ایکس، طیفسنجی فرسرخ تبدیل فوریه و هم‌دما جذب-واجذب نیتروژن استفاده شد. داده‌های XRD نانوجندسازه مشخص کرد که ساختار زئولیت در نانوجندسازه حفظ شده است. الگوی پراش نانوذره‌های مس (II) اکسید به روشنی قابل مشاهده است. ترکیب

## مراجع

- [1] Balazs, A.C.; Emrick, T.; Russell, T.P.; *Sci.* 314, 1107-1110, 2006.
- [2] Pourahmad, A.; Deljoopour, M.; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 46, 694-700, 2016.
- [3] Pourahmad, A.; *Int J Nano Dimens.* 7, 121-126, 2016.
- [4] Hsieh, C.T.; Chen, J.M.; Lin, H.H.; Shih, H.C.; *Appl. Phys. Lett.* 82, 3316-3318, 2003.
- [5] Ben-Moshe, T.; Dror, I.; *Appl. Catal. B.* 85, 207-211, 2009.
- [6] Xu, C.H.; Woo, C.H.; Shi, S.Q.; *Chem. Phys. Lett.* 399, 62-66, 2004.
- [7] He, L.; Liu, Y.; Mustapha, A.; Lin, M.; *Microbiol. Res.* 166, 207-15, 2010.
- [8] Rajabi, S.K.; Sohrabnezhad, Sh.; *Microporous Mesoporous Mater.* 242, 136-143, 2017.
- [9] Sano, T.; Wakabayashi, S.; Oumi, Y.; Uozumi, T.; *Microporous Mesoporous Mater.* 46, 67-74, 2001.
- [10] Pourahmad, A.; *Micro & Nano Letters* 7 (6), 511-514, 2012.
- [11] Lee, Ch.Y.; Ha, B.H.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 126, 203-210, 1999.
- [12] Lee, K.H.; Ha, B.H.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105, 1541-1548, 1997.
- [13] Ajayan, P. M.; Schadler, L.S.; Braun, P.V.; "Nanocomposite Science and Technology", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 1-223, 2003.
- [14] Zhang, L.; van Laak, A.N.C.; de Jongh, P.E.; de Jong, K.P.; *Microporous Mesoporous Mater.* 126, 115-124, 2009.
- [15] Mohamed, M.M.; Salama, T.M.; Othman, I.; Ellah, I.A.; *Microporous Mesoporous Mater.* 84, 84-96, 2005.
- [16] Van Geem, P.C.; Scholle, K.F.M.G.J.; Van der Velden, G.P.M.; Veeman, W.S.; *J. Phys. Chem.* 92, 1585-1589, 1988.
- [17] Vaseem, M.; Umar, A.; Hahn, Y.B.; Kim, D.H.; Lee, K.S.; Jang, J.S.; Lee, J.S.; *Catal. Commun.* 10, 11-16, 2008.



- [18] Sohrabnezhad, Sh.; Mehdipour Moghadam, M.J.; Salavatiyan, T.; Spectrochim. Acta, Part A. 125, 73-78, 2014.
- [19] Yu, J.; Hai, Y.; Jaroniec, M.; J. Colloid Interface Sci. 357, 223-228, 2011.
- [20] Zhang, J.; Bing Wang, H.; Li, Ch.; Zhai, J.; Li, Q.; Appl. Surf. Sci. 300, 51-57, 2014.
- [21] Behzadnia, A.; Montazer, M.; Mahmoudi Rad, M.; Ultrason. Sonochem. 27, 200-209, 2015.
- [22] Bhuyan, D.; Saikia, M.; Saikia, L.; Microporous Mesoporous Mater. 256, 39-48, 2018.
- [23] Hu, X.; Bai, J.; Hong, H.; Li, Ch.; Microporous Mesoporous Mater. 228, 224-230, 2016.

## Fabrication of CuO nanoparticles in large mordenite matrix and study of its antibacterial property

Samira Karim<sup>1</sup>, Afshin Pour-Ahmad<sup>2,\*</sup>, Leila Asadpour<sup>3</sup>

1. Graduate Student, Department of Basic Sciences, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran
2. Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran
3. Assistant Prof. of Microbiology, Faculty of Basic Sciences, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran

Received: May 2017, Revised: April 2018, Accepted: June 2018

**Abstract:** Recent studies show that nanoparticles of copper and copper compounds are effective antibacterial agents. Unlike silver, copper is an essential element for human health although in excess amount it has undesirable effects. In this study, the spherical structure of CuO nanoparticles was synthesized in the large mordenite matrix with solid-state reaction method. The samples were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Transmission electron microscopy, Scanning electron microscope and BET. XRD results revealed diffraction peaks for each of the two compounds in the nanocomposite. In the FT-IR spectra, all bands in nanocomposite sample show a shift with respect to that of the matrix, indicating that the CuO is incorporated in the matrix. Transmission electron microscopy images showed small spherical nanoparticles belong to CuO nanoparticles with maximum diameter 22 nm. The zone diameters of CuO-large mordenite nanocomposite were 14 mm for Gram-negative (*E. coli*) and Gram-positive (*S. aureus*) bacteria.

**Keywords:** Cupric(II) oxide nanoparticles, Large mordenite zeolite, Nanocomposite, Solid-State reaction, Antibacterial activity